



ÉNONCÉ

10.1 Dismutation de Cannizzaro

Industriellement, l'acide benzoïque est synthétisé en oxydant le toluène par le dioxygène sur oxyde de vanadium, catalyseur hétérogène.

Dans cette partie, la voie de synthèse considérée met en jeu la réaction de dismutation de Cannizzaro : le benzaldéhyde se dismute en milieu basique pour donner un ion benzoate et de l'alcool benzylique (figure 10.1).



FIG. 10.1 – Dismutation de Cannizzaro réalisée sur le benzaldéhyde.

Question 1

Pourquoi parle-t-on de réaction de dismutation ?

10.1.1 Mode opératoire

Dissoudre 10 g d'hydroxyde de potassium dans 10 mL d'eau distillée dans un erlenmeyer refroidi à l'aide d'un bain d'eau glacée.

Une fois le sel dissous, transvaser la solution dans un ballon monocol de 50 mL. Ajouter, sous hotte, 10 mL de benzaldéhyde.

Porter le milieu réactionnel au reflux en agitant vigoureusement pendant 1 h 30.

Question 2

Décrire ce que vous observez durant le chauffage.

10.1.2 Traitement du brut réactionnel

Laisser refroidir le milieu réactionnel puis y verser entre 15 et 20 mL d'eau jusqu'à obtenir une solution homogène.

Extraire la solution obtenue avec quatre portions de 30 mL de diéthyléther.

Sécher la phase organique à l'aide de sulfate de magnésium anhydre puis la filtrer.

Recueillir le filtrat dans un ballon de 250 mL préalablement taré et évaporer le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Question 3

Sur quel critère jugez-vous que la phase organique est sèche ?

Pendant l'évaporation du solvant, placer la phase aqueuse dans un erlenmeyer puis la refroidir à l'aide d'un bain d'eau glacée.

L'acidifier sous hotte jusqu'à un pH inférieur à 4 à l'aide d'acide chlorhydrique 36 %.

**Question 4**

Préciser sous quelles formes acido-basiques se trouve l'acide benzoïque en fonction du pH.

Identifier alors les produits obtenus sous forme solide et sous forme d'huile.

Essorer le solide obtenu sur Büchner. Le rincer à l'eau distillée puis le sécher à l'aide d'un morceau de papier filtre ou dans une étuve.

Mesurer la température de fusion du solide obtenu.

10.1.3 Recristallisation de l'acide benzoïque**Question 5**

Expliquer comment réaliser une recristallisation.

Recristalliser une partie de l'acide benzoïque synthétisé dans de l'eau distillée.

Mesurer la température de fusion du solide recristallisé après l'avoir séché sur une plaque poreuse ou dans une étuve à 100 °C.

Question 6

Comment pourrait-on purifier autrement le brut réactionnel ?

10.1.4 Exploitation de la manipulation**Question 7**

Calculer le rendement de la réaction en alcool benzylique et en acide benzoïque avant recristallisation.

Question 8

Décrire l'aspect physique du solide obtenu après recristallisation.

Calculer le rendement de la recristallisation.

Commenter les valeurs de température de fusion du solide avant et après recristallisation.

Question 9

En annexe sont fournis les spectres RMN ^1H des réactifs et des produits. Attribuer à chaque molécule son spectre en justifiant.

Question 10

Donner le mécanisme de la réaction sachant qu'il débute par une addition nucléophile de l'ion hydroxyde sur le benzaldéhyde suivie par un transfert d'hydrure intermoléculaire.

Question 11

Cette réaction de dismutation est-elle envisageable avec tous les aldéhydes ?