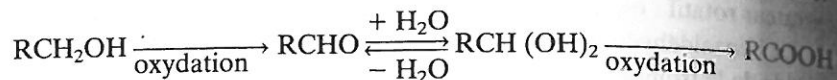


3) L'oxydation sélective d'alcool primaire en aldéhyde peut être réalisée de différentes manières. Ainsi, l'utilisation du réactif de Sarret ($\text{CrO}_3/\text{Pyridine}$) ou de Collins (complexe : CrO_3 , 2 Pyridine) permet de réaliser l'oxydation ménagée des alcools primaires en aldéhyde. Cette sélectivité a été interprétée par le fait que l'absence d'eau dans le milieu évite la transformation de l'aldéhyde formé en son hydrate qui est l'intermédiaire nécessaire pour l'oxydation ultérieure en acide.



Dans notre cas, les conditions de transfert de phase utilisées permettent d'éviter d'opérer en milieu aqueux, le benzaldéhyde ne peut donc pas être transformé en son hydrate (la molécule d'eau libérée lors de sa formation passe immédiatement en phase solide, le chlorure de calcium étant très hygroscopique). Il existe aussi un autre réactif récent permettant l'oxydation sélective des alcools primaires en aldéhyde : c'est le chlorochromate de pyridinium (ou réactif de Corey) $\text{PyrH}^+ \text{CrO}_3\text{Cl}^-$, très efficace mais relativement toxique (cancérogène).

Bibliographie

J.W. Hill, J.A. Jenson, C.F. Henke, J.G. Saritz et R.L. Pedersen, J. Chem. Educ. 61 (1984), 1118.

4) TEST DES PHÉNOLS



M

- 2 bechers de 100 ml
- tube à essai
- éventuellement un spectromètre UV visible

P

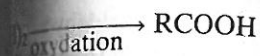
- phénol
- chlorure de fer (III)

Le phénol est un composé dangereux : il faut porter des gants et travailler sous hotte.

Mode opératoire

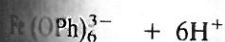
Préparer une solution 0,5 M de chlorure de fer (III) (4 g de FeCl_3 anhydre dans 50 ml d'eau), puis une solution de 0,2 g de phénol dans 50 ml d'eau.

aldéhyde peut être réalisée de
Sarret ($\text{CrO}_3/\text{Pyridine}$) ou de
l'oxydation ménagée des
interprétée par le fait que
de l'aldéhyde formé en son
ulérieure en acide.



phase utilisées permettent
peut donc pas être trans-
formation passe immédia-
hygroscopique). Il existe
sélective des alcools pri-
(ou réactif de Corey)
(cancérogène).

R.L. Pedersen, J. Chem.



de fer (III)

gants et travailler sous

FeCl_3 anhydre dans
eau.

Dans un tube à essai, verser environ 3 cm^3 de la solution de phénol puis ajouter quelques gouttes de la solution de chlorure ferrique jusqu'à l'obtention d'une coloration violette.

Discussion

1) Le test proposé est une méthode d'identification des phénols (test au chlorure ferrique). La coloration violette est due aux propriétés optiques du complexe $\text{Fe}(\text{OPh})_6^{3-}$.

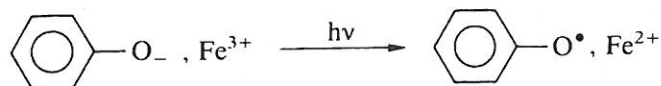
2) La position du λ_{max} d'absorption dépend des substituants portés par le cycle aromatique :

— coloration bleue à violette (λ_{max} de 540 à 600 nm) pour des substituants alkyles, hydroxy, amino et halogènes ;

— coloration rouge (λ_{max} de 500 à 535 nm) pour les substituants formyle, carboxy, carboalkoxy, nitro et sulfo.

Composé	λ_{max} (en nm)
Phénol	560
Résorcinol	570
Acide salicylique	530

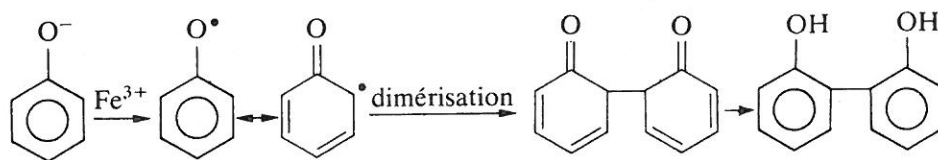
3) Le coefficient d'extinction molaire est élevé (coloration intense même pour de faibles concentrations). Il s'agit d'une transition de transfert de charge :



Il est donc logique que les groupements donneurs sur le cycle rendent cette transition plus facile (λ_{max} croît).

4) Certains composés non phénoliques donnent des complexes colorés avec l'ion Fe^{3+} (donc précautions d'emploi en analyse) : l'ion benzoate donne un précipité rose, les ions acétate et formiate des complexes rouges.

5) L'ion Fe^{3+} est un oxydant assez puissant pour oxyder les phénols :



C'est un couplage oxydant.