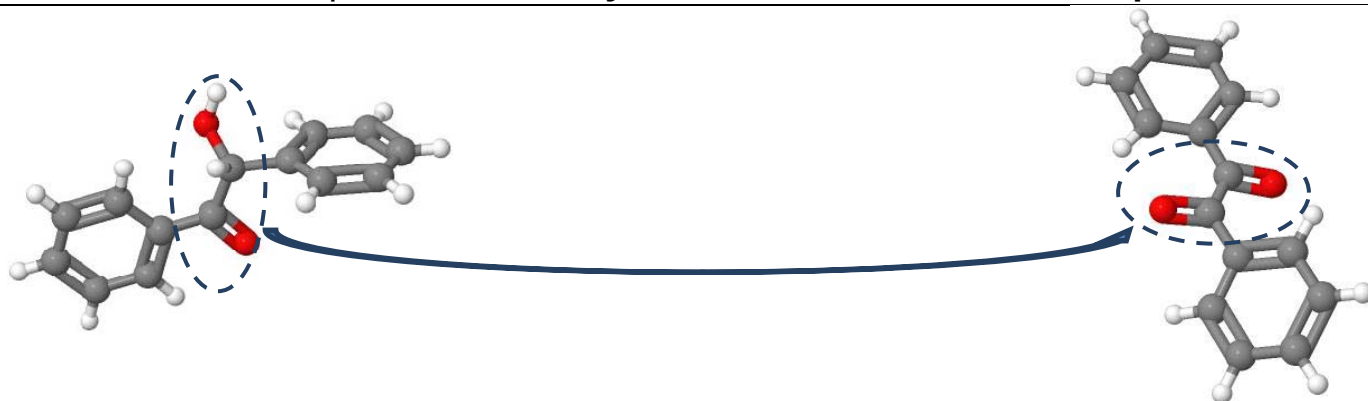




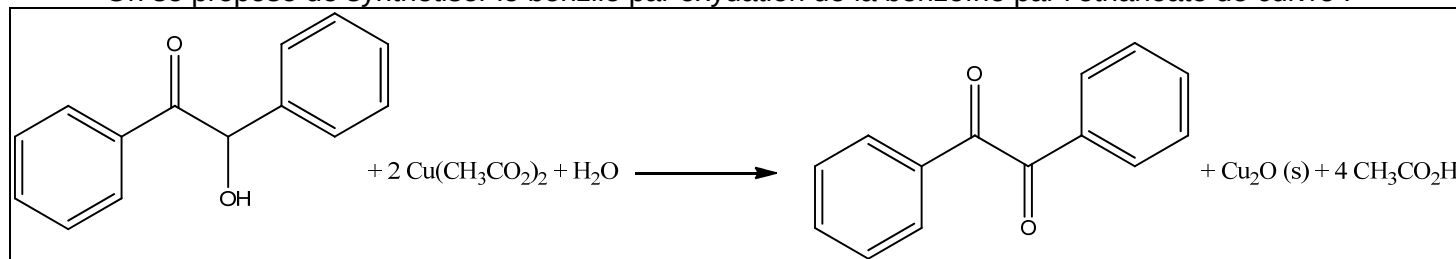
Objectifs

- Étudier la synthèse du benzile par oxydation de la benzoïne,
- Suivre l'évolution de la réaction par CCM par prélèvements successifs,
- Déterminer le temps de reflux suffisant pour effectuer cette synthèse.

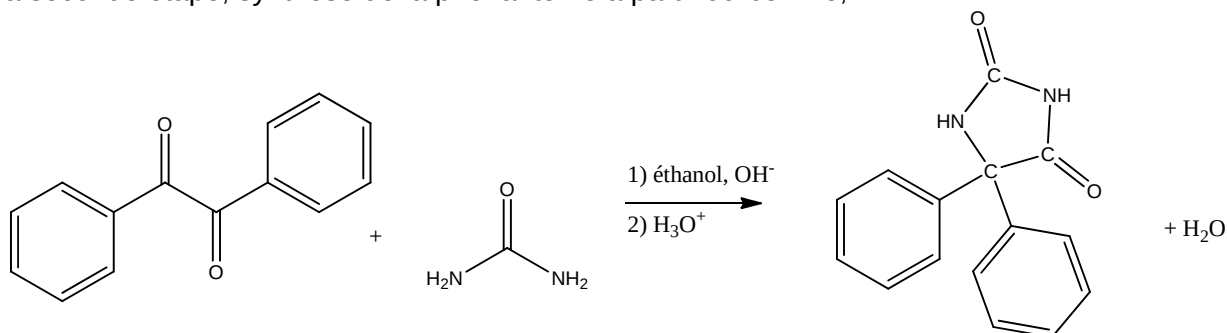
Principe

La phénantoïne, découverte par le chimiste allemand Justus Liebig en 1838, est l'un des médicaments, avec le phénobarbital, les plus utilisés pour le traitement de l'épilepsie. L'oxydation de la benzoïne en benzile constitue l'une des étapes dans l'obtention de la phénantoïne.

- On se propose de synthétiser le benzile par oxydation de la benzoïne par l'éthanoate de cuivre :



- La seconde étape, synthèse de la phénantoïne à partir du benzile,



est la réaction de l'urée sur le benzile par chauffage à reflux de 2h.

Seule la première étape sera réalisée et un suivi cinétique par CCM est assuré afin de déterminer le temps de reflux nécessaire.

I. Protocole expérimental.

Oxydation de la benzoïne en benzile par l'éthanoate de cuivre (II)

➤ Suivi de l'évolution de la réaction

On suit l'évolution de l'oxydation par chromatographie sur couche mince CCM :

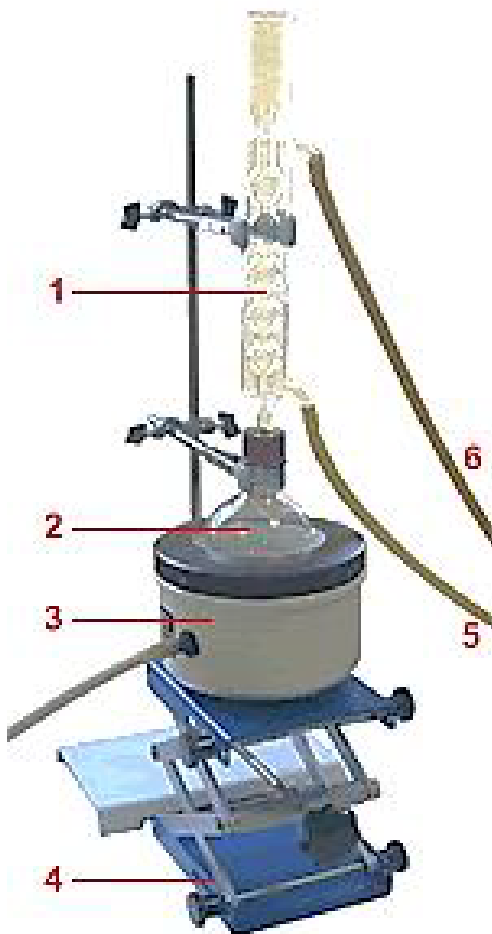
- Préparer une grande plaque de silice.
- Sur la plaque, faire les dépôts suivants :
 - o la benzoïne de départ (solution à 1 % dans l'acétone)
 - o le benzile commercial (solution à 1 % dans l'acétone);
 - o des dépôts du milieu réactionnel à des temps différents du reflux (t = 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 35 min)

On prélève rapidement à la pipette pasteur avec précaution, quelques gouttes du mélange réactionnel toutes les cinq minutes.

*On dilue le prélèvement dans un petit tube à hémostase contenant 5 mL d'acétone **qu'on place immédiatement dans la glace pour stopper la réaction.***

- L'éluant est un mélange 3/1 d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle.
- La révélation est effectuée sous UV à 254 nm.

➤ Protocole de la synthèse



▪ Chauffage à reflux

- Dans un ballon bicol de 250 mL introduire :
 - o 2,00 g de benzoïne,
 - o 3,80 g d'acétate de cuivre monohydraté,
 - o 15 mL d'acide acétique glacial,
 - o 5 mL d'eau,
- des billes de verre (4 ou 5)
- Porter le mélange à reflux. Déclencher le chronomètre dès que le mélange est à reflux.
- Effectuer les différents prélèvements dans les tubes à hémostase placés dans le bain de glace.
- Arrêter le reflux au bout de 40 min.
- Faire tous les dépôts à la fin de la synthèse et révéler la plaque CCM.

▪ Filtration et lavages

- Filtrer le mélange réactionnel chaud.
- Récupérer le filtrat dans un bécher de 250 mL placé dans un cristalliseur d'eau froide. (la cristallisation du benzile se produit alors).
- Mesurer le pH du filtrat avant le premier lavage.
- Filtrer sur Büchner, laver les cristaux avec de l'eau glacée en contrôlant la qualité des lavages (de nombreux lavages sont nécessaires). Le pH doit progressivement devenir neutre (ou vers 6).
- Essorer et sécher le produit brut sur papier filtre.

II. Étude du protocole

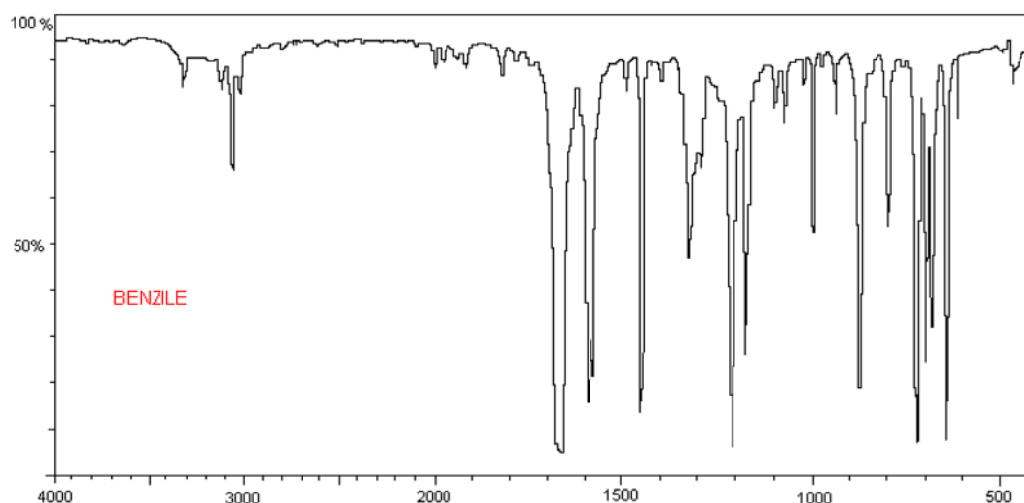
- Représenter et légender le schéma du chauffage à reflux.
- Interpréter la CCM et expliquer comment on peut ainsi déterminer le temps de reflux suffisant pour effectuer cette synthèse.
- Indiquer à quoi sert chacune des 2 filtrations.
- Expliquer pourquoi les cristaux sont lavés à l'eau froide et comment la qualité du lavage est contrôlée.
- Indiquer la raison pour laquelle les cristaux sont colorés.

III. Données

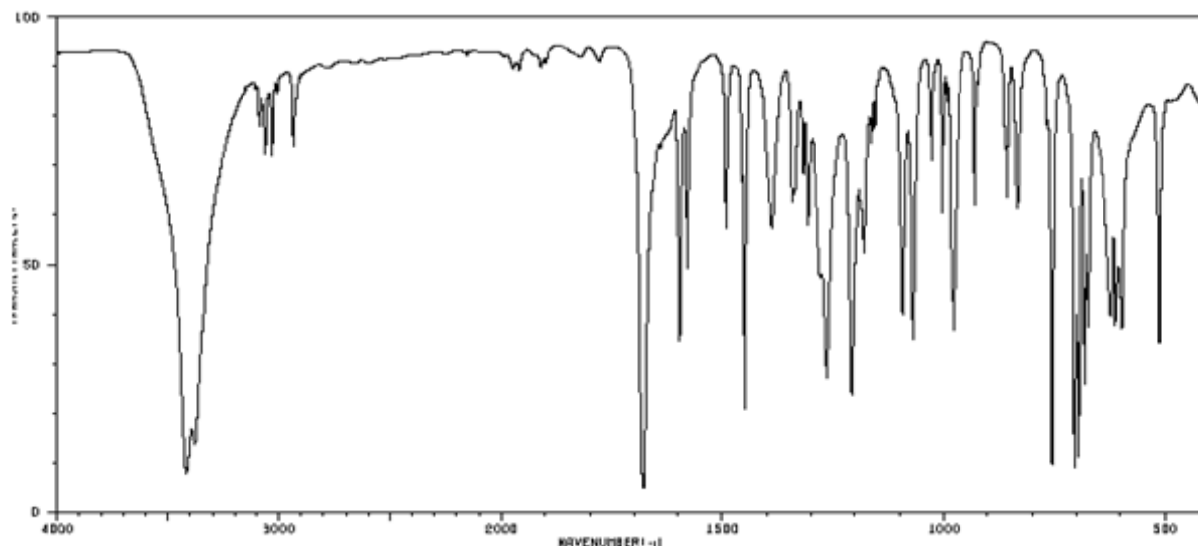
➤ **Données physico-chimiques :** (données à $p = 1,013 \text{ bar}$).

Ethanoate de cuivre monohydraté	$M = 199,65 \text{ g.mol}^{-1}$ Soluble dans l'eau	$T_f = 115 \text{ °C}$	
Acide éthanoïque glacial	$M = 60,05 \text{ g.mol}^{-1}$	$T_f = 16,64 \text{ °C}$ $T_e = 117,9 \text{ °C}$	
Benzile	$M = 210,24 \text{ g.mol}^{-1}$ Insoluble dans l'eau Soluble dans l'acide acétique. Soluble dans l'éthanol	$T_f = 94,9 \text{ °C}$	
Benzoïne	$M = 212,25 \text{ g.mol}^{-1}$ Peu soluble dans l'eau Soluble dans l'acide acétique	$T_f = 133 \text{ °C}$	
Acétone (propanone)	$M = 58,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 0,8$ (à 298 K)	$T_e = 56 \text{ °C}$	
Ethanoate d'éthyle	$M = 88,11 \text{ g.mol}^{-1}$	$T_e = 77 \text{ °C}$	
Ether de pétrole		$30 < T_e < 60 \text{ °C}$	

➤ **spectre IR du benzile :**



- Indiquer à quoi correspondent la bande trouvée à 1680 cm^{-1} , la bande vers 1590 cm^{-1} et le pic vers 3100 cm^{-1}



- Montrer que ce spectre correspond bien à la formule développée de la benzoïne.