

# TP1

## SYNTHESE ORGANIQUE - REACTION DE CANNIZZARO

### But du TP

- Apprendre à utiliser du matériel et de la verrerie pour réaliser une synthèse organique
- Faire l'étude d'un mécanisme réactionnel et prévoir les quantités et les produits attendus
- Savoir analyser des spectres caractérisant les produits obtenus
- Faire de la caractérisation des produits synthétisés

*La réaction de Cannizzaro est une réaction de dismutation d'un aldéhyde dépourvu d'hydrogène sur le carbone en alpha de la fonction carbonyle, en présence d'une base forte formant un alcool et un sel d'acide carboxylique. Elle tient son nom de Stanislao Cannizzaro qui l'a découverte.*

*Le benzaldéhyde ( $C_7H_6O$ ) est utilisé dans l'industrie agro-alimentaire comme arôme (odeur d'amande amère). En présence d'une solution aqueuse basique, le benzaldéhyde est susceptible de réagir sur lui-même selon la réaction de Cannizzaro afin de former de l'alcool benzylique ( $C_7H_8O$ ) et l'ion benzoate ( $C_7H_5O_2^-$ ).*



*L'alcool benzylique (ou phénylméthanol) existe à l'état naturel dans plusieurs plantes (ylang-ylang, jasmin, styrax) et dans certains aliments. Il possède des propriétés anesthésiques, analgésiques et antiseptiques. Il est utilisé dans certains secteurs industriels comme solvant (peintures, encres, vernis), plastifiant et matière première dans l'industrie des parfums. On l'emploie également dans le développement en photographie, en tant que conservateur de produits cosmétiques et pharmaceutiques et en tant qu'additif alimentaire.*

*Le benzoate de sodium est utilisé comme conservateur et agent fongicide dans de nombreuses boissons "light" sous la codification E211. Son acide conjugué, l'acide benzoïque, possède les mêmes propriétés, et les mêmes utilisations, sous le code E210.*



L'emploi de solutions concentrées d'acide fort et de base forte nécessite le port des lunettes et de gants durant les manipulations !

### Protocole de la synthèse

- Dans un erlenmeyer de 50 ml plongé dans un bain de glace et posé sur un agitateur magnétique, dissoudre 10 g d'hydroxyde de potassium dans 10 ml d'eau. L'agitation magnétique doit être réglée de façon à éviter les projections.
- Quand la solution est homogène et à température ambiante, elle est versée dans le ballon de 50 ml placé sur l'agitateur magnétique chauffant (bain d'huile ou de silicone).
- Introduire alors 10 ml de benzaldéhyde et adapter le réfrigérant sur le ballon. Le mélange blanchâtre est porté à reflux, sous agitation vigoureuse, pendant 1h.
- Après l'arrêt du chauffage, on verse 10 à 20 ml d'eau jusqu'à obtention d'une solution homogène.
- Refroidir et extraire avec quatre portions de 30 ml d'éther diéthylique. On prendra soin de conserver la phase aqueuse. La phase organique est séchée par agitation sur sulfate de magnésium anhydre puis filtrée sur un filtre en papier.

- La solution limpide est recueillie dans le ballon de 100 ml et l'éther diéthylique est éliminé à l'évaporateur rotatif, l'huile restante constitue l'alcool benzylique.
- Pendant ce temps, la phase aqueuse, placée dans l'erlenmeyer de 100 ml, est refroidie dans un bain de glace. Celle-ci est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique concentré (ATTENTION : la réaction est exothermique). Le pH est contrôlé par l'emploi de papier indicateur. A pH = 6, un solide blanc apparaît. Laisser reposer quelques instants puis filtrer les cristaux blancs sur le verre fritté. Ces cristaux d'acide benzoïque sont rincés à l'eau puis séchés. Ils peuvent être purifiés par recristallisation dans l'eau chaude (selon le temps).
- Réaliser le spectre infrarouge (IR) des deux produits obtenus, mesurer le point de fusion de l'acide benzoïque (et si possible, l'indice de réfraction de l'alcool benzylique).

### Caractérisations

Point de fusion de l'acide benzoïque :  $T_{fus} = 122\text{ }^{\circ}\text{C}$

Indice de réfraction de l'alcool benzylique :  $n_D^{25} = 1,5384$

Bandes de vibration sur les spectres infrarouges (IR) :

| Liaison                  | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Intensité              |
|--------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| O-H alcool libre         | 3500 - 3700                       | forte, fine            |
| O-H alcool lié           | 3200 - 3400                       | forte, large           |
| O-H acide carboxylique   | 2500 - 3200                       | forte à moyenne, large |
| N-H amine                | 3100 - 3500                       | moyenne                |
| N-H amide                | 3100 - 3500                       | forte                  |
| N-H amine ou amide       | 1560 - 1640                       | forte ou moyenne       |
| C <sub>tri</sub> - H     | 3000 - 3100                       | moyenne                |
| C <sub>tét</sub> - H     | 2800 - 3000                       | forte                  |
| C = O ester              | 1700 - 1740                       | forte                  |
| C = O amide              | 1650 - 1740                       | forte                  |
| C = O aldéhyde et cétone | 1650 - 1730                       | forte                  |
| C = O acide              | 1680 - 1710                       | forte                  |

Remarque :

C<sub>tri</sub> signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

C<sub>tét</sub> signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.