

Oxydation d'alcools secondaires à l'aide de l'eau de Javel

par Yvette BLANZAT, Jean-Pierre FOULON,
Lycée Chaptal, Paris.

Il s'agit de décrire une manipulation publiée par STEVENS et ses collaborateurs dans le Journal of Organic Chemistry en 1980 (réf. 1).

Nous avons modifié quelque peu le protocole opératoire afin de l'adapter aux besoins et conditions des laboratoires des lycées.

I. PRESENTATION DE LA REACTION.

1) Rappel :

L'auteur, par cette excellente méthode, réalise l'oxydation d'alcools secondaires en cétones, en utilisant simplement de l'hypochlorite de sodium dans de l'acide acétique, en l'absence de tout catalyseur. En effet, des articles antérieurs préconisaient l'emploi de l'hypochlorite de ter-butyle (tBuOCl) dont les risques d'explosion sont à considérer quand on travaille sur de grandes quantités de réactifs (1 mole).

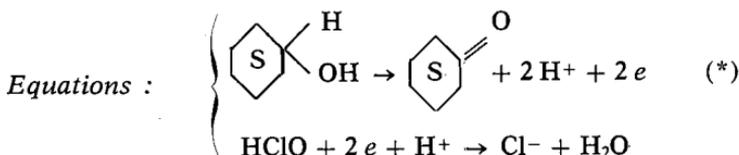
L'hypochlorite de sodium, seul, n'oxyde pas les alcools secondaires en cétones et nécessite l'emploi d'un catalyseur (tétraoxyde de ruthénium : RuO₄) pour réaliser la transformation.

2) Protocole général :

Ici l'addition goutte à goutte d'une solution d'hypochlorite de sodium de titre donné, à une solution d'alcool (secondaire) dans l'acide acétique à température ambiante, donne une réaction exothermique qui est achevée 15 min après l'addition de réactif. Après hydrolyse du mélange réactionnel, les cétones solides sont isolées par filtration et les cétones liquides sont extraites à l'éther.

Les rendements sont excellents et dépassent toujours 90 %.

Exemple : oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone.



(c'est HClO qui existe dans ces conditions de pH = milieu acétique !)

(*) S pour saturé.

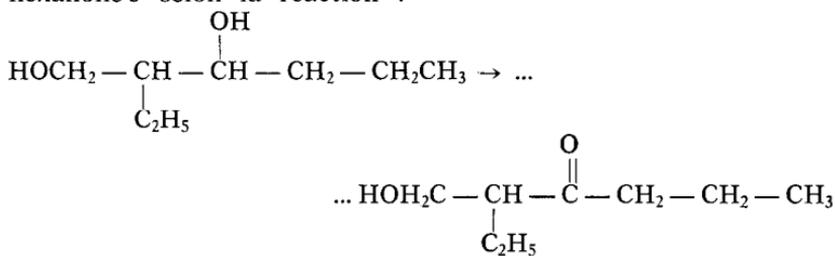
3) Remarques :

a) Les méthyl cétones sont obtenues sans la réaction parasite qui conduirait à la formation de chloroforme.

b) Les alcools primaires aliphatiques ($C_nH_{2n+1}OH$) réagissent difficilement et donnent des produits parasites issus notamment de la réaction d'acétalisation (l'hémiacétal est obtenu par réaction entre l'aldéhyde formé et l'alcool n'ayant pas réagi).

Cette méthode permet d'oxyder sélectivement un alcool secondaire en présence d'un alcool primaire.

L'auteur signale que l'oxydation par la méthode décrite précédemment de l'éthyl-2 hexane diol-1,3 conduit à l'éthyl-2 hydroxy-1 hexanone-3 selon la réaction :



et ceci avec un rendement de 89 % ! on obtient ainsi une cétone β -alcool, la fonction alcool *primaire* résistant à l'oxydation selon le protocole opératoire décrit ci-dessus.

c) Quelques résultats obtenus par les auteurs :

alcool	cétone	Rdt
cyclohexanol	cyclohexanone	96 %
octanol-2	octanone-2	96 %
(—) menthol	(—) menthone	94 %
triméthyl-2, 2, 5	triméthyl-2, 2, 5	
cyclohexanol	cyclohexanone	90 %
éthyl-2	éthyl-2 hydroxy-1	
hexane-diol-1,3	hexanone-3	89 %

II. PROTOCOLE OPERATOIRE.

1) La réaction :

Dans un réacteur (ballon de 250 cm³) muni d'une agitation mécanique (une agitation magnétique pourrait convenir à l'expé-

rience), on introduit 0,1 mole de cyclohexanol (9,9 g) dans 66 cm³ d'acide acétique pur.

On ajoute ensuite 0,12 mole d'hypochlorite de sodium (soit par exemple 66 cm³ d'une solution d'eau de Javel titrant 1,80 mole par litre) à l'aide d'une ampoule de coulée (ampoule à brome). Cette addition goutte à goutte dure environ 1/4 d'heure et on *doit* maintenir la température du milieu réactionnel entre 15 °C et 25 °C maximum : la réaction est en effet exothermique et nécessite un bain réfrigérant : *glace-sel*. On laisse agiter le milieu réactionnel pendant une demi-heure après la fin de l'addition, en surveillant toujours la température de la solution.

2) Fin de réaction :

On prend quelques cm³ de la solution qui doivent donner un test positif avec le papier iodo-amidoné (excès d'oxydant).

Pour détruire cet excès, on ajoute quelques cm³ d'une solution réductrice d'hydrogénosulfite de sodium (NaHSO₃) (bisulfite) pour que la solution changeant de couleur (jaune → blanc) donne un test négatif au papier iodé-empois d'amidon.

3) Hydrolyse et extraction :

Le mélange est ensuite « jeté » dans une saumure (eau saturée de NaCl) glacée (200 cm³) et extrait 3 fois à l'éther. La phase organique (supérieure) est lavée avec de la lessive de soude 10 N, jusqu'à ce que le pH de la solution aqueuse extraite soit légèrement basique (test papier-pH par exemple) : cela sert à éliminer l'acide acétique (toujours un peu présent après l'extraction) dans la phase étherée.

Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur MgSO₄ ou Na₂SO₄. Il faut sécher les phases organiques avec un desséchant énergique (MgSO₄ > Na₂SO₄ » CaCl₂), sinon on risque d'obtenir un azéotrope eau-cyclohexanone, ce qui modifie bien sûr les températures de distillation à pression atmosphérique.

4) Distillation :

Après avoir « chassé » l'éther (l'évaporateur rotatif permet d'aller plus vite), on peut distiller (avec une colonne Vigreux par exemple) la cyclohexanone :

- soit à pression atmosphérique (chauffage électrique énergétique) Eb₇₆₀ ≈ 150 °C (conforme à la littérature 155 °C, réf. 2),
- soit sous vide partiel (trompe à eau), ce qui permet d'avoir un point d'ébullition facile à atteindre (au chauffe-ballon électrique) Eb₁₅ ≈ 50 °C.

On recueille un liquide incolore de masse voisine de 9 g, ce qui donne $\approx 85 \%$ de rendement.

5) Caractérisation du produit :

On peut caractériser la cyclohexanone par d'autres moyens :

a) indice de réfraction :

$$n_{\text{D}}^{21^{\circ}\text{C}} = 1,4540 \text{ (litt. } n_{\text{D}}^{19^{\circ}\text{C}} = 1,4522) \quad (\text{réf. 2}),$$

b) chimiquement :

test à la 2,4 DNPH : qui est facile à réaliser, qu'on peut recristalliser (éventuellement) dans l'alcool éthylique : F = 161 °C (identique à la littérature) (réf. 3),

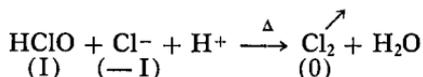
c) si on dispose d'un spectrophotomètre infrarouge (*), le spectre de la cyclohexanone met en évidence la bande d'absorption de la liaison C = O vers 1720 cm⁻¹,

d) une analyse chromatographique sur couches minces avec des plaques préparées à l'avance (réf. 4) permet de vérifier la pureté d'un produit en comparant le Rf du produit distillé de la manipulation précédente et celui d'un échantillon authentique de cyclohexanone commerciale (éluant : mélange 70/30 hexane/éther).

CONCLUSION.

Nous faisons remarquer qu'il s'agit d'une méthode simple à mettre en œuvre faisant ressortir le rôle oxydant de l'eau de Javel en chimie organique. La température de réaction doit être maintenue à 25 °C pour éviter, à notre avis :

— d'une part, que l'oxydant (qui, en milieu acide acétique, est « l'acide hypochloreux » : HClO) s'amphotérise selon le schéma suivant :



— et, d'autre part, qu'il se produise une déshydratation toujours possible, en milieu acide à chaud, du cyclohexanol.

Cette manipulation remplace avantageusement les oxydations chromiques et sulfuriques nécessitant, le plus souvent, des tem-

(*) Ce qui est exceptionnel dans les lycées, mais qu'on peut montrer au cours d'une visite, avec divers échantillons préparés dans l'année.

pératures plus élevées (60 °C) et des distillations azéotropiques. Elle permet d'introduire diverses techniques classiques de la synthèse organique et peut être couplée à des volumétries de chlorométrie. Cette réaction servant de support à différents domaines expérimentaux (plusieurs séances de travaux pratiques seront requises pour ces objectifs) nous semblait pouvoir attirer l'attention des collègues.

BIBLIOGRAPHIE

- Réf. (1) R.-V. STEVENS*, K.-T. CHAPMAN, H.-N. WELLER. — *J. Org. Chem.* (1980) 45, p. 2030-2032.
- Réf. (2) *Handbook of Physics and Chemistry.*
- Réf. (3) VOGEL. — *Practical Organic Chemistry.*
- Réf. (4) Ex. : fournisseur : MERCK.
-