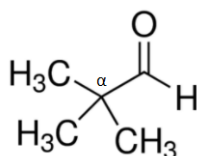


## La Réaction de Cannizzaro

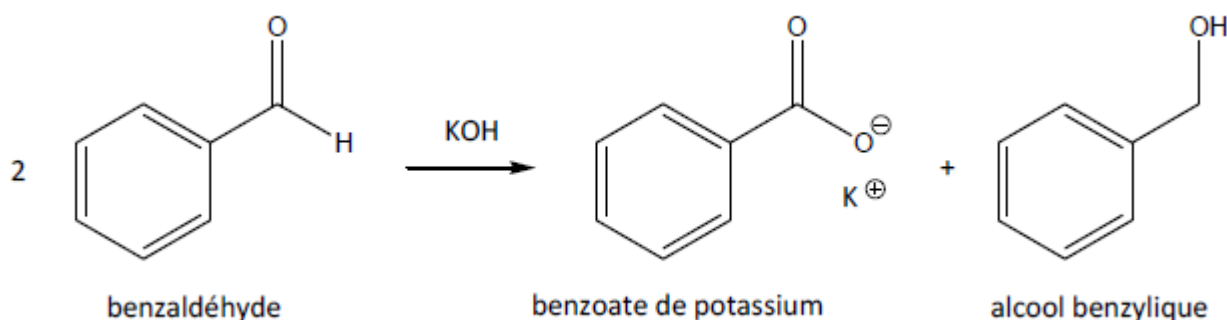
La réaction de Cannizzaro est la réaction de dismutation, en milieu très basique, des aldéhydes d'une certaine catégorie. Elle conduit à la synthèse de l'alcool et de l'acide correspondants.

Seuls les aldéhydes n'ayant pas d'hydrogène en  $\alpha$  du carbonyle peuvent réagir selon la réaction de Cannizzaro.

Exemple :

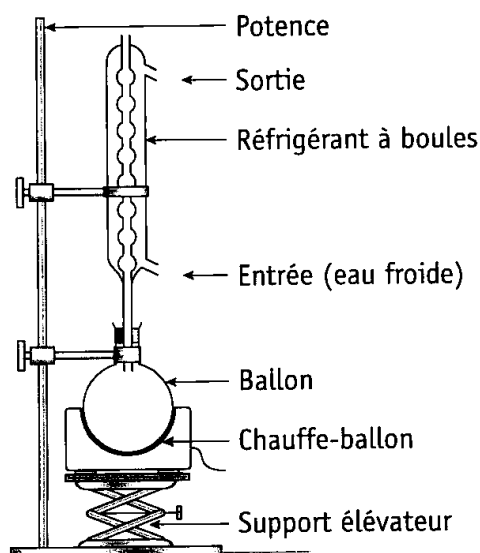


La benzaldéhyde réagit donc selon la réaction de Cannizzaro pour former l'ion benzoate et l'alcool benzylique :



Il s'agit d'une dismutation car la benzaldéhyde est soit réduite en alcool benzylique, soit oxydée en acide benzoïque.

La réaction est réalisée à l'aide d'un montage de chauffage à reflux :



Le milieu réactionnel est chauffé afin d'accélérer la réaction. En effet, en augmentant la température, on augmente la mobilité des espèces chimiques, donc les chances de rencontre entre celles-ci.

Le réfrigérant permet de condenser les espèces chimiques qui atteindraient leur température d'ébullition. On évite ainsi la perte de ces espèces chimiques à l'état gazeux.

Tableau d'avancement de la réaction :

	Avancement	2A +	B →	C +	D
Etat initial	0	$n_A$	$n_B$	0	0
Etat final	$x_{\max}$	$n_A - 2 x_{\max}$	$n_B - x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$

Le mélange réactionnel initial a été préparé en mélangeant 7,0 g d'hydroxyde de potassium, 7 mL d'eau et 8,0 g de benzaldéhyde.

On en déduit les quantités de matières de réactifs initiales :

$$n_{\text{benzaldéhyde}} = n_A = 8/106,12 = 75,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (M_{\text{benzaldéhyde}} = 106,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$n_{\text{KOH}} = n_B = 7/56,11 = 124,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (M_{\text{KOH}} = 56,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

Si la benzaldéhyde est le réactif limitant, alors :

$$n_A - 2 x_{\max} = 0$$

$$x_{\max} = n_A / 2 = 37,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Si l'hydroxyde de potassium est le réactif limitant, alors :

$$n_B - x_{\max} = 0$$

$$x_{\max} = n_B = 124,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

**La benzaldéhyde est donc le réactif limitant. Les quantités de matières d'acide benzoïque et d'alcool benzylique produites à l'état final sont donc :  $x_{\max} = 37,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$**

Les masses maximales d'acide benzoïque et d'alcool benzylique que l'on peut obtenir sont donc :

$$m_{\text{acide benzoïque}} = 37,7 \cdot 10^{-3} \times 122,12 = 4,60 \text{ g} \quad (M_{\text{acide benzoïque}} = 122,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$m_{\text{alcool benzylique}} = 37,7 \cdot 10^{-3} \times 108,14 = 4,08 \text{ g} \quad (M_{\text{alcool benzylique}} = 108,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$$

## Traitement du brut réactionnel

Après la réaction, on ajoute de l'eau distillée afin de dissoudre le benzoate de potassium formé et ainsi obtenir un brut réactionnel homogène prêt pour une extraction liquide-liquide.

A l'aide d'une ampoule à décanter, on effectue une extraction de l'alcool benzylique présent dans la phase aqueuse avec 20 ml d'éther diéthylique. En effet, L'éther diéthylique, non miscible avec l'eau solubilise l'alcool benzylique, celui-ci étant plus soluble dans l'éther diéthylique que dans l'eau.

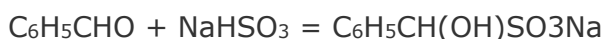
L'extraction est réalisée avec 2 x 10 mL d'éther diéthylique car le rendement d'une extraction multiple est meilleur que celui d'une extraction simple.

On obtient donc une phase organique et une phase aqueuse. Les espèces chimiques présentes dans chacune des phases sont:

- phase organique: **Ether diéthylique, alcool benzylique**
- phase aqueuse: **eau, ion benzoate, hydroxyde de potassium**

## Traitement de la phase organique

A l'aide d'une ampoule à décanter, la phase organique est lavé avec une solution d'hydrogénosulfite de sodium afin d'éliminer les traces de benzaldéhyde n'ayant pas réagit. Il se forme un produit ionique soluble dans l'eau:



Ensuite, Le lavage de la phase organique avec une solution de carbonate de sodium à 10% permet de neutraliser les traces de solution d'hydrogénosulfite de sodium (ampholyte) par réaction acide / base.

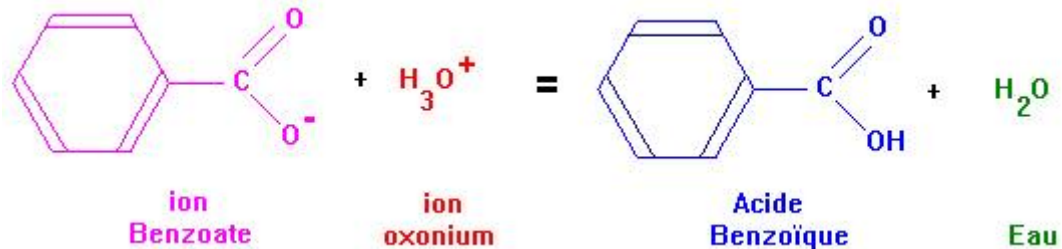
Enfin, un dernier lavage avec une solution saturée de chlorure de sodium permet d'éliminer l'excès de solution de carbonate de sodium. Le chlorure de sodium augmente la force ionique de la phase aqueuse et évite la capture d'espèces peu hydrosolubles comme l'alcool benzylique

La phase organique est alors séchée sur sulfate de sodium anhydre et l'éther diéthylique est évaporé à l'évaporateur rotatif.

La pureté de l'alcool benzylique est vérifiée à l'aide d'une CCM et par mesure de son indice de réfraction.

## Traitement de la phase aqueuse

On acidifie la phase aqueuse avec une solution d'acide chlorhydrique à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  jusqu'à un pH inférieur à 4 afin de neutraliser le benzoate de potassium présent dans la phase aqueuse et former l'acide benzoïque. Celui-ci étant très peu soluble dans l'eau, il précipite:



Cette réaction est très exothermique, on doit refroidir, à l'aide d'un bain de glace, pour éviter les projections.

Les cristaux solides d'acide benzoïque formés sont isolés à l'aide d'une filtration sous vide et lavés à l'eau distillée pour éliminer les traces d'acide chlorhydrique.

## Purification de l'acide benzoïque brut

L'acide benzoïque est purifié par recristallisation à l'aide d'un montage à reflux et avec l'eau comme solvant.

La pureté de l'acide benzoïque est vérifiée à l'aide d'une CCM et par mesure de son point de fusion au banc Kofler.

On calcule le rendement de la synthèse en acide benzoïque:

$$\eta = \frac{n_{ac\ benzoïque\ exp}}{n_{ac.\ benzoïque\ théo}} = \frac{m_{ac\ benzoïque\ exp}}{m_{ac.\ benzoïque\ théo}}$$