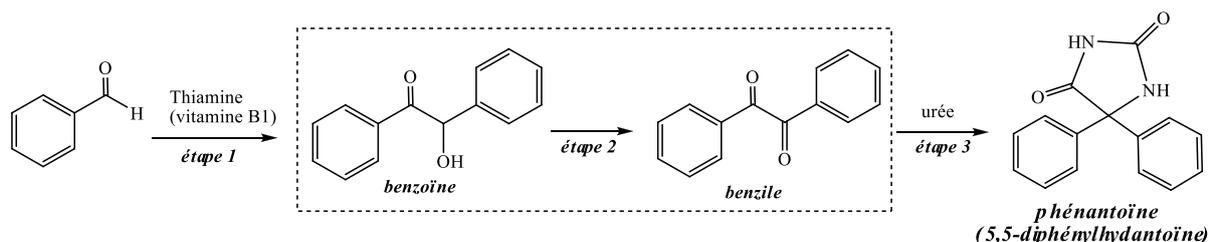


## TP 9: Chimie organique 1

### Obtention du benzile à partir de benzoïne ; une étape dans la synthèse de la phénantoïne

La phénantoïne est utilisée dans le traitement de l'épilepsie, elle est synthétisée à partir du benzaldéhyde en trois étapes décrites dans le schéma réactionnel suivant.



L'étape 2 fait l'objet de ce TP .

#### Questions préliminaires

**Q1.** Quelle est la nature de la transformation de la benzoïne en benzyle ? Proposer des réactifs usuels permettant de la réaliser.

**Q2.** Un premier protocole datant de 1948 suggère de traiter la benzoïne par de l'acétate de cuivre (  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ) dans l'acide acétique glacial .

Que signifie « acide acétique glacial » ?

Quelle quantité minimale d'acétate de cuivre est nécessaire à l'obtention de 3 g de benzyle ?

#### Première phase pratique : synthèse du benzile.

Mettre en œuvre le protocole expérimental suivant.

- Dans un ballon bicol introduire 3g de benzoïne , 0,01g d'acétate de cuivre , 2 g de nitrate d'ammonium et 6g d'acide acétique glacial .
- Porter le mélange réactionnel au reflux sous agitation et laisser agiter au moins 30 minutes . Contrôler la température .
- Laisser le milieu réactionnel revenir à température ambiante , le transvaser dans un erlenmeyer et placer enfin ce dernier dans un bain d'eau froide puis un dans un bain de glace ...un solide devrait précipiter .
- Isoler le solide et le rincer à l'aide d'une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Sécher le solide avec du papier filtre puis dans l'étuve à 80°C jusqu'à masse constante .
- Evaluer le rendement en produit brut .

#### Analyse du protocole proposé

**Q3.** Commenter les quantités de matière des réactifs .

**Q4.** Donner une représentation schématique des réactions se produisant dans le milieu en faisant apparaître un cycle catalytique .

**Q5.** Comparer le protocole expérimental utilisé à celui proposé en 1948 . Est il acceptable dans le cadre de la chimie verte ?

Les 12 principes de la chimie verte sont rappelés en annexe.

**Q6.** Préciser l'intérêt du lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium.

***Deuxième phase pratique : Analyse et contrôle de la pureté du produit obtenu***

Réaliser le spectre IR du produit brut , l'analyser et le comparer aux spectres fournis pour le benzaldéhyde et le benzile commerciaux .

Mesurer le point de fusion du produit séché .

Réaliser une chromatographie sur couche mince ( benzaldéhyde , benzile commercial et produit) avec pour éluant un mélange cyclohexane / acétate d'éthyle .

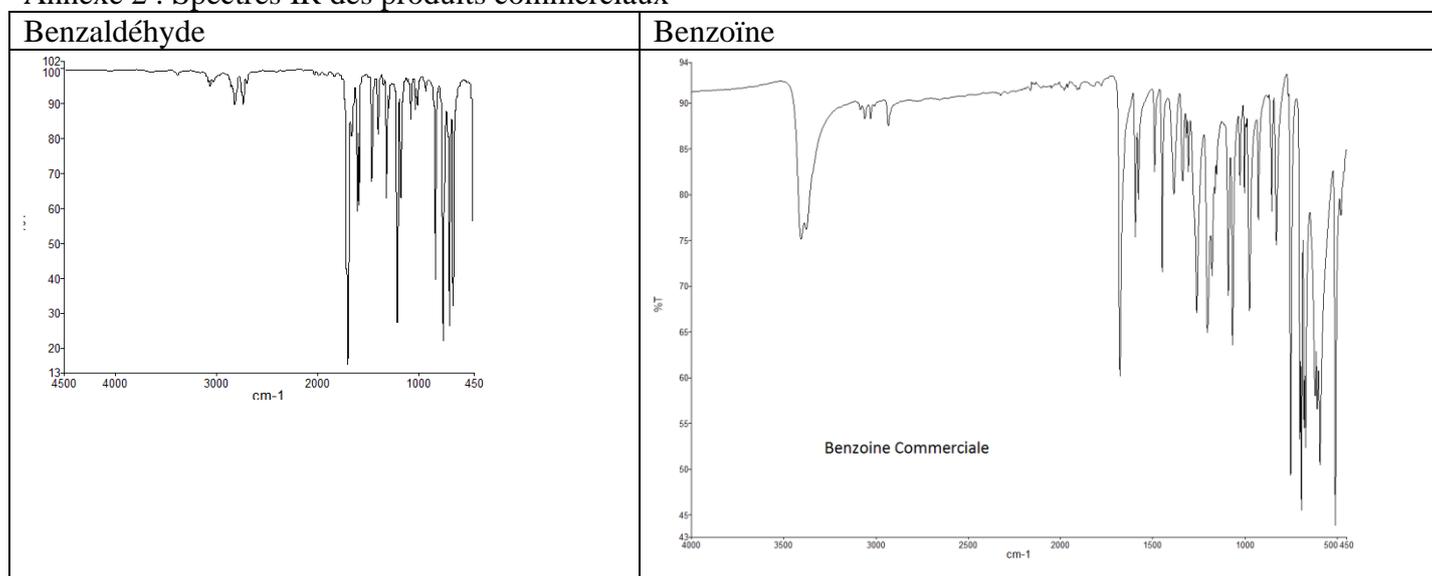
Commenter l'allure de la plaque et le choix de l'éluant.

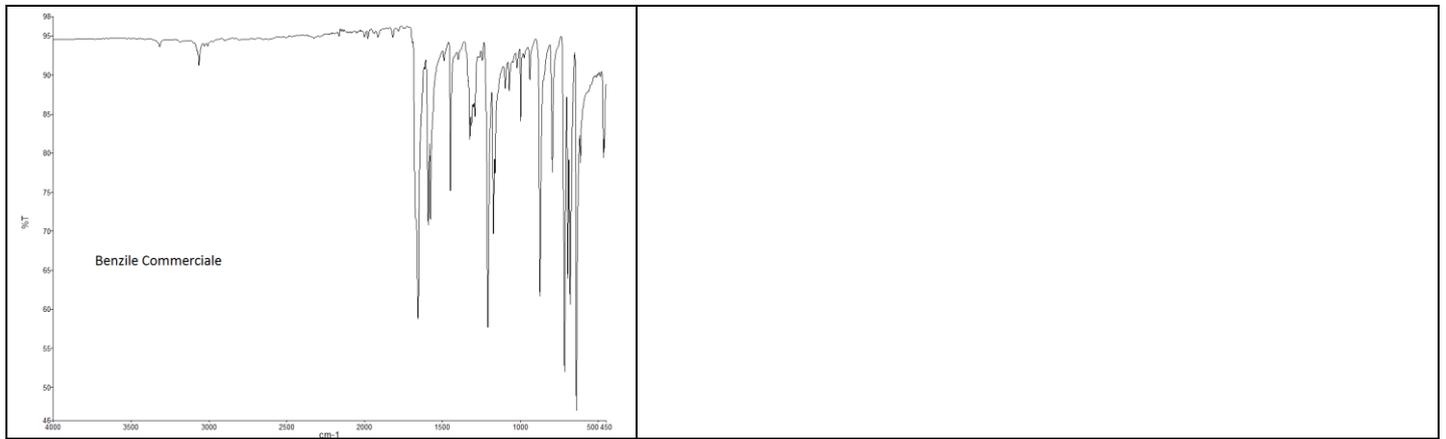
Conclure sur la nécessité ou non de procéder à une étape de purification .

## Annexe 1 :

Acétate de cuivre monohydraté	M = 199,65 g.mol <sup>-1</sup> Soluble dans l'eau	 	R 22
Acide acétique glacial	M = 60,05 g.mol <sup>-1</sup>	 	R10-35 S 23-2-26-45
Benzile	M = 210,24 g.mol <sup>-1</sup> t <sub>f</sub> = 95°C Insoluble dans l'eau Soluble dans l'acide acétique Soluble dans l'éthanol		R 36/37/38 S 26-36
Benzoïne	M = 212,25 g.mol <sup>-1</sup> t <sub>f</sub> = 133 °C Peu soluble dans l'eau Soluble dans l'acide acétique Soluble à chaud dans l'éthanol		
Acétate d'éthyle	M = 88,11 g.mol <sup>-1</sup> T <sub>e</sub> = 77 °C	 	R 11-36-66-67 S 16-26-33
Ether de pétrole		   	R 11-38-51-53- 65-67 S 61-62

## Annexe 2 : Spectres IR des produits commerciaux





**Annexe 3 : les 12 principes de la chimie verte**

