

Chapitre I

Oxydation de benzaldéhyde

I.1 Introduction

Le benzaldéhyde comme tous les aldéhydes aromatiques est très largement utilisé comme un réactif ou comme un produit de base et un intermédiaire dans les industries des parfums, pharmaceutique et agro-alimentaire. Industriellement, sa préparation faisait appel à des processus coûteux, peu sélectifs et polluants, elle est basée sur une oxydation directe du toluène en milieu acide, plusieurs méthodes de production du benzaldéhyde se sont développées en utilisant comme principe l'hydrogénolyse de l'acide benzoïque ou des benzoates d'alkyle en utilisant des oxydes métalliques comme catalyseurs. Le rendement en benzaldéhyde de ces réactions est limité par l'apparition dans le mélange réactionnel d'alcool benzylique et de produits secondaires légers (toluène, benzène) ou résultant de condensation (éther benzylique, stylobène, benzoate de benzyle).¹

I.2 Benzaldéhyde

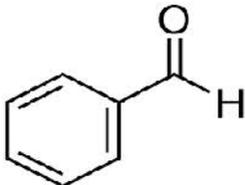
I.2.1 Historique

Faisant suite aux travaux fondateurs, mais incomplets, de Pierre Robiquet et Antoine Bouton Charland sur l'amygdaline, qu'ils avaient obtenue en **1830** des amandes amères du fruit du Prunus durcis, sans pouvoir interpréter complètement leurs résultats d'analyse, deux chimistes allemands, Friedrich Wöhler et Justus Liebig analysent à leur tour dans les mois qui suivirent, en **1832**, l'essence d'amandes amères dans laquelle ils trouvent du benzaldéhyde C_7H_6O . En isolant le composé et en le faisant réagir, ils se rendent compte qu'un groupement, qu'ils nomment radical benzoyle C_7H_5O , reste inchangé ²

¹ BENZALDEHYDE, fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, consultée le 9 mai 2009

² James E. Mark, Physical Properties of Polymer Handbook, Springer, 2007, 2^e éd., 1076 p.

I.2.2 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	Synonymes	Forme Physique (*)
Benzaldéhyde C₇H₆O 	100-52-7	aldéhyde benzoïque benzenecarbonal benzenecarboxaldehyde benzenemethylal benzic aldéhyde benzoc aldéhyde phenylmethanal	Liquide

(*) Dans les conditions ambiantes habituelles

Tableau I.1 : Identification/caractérisation de Benzaldéhyde.

- **Impuretés³**

Plus de 95 % du benzaldéhyde commercialisé est pur. Plus de 99 %. Les impuretés identifiées

Sont :

- acide benzoïque **0,5 %**
- chlore total **0,02 %**
- eau **0,3 %**

Données fournies par Ullmann (1985).

I.2.3 Préparation benzaldéhyde

Le benzaldéhyde peut être préparé par l'oxydation du toluène, notamment par réaction avec le chlorure de chromyle (réaction d'Étard) ou par hydrolyse du (dichlorométhyl)benzène, communément appelé chlorure de benzylidène. Il se forme également par hydrolyse de l'amygdaline présente dans les amandes et dans les noyaux de certains fruits (abricot).

³ Adema Démêlé and Henzen Lé (2001) - D'invloed van 50 prioritaire stoffen op de groei van Lactuca sativa (sla). TNO. TNO Rapport R90/101.

- Le benzaldéhyde est préparé soit par l'oxydation du toluène :

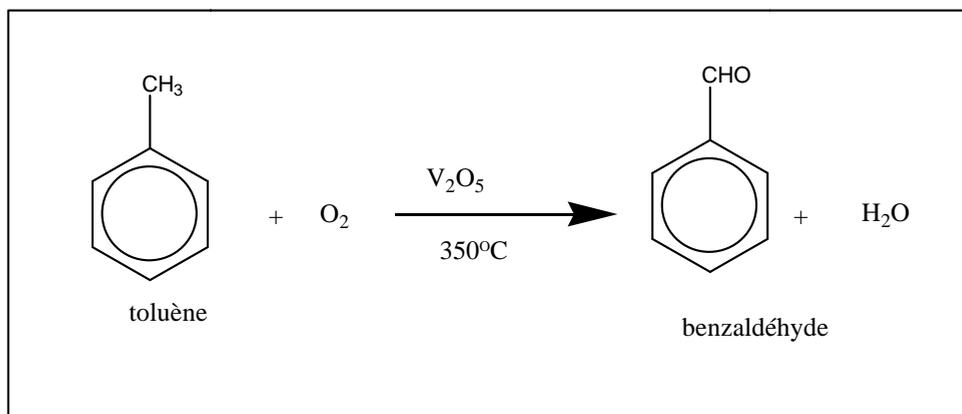


Figure I.1 : réaction formation de benzaldéhyde par l'oxydation du toluène

- Soit par l'hydrolyse de (chlorométhylbenzène)

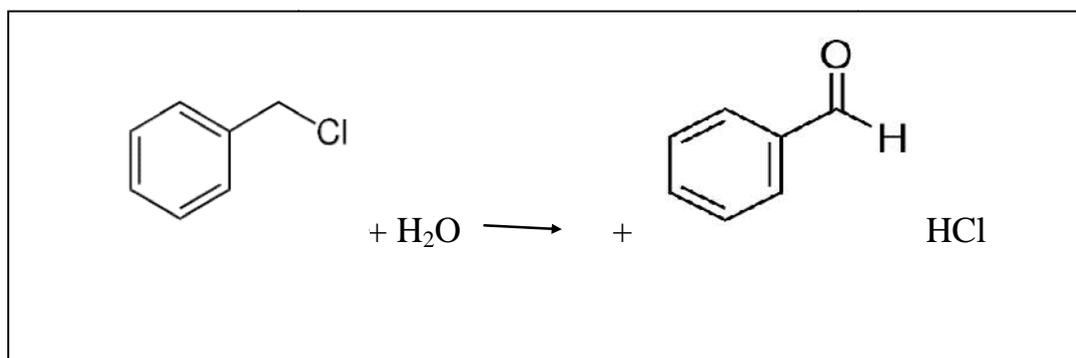


Figure I.2 : Réaction formation de benzaldéhyde par l'hydrolyse de chlorométhylbenzène.

Le benzaldéhyde fabriqué avec le premier procédé contient de l'acide benzoïque formé au cours de l'oxydation du toluène. Avec le second procédé, des traces de composés chlorés sont présentes. Le choix de la filière de synthèse se permet de sélectionner les impuretés en fonction des utilisations prévues.

I.2.4 Utilisations

Le benzaldéhyde est largement utilisé comme intermédiaire dans la fabrication des produits odoriférants (parfumerie) et aromatisants (alimentation), principalement le cinnamaldéhyde et ses dérivés sont employés directement comme agent aromatisant (arômes artificiels D'amande et de cerise).

Le benzaldéhyde est également un intermédiaire chimique dans la fabrication d'alcools aromatiques, d'acide benzoïque, de produits chimiques utilisés en photographie. Ils sont employés comme solvant des huiles, des résines, de l'acétate et du nitrate de cellulose. Ils sont utilisés dans la fabrication de pesticides et de produits pharmaceutiques (Chloramphénicol, éphédrine, ampicilline, diphenylhydantoin et autres produits). Ils sont d'autre part employés comme répulsif des abeilles lors de la récolte du miel.

I.2.5 Principales sources d'exposition

Le benzaldéhyde est présent dans diverses plantes qui le diffusent dans l'atmosphère, il constitue par exemple le principal constituant de l'arôme des aïrelles. Il est également présent dans certains fruits tels les pêches, le raisin, les fraises, les framboises. La présence de benzaldéhyde anthropique dans l'environnement résulte des processus de combustion (moteurs thermiques essence ou diesel, incinérateurs, combustion du bois) et de la dégradation photochimique du toluène ou d'autres hydrocarbures tels que le styrène ou le méthylstyrène présents dans l'atmosphère.

- **Concentrations ubiquitaires**

Milieu	Concentration
Air	non disponible ⁴
Eau	
-lacs et rivières	non disponible
-mers	< 15 ng/L ⁵
-eaux souterraines	non disponible
-eaux de pluie/neige	= 100 µg/L ⁶
Sols	non disponible
Sédiments	non disponible

Tableau I.2 : Concentrations ubiquitaires benzaldéhyde.

I.2.6 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Valeur	Référence
Facteur de Conversion (dans l'air 20 .C)	1 ppm = 4,41 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,227 ppm	
Seuil olfactif (ppm)	5.10 ⁻²	IUCLID (2000)
Masse molaire (g/mol)	106,12	Guide de la Chime (2002), HSDB (2000), Kirk-Othmer (1978), Weiss (1986)
Point d'ébullition (.C) (pression normale)	179,0(1)	HSDB (2000), IUCLID (2000), Kirk-Othmer (1978), Prager (1995), Ullmann (1985), Verschueren (1996), Weiss (1986)
Pression de vapeur (Pa)	130 . 26 .C ⁷	Kirk-Othmer (1978), Prager (1995),

⁴ Les données fournies par HSDB (2000) ne permettent pas d'évaluer une concentration ubiquitaire

⁵ HSDB (2000).

⁶ Sur la base de données fournie par HSDB (2000) concernant uniquement des sites américains.

⁷ IUCLID (2000) indique également la valeur 130 pour une température de 20 cé

		Verschuereen (1996)
Densité	3,66 ⁸	HSDB (2000), Verschuereen (1996)
-vapeur (par rapport l'air)	d20	Kirk-Othmer (1978), Ullmann (1985),
-solide	4: 1,046	Weiss (1986)
Tension superficielle (N/m)	4,0.10 ⁻² . 20 .C	HSDB (2000), Prager (1995), Ullmann (1985), Weiss (1986)
Viscosité dynamique (Pa.s)	1,39 .10 ⁻³ . 25 .C	HSDB (2000), Prager (1995), Ullmann (1985)
Solubilité (mg/L) dans l'eau	4577 à 25 C(4)	HSDB (2000), IUCLID (2000), Ullmann (1985)
Log Kow	1,48	HSDB (2000), IUCLID (1996), Verschuereen (1996)
Koc (L/kg)	71,4 ⁹	HSDB (2000)
Coefficient de partage sol-eau: Kd (L/kg)		
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	¹⁰	
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	2,89 (25 .C) ¹¹ 1,80 (20.C)	HSDB (2000), Allen et al. (1998)

Tableau I.3 : Les Paramètres physico-chimiques.

⁸ Par rapport l'air.

⁹ Moyenne géométrique des 2 valeurs calculées Aucune valeur expérimentale n'été retrouvée.

¹⁰ La valeur pourra être calculée partir de l'expression suivante : $K_d = f_{oc} \times K_{oc}$ (suivant l'hypothèse d'une adsorption sur la seule fraction organique du sol, du sédiment ou des matières en suspension, ce qui revient négliger l'adsorption sur la fraction minérale et qui conduit é majorer le transfert du sol vers l'eau ou l'air).

¹¹ Moyenne arithmétique de plusieurs valeurs

I.2.7 Comportement

- **Dans les sols**

Dans les sols et sédiments, le benzaldéhyde est très mobile, son adsorption n'étant pas un processus important.

- **Dans l'air**

Sa volatilisation est un phénomène à prendre en compte. Sa demi-vie de volatilisation à partir d'une rivière-modèle (1 m de fond, vitesse de 1 m/s et vent de 3 m/s) a été estimée à 37 heures .

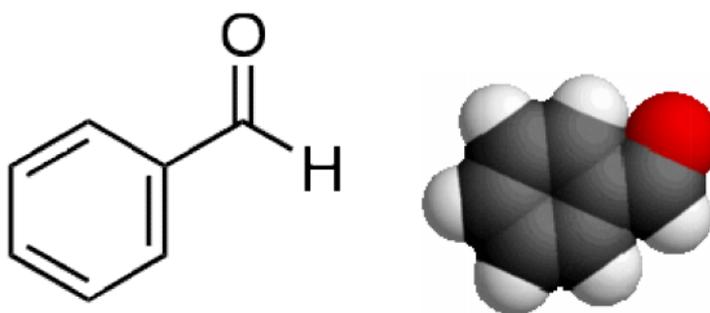


Figure I.3 : la formule chimique de benzaldéhyde.

I.3 Synthèse et caractérisation de l'acide benzoïque

I.3.1 Acide benzoïque

Il est utilisé comme conservateur alimentaire et est naturellement présent dans certaines plantes. C'est par exemple l'un des principaux constituants de la gomme benjoin, utilisée dans des encens dans les églises de Russie et d'autres communautés orthodoxes. Bien qu'étant un acide faible, l'acide benzoïque n'est que peu soluble dans l'eau du fait de la présence du cycle benzénique apolaire.

On trouve de l'acide benzoïque dans les plantes alimentaires :

- en quantité notable dans la canneberge d'Amérique¹⁰ : 48,10 mg·100 ml⁻¹.
- dans une moindre mesure dans la poudre de cacao : 0,06 mg·100 ml⁻¹.

Parmi les principaux composés qui dérivent de l'acide benzoïque, on peut citer l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique plus connu sous le nom d'aspirine. En tant qu'additif alimentaire, il est référencé en Europe sous le code E210. Ses sels, que l'on appelle des benzoates, sont référencés sous les numéros :

- E211 Benzoate de sodium (Ba)

- E212 Benzoate de potassium (Ba)
- E213 Benzoate de calcium (Ba)¹²

Au-dessus de 370 °C, il se décompose en formant du benzène et du dioxyde de carbone. L'acide benzoïque a une odeur forte et est facilement inflammable¹³.

I.3.2 Synthèse au laboratoire

L'acide benzoïque est peu cher et disponible auprès de nombreux fournisseurs. Sa synthèse au laboratoire est seulement pratiquée à titre d'exercices pédagogiques.

- L'oxydation du **toluène**, de l'**alcool benzylique** ou du **benzaldéhyde** par le permanganate de potassium produit aussi de l'acide benzoïque.
- On peut l'obtenir par l'hydrolyse d'un composé de même niveau d'oxydation que lui (par exemple à partir du benzonitrile ou du benzamide).
- On peut aussi l'obtenir par combinaison d'un organomagnésien. Le schéma réactionnel ci-dessous montre par exemple l'obtention de l'acide benzoïque à partir du bromobenzène.
- On peut aussi l'obtenir par combinaison d'un organomagnésien. Le schéma réactionnel ci-dessous montre par exemple l'obtention de l'acide benzoïque à partir du bromobenzène.¹⁴

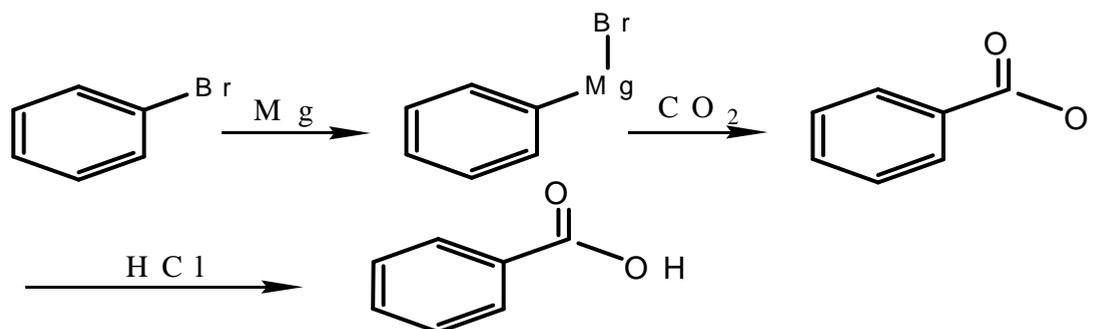


Figure I.4 : réaction de synthèse de L'acide benzoïque.

I.3.3 -Oxydation du benzaldéhyde en acide benzoïque par le permanganate de potassium

On procédera par oxydation de l'alcool benzylique $C_6H_5CH_2OH$ par le permanganate de potassium en milieu basique.

¹² Robert H. Perry et Donald W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, USA, McGraw-Hill, 1997, 7^e éd., 2400 p. (ISBN 0-07-049841-5), p. 2-50

¹³ (en) Carl L. Yaws, Handbook of Thermodynamic Diagrams, vol. 2, Huston, Texas, Gulf Pub. Co., 1996 (ISBN 0-88415-858-6)

¹⁴ Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe. Chimie organique industrielle. Ed. De Boeck Université Traduction de la 3^e Ed. Page 364.

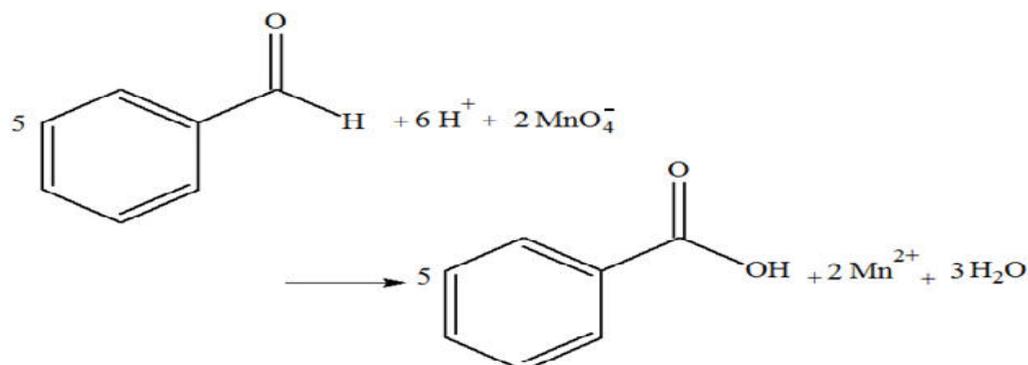


Figure I.5 : réaction de synthèse de L'acide benzoïque à partir de l'alcool benzylique.

I.3.3.1 réaction de Cannizzaro

- Introduire dans un ballon, 20 mL de benzaldéhyde et y ajouter une solution d'hydroxyde de potassium en excès (18 g de pastilles de KOH dans 15 mL d'eau).
- Agiter vigoureusement jusqu'à obtenir une émulsion huileuse et laisser reposer 48h.
- Les produits obtenus sont l'alcool benzylique et le benzoate de potassium, selon :

$$2 \text{ Ph-CHO} + \text{KOH (aq)} \longrightarrow \text{Ph-CH}_2\text{OH} + \text{Ph-COOK (aq)}$$
- Pour séparer les deux substances, verser le mélange dans une ampoule à décanter, ajouter de l'éther éthylique (tout solvant apolaire aprotique peut être employé) et répéter 3 fois l'extraction de la phase aqueuse avec l'éther. Le benzoate de potassium est resté dans la phase aqueuse car il est insoluble dans l'éther.
- La phase aqueuse est récupérée et placée dans un cristalliseur rempli de glace pilée. 25 ml d'acide sulfurique à 50 % sont ajoutée jusqu'à pH < 4,9.

$$\text{Ph-COOK (aq)} + 1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} \longrightarrow \text{Ph-COOH(s)} + 1/2 \text{ K}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$$
- Récupérer les cristaux d'acide benzoïque obtenus par filtration sur büchner.
- Purification par recristallisation. Cette opération se fait en essayant de dissoudre un maximum d'acide benzoïque dans un minimum d'eau distillée chauffée. On refroidit l'eau à 1 °C, la solubilité de l'acide benzoïque diminue et des gros cristaux recristallisent sous forme d'aiguilles.
- Filtrer sur büchner et sécher le solide.

