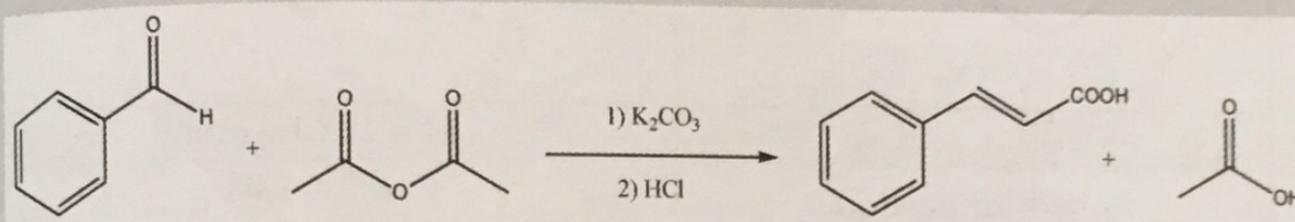


Présent à l'état naturel dans l'extrait de cannelle, l'acide trans-cinnamique est un précurseur important dans le métabolisme des végétaux. En effet, il est à l'origine des coumarines, des flavonoïdes et des lignines mais intervient également dans la biosynthèse de l'acide benzoïque ou bien encore de l'acide salicylique.

Historiquement synthétisé en 1856 par Cesare Bertagnini, ce n'est qu'en 1867 que Sir Perkin déposa le brevet de la synthèse industrielle de l'alizarine qui fut également utilisé pour la synthèse de l'acide trans-cinnamique; l'étape clé de la synthèse consiste à faire réagir un aldéhyde non énolisable avec un anhydride d'acide en milieu basique.

Le schéma réactionnel traduisant cette transformation est le suivant :



## Protocole

Après avoir introduit 1 g de carbonate de potassium anhydre et 6 mL d'anhydride acétique dans un ballon bicol de 100 mL, **réaliser un montage à reflux**. Introduire avec précaution le benzaldéhyde.

Porter le mélange à reflux pendant 45 minutes en veillant à contrôler le chauffage dès l'apparition de mousses.

Préparer une solution en dissolvant 5 g de pastilles d'hydroxyde de potassium dans 40 mL d'eau; placer le bécher dans un bain de glace.

Une fois le chauffage terminé, verser lentement le mélange réactionnel encore chaud dans ce bécher.

Filtrer si nécessaire sur coton puis **laver la solution obtenue** par un volume total de 20 mL d'éther diéthylique.

Acidifier la phase aqueuse à l'aide d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à un pH voisin de 1.

Refroidir dans un bain de glace puis **filtrer sur Büchner**, laver avec de l'eau froide et sécher.

Placer le solide obtenu dans une boîte de Pétri à l'étuve jusqu'à masse constante.

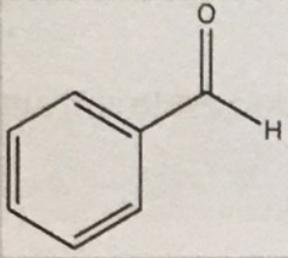
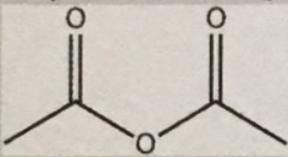
**Recristalliser** le produit dans un mélange eau/éthanol (2/1), filtrer et sécher sur papier filtre puis à l'étuve.

Analyser le produit par **CCM** en utilisant un mélange dichlorométhane/éthanol (92/8) comme éluant ainsi que des solutions de benzaldéhyde commercial et d'acide cinnamique commercial en tant que référence.

**Réaliser le spectre IR** du produit purifié.

**Mesurer** sa température de fusion.

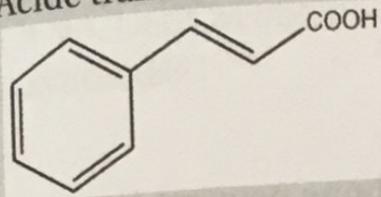
## Données

<p>Benzaldéhyde</p> 	<p><math>M = 106,1 \text{ g.mol}^{-1}</math>  <math>d^{20} = 1,05</math>            Soluble dans l'éther diéthylique</p> 
<p>Anhydride acétique</p> 	<p><math>M = 102,1 \text{ g.mol}^{-1}</math>  <math>d^{20} = 1,08</math>            Soluble dans l'éthanol, l'acétone et l'éther diéthylique.</p> 
<p>Carbonate de potassium anhydre  <math>\text{K}_2\text{CO}_3</math></p>	<p><math>M = 138,2 \text{ g.mol}^{-1}</math></p> 
<p>Hydroxyde de potassium  <math>\text{KOH}</math></p>	<p><math>M = 56,1 \text{ g.mol}^{-1}</math></p> 
<p>Éther diéthylique</p>	<p><math>M = 74,1 \text{ g.mol}^{-1}</math>            Très peu soluble dans l'eau</p> 

Acide chlorhydrique concentré



Acide trans-cinnamique



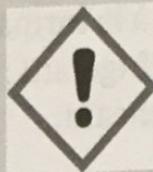
$$M = 148,2 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$pK_a = 4,4$$

$$T_{\text{fus}} = 131-136 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Soluble dans l'éther diéthylique,  
l'éthanol.

Peu soluble à chaud dans l'eau et très  
peu soluble à froid.



## Avant de commencer

L'objectif est de synthétiser 3 g de produit et il n'est pas écrit la quantité de benzaldéhyde à introduire. Il faut donc la déterminer à partir de l'équation de la réaction en supposant un rendement de 100 % :

$$n(\text{benzaldéhyde}) = n(\text{acide cinnamique})$$

Or,

$$n_{\text{acide cinnamique}} = \frac{m_{\text{accin}}}{M_{\text{accin}}} = \frac{3}{148,2} = 20 \text{ mmol.}$$

$$\text{Donc } m(\text{benzaldéhyde}) = n \times M_{\text{benzaldehyde}} = 2,1 \text{ g soit } V(\text{benzaldéhyde}) = 2,0 \text{ mL}$$

### Attention ! Quantités des autres réactifs

Le calcul de la quantité de carbonate de potassium anhydre (7 mmol) montre qu'il est introduit en faible proportion par rapport aux autres réactifs : il joue un rôle de catalyseur au cours de cette expérience.  
L'anhydride acétique est introduit en excès par rapport au benzaldéhyde (63 mmol pour 20 mmol). Par conséquent, il est inutile de l'introduire de façon précise : on pourra utiliser une éprouvette graduée.

## Pendant la manipulation

### Introduction des réactifs

Pour **transférer quantitativement** le benzaldéhyde prélevé on utilisera le col latéral du bicol ainsi qu'une pipette automatique de contenance adaptée (2 mL en l'occurrence). À défaut, on pourra également peser la quantité de benzaldéhyde correspondante. La préparation de la solution d'hydroxyde de potassium est exothermique : il est préférable de placer le bécher contenant la solution dans un bain de glace.

### Chauffage à reflux

Les mousses dues à la formation de dioxyde de carbone peuvent être abondantes et obstruer ainsi le réfrigérant : il est donc nécessaire de surveiller le reflux et d'arrêter le chauffage le cas échéant.

### Traitements

L'introduction de soude permet d'obtenir les produits de la réaction sous forme carboxylate (solubles dans l'eau) et également d'hydrolyser l'anhydride éthanoïque en ions acétate.

Le lavage du milieu réactionnel (élimination du benzaldéhyde restant notamment) doit être réalisé dans une ampoule à décanter par deux portions de 10 mL d'éther diéthylique. Il n'est pas utile de vérifier le pH de la solution lors de l'acidification tant que le précipité d'acide cinnamique n'est pas formé.

Il est également inutile de laver le solide sur Büchner à l'eau froide jusqu'à neutralité des eaux de lavage puisque le solide en question est un acide... l'eau de lavage sera, par conséquent, toujours acide du fait de la faible solubilité du solide dans l'eau ! On se contentera donc d'un lavage avec le minimum d'eau froide nécessaire pour rincer le bécher ayant servi à l'acidification.

Il convient de garder un échantillon de produit brut dans le but de réaliser un dépôt sur la plaque CCM.

## Exploiter les résultats

Les valeurs des quantités introduites pour l'ensemble des différents réactifs ainsi que la masse de produit obtenu sont consignées dans le tableau suivant :

Masse de carbonate de potassium anhydre introduit	$m = 0,9 \text{ g}$
Masse de benzaldéhyde introduit	$m_0 = 2,0 \text{ g}$
Masse de produit brut sec	$m_1 = 1,8 \text{ g}$
Volume de solvant utilisé pour la recristallisation	$V = 10 \text{ mL}$
Masse de produit pur sec	$m_2 = 1,2 \text{ g}$

Le rendement de la réaction s'obtient à partir de la masse théorique :

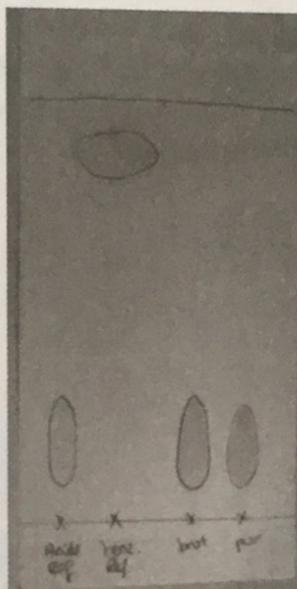
$$R = \frac{m_2}{m_{\text{théo}}}$$

Avec :

$$m_{\text{théo}} = \frac{m_0 \cdot M_{\text{acide cinnamique}}}{M_{\text{benzaldéhyde}}}$$

$$R = 43 \%$$

Afin d'augmenter le rendement on pourra allonger le temps de chauffage (jusqu'à environ 1 h 30). La CCM obtenue permet de montrer l'absence de benzaldéhyde dans le produit synthétisé :



On constate donc que les produits brut et pur contiennent bien de l'acide cinnamique et plus aucune trace de benzaldéhyde.

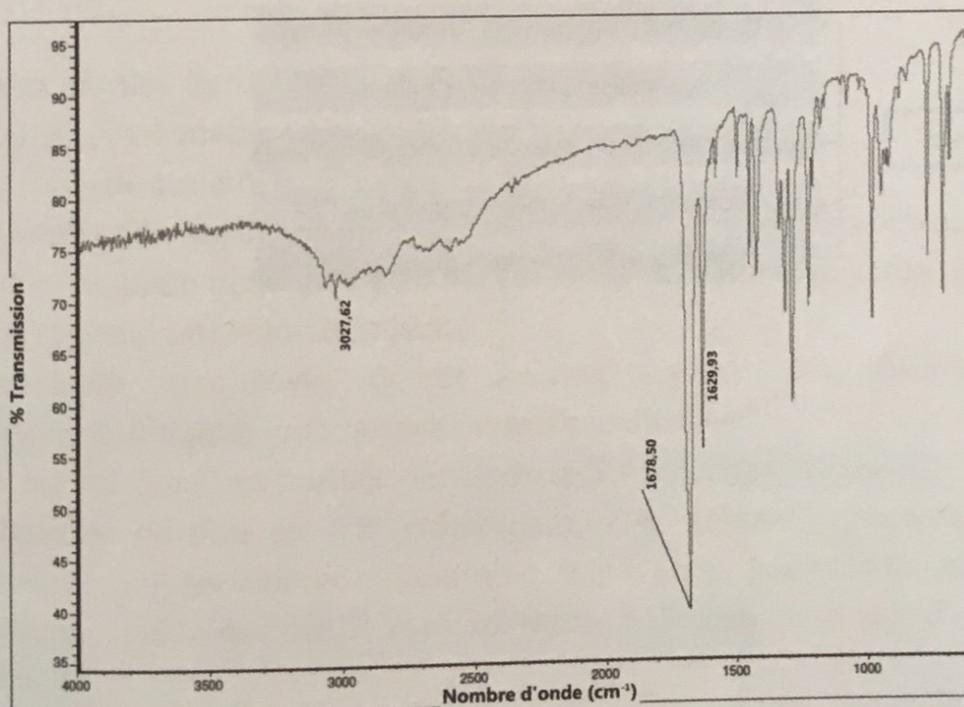


Figure 9.1. Spectre IR de l'acide cinnamique purifié.

Le spectre IR du produit synthétisé permet de mettre en évidence la présence du groupe fonctionnel acide carboxylique ainsi que la présence d'une double liaison carbone-carbone :

Nombre d'onde	Nature de la vibration	Intensité	Type de liaison
3 027	Élongation	Faible	O-H acide carboxylique
1 678	Élongation	Forte	C=O
1 629	Élongation	Forte	C=C

Pour ces deux dernières valeurs on peut noter un léger abaissement par rapport à la valeur tabulée du fait de la forte conjugaison présente dans cette molécule.

## Les questions du jury

