

Oxydations comparées de la benzoïne en benzile

L'oxydation de la benzoïne en benzile constitue la première étape du sujet 2 du BTS 2003 « *Préparation de l'acide benzilique* ». Le mode opératoire propose une oxydation à l'acide nitrique au cours d'un reflux d'1h30. D'autres oxydations sont possibles en particulier en utilisant des réactifs moins toxiques ainsi que des temps de réaction plus courts. Nous proposons ici deux protocoles de substitution. Le premier utilise comme agent oxydant l'acétate de cuivre. Le second permet d'illustrer cette oxydation par deux synthèses en four micro-ondes : oxydation par MnO_2 sur bentonite, et oxydation à l'acétate de cuivre.

Ceci permet de conduire, au cours d'une même séquence de TP, des réactions différentes aboutissant à la synthèse du même composé et de montrer aux étudiants l'importance du choix des réactifs (toxicité, difficulté de manipulation) et des conditions d'activation (thermique, micro-onde).



Toujours dans l'esprit de substituer les réactifs toxiques par des produits l'étant moins, nous proposons de remplacer l'hexane utilisé dans l'éluant de CCM par du cyclohexane (R_f benzoïne) = 0,6 ; R_f (benzile) = 0,8 ; R_f (acide benzilique) = 0,1) et le méthanol utilisé pour la recristallisation par de l'éthanol à 95°.

1. Oxydation de la benzoïne par l'acétate de cuivre(II)¹

Dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant à reflux, introduire 2,00 g de benzoïne, 4,20 g d'acétate de cuivre dihydraté, 15 mL d'acide acétique glacial et 5 mL d'eau. Porter le mélange à reflux pendant 20 min.

¹ Depreux, P., Bethegnies, G., Marcincal-Lefebvre, 1998 - A. Synthesis of benzil from benzoïn with copper(II) acetate. - *J. Chem. Educ.*, 65, p. 553.
<http://www.jce.divched.org/cgi-bin/JCE/jce-idx.pl?type=goto&volume=65&issue=6&page=553&size=M>

Filter sur büchner à chaud. Transvaser le filtrat dans un bécher de 100 mL, rincer la fiole à l'eau froide et refroidir de façon à ce que la cristallisation soit complète. Filter sur büchner, laver le gâteau avec de l'eau glacée en contrôlant la qualité des lavages, essorer, sécher le produit brut sur papier filtre. Recristalliser le produit brut dans l'éthanol à 95°. Sécher le produit recristallisé à l'étuve à 80 °C.

2. Oxydation de la benzoïne par activation micro-onde

2.1. Synthèse en phase sèche au dioxyde de manganèse

Première version : Dans un mortier, introduire : 1 g de benzoïne, 500 mg de MnO_2 , et 4 g de bentonite. Bien mélanger au pilon.

Deuxième version : Dans un ballon pour évaporateur rotatif, introduire : 1 g de benzoïne, 500 mg de MnO_2 , 2 g de bentonite et 4 mL de dichlorométhane. Faire évaporer le dichlorométhane à l'évaporateur rotatif pour obtenir une poudre homogène finement divisée.

Transvaser la poudre dans un erlenmeyer de 100 mL, recouvrir d'un entonnoir puis chauffer sous micro-ondes 2 min 30 s. à 1 kW. Laisser refroidir. Ajouter 15 ml d'éthanol chaud à 95 % (le chauffage de l'éthanol peut être fait au four micro-onde, 25-30 s.). Filter à chaud sur büchner. Laisser cristalliser. On obtient des cristaux jaune pâle. Le benzile peut être purifié par recristallisation dans l'éthanol à 95 %.

2.2. Synthèse en solvant par l'acétate de cuivre(II)

Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire : 1 g de benzoïne, 2,1 g de $Cu(CH_3COO)_2$, et 5 mL d'acide acétique glacial. Recouvrir d'un entonnoir puis chauffer sous micro-ondes 2 min 30 s. minutes à 1 kW. Filter à chaud sur büchner. Laisser refroidir jusqu'à cristallisation complète. Filter sur büchner.

Comparaison des oxydations

	HNO_3	1	2.1.	2.2.
Rendement	75%	85%	75%	85%
Temps de synthèse / min	90	20	2,5	2,5

Xavier Bataille, Christine Bernard-Legueut et
Roseline Verpeaux
ENCPB, 11 rue Pirandello, 75013 Paris.
rn-chimie@education.gouv.fr