

acide-base ci-dessus) et de équilibre avec la phase organique (la constante d'équilibre ou constante de partage doit toujours être vérifiée), l'acide benzoïque passe ainsi progressivement de la phase organique à la phase aqueuse.

8.2.5 Oxydation du menthol en menthone par l'eau de Javel^{ref (11)(12)}

Durée de l'expérience : < 40'

Réactifs :

- menthol solide
- eau de Javel en berlingot à 36° (9,6 % c.a.) (voir remarque)
- acide éthanoïque pur (glacial)
- sulfite de sodium solide (Na_2SO_3)
- iodure de potassium (KI) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- réactif à la 2,4-DNPH (solution dans l'éthanol en milieu acide)
- cyclohexane
- éthanoate d'éthyle (ou acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)
- révélateur ccm vanilline / H_2SO_4 (voir remarque)

Dangers et sécurité : acide éthanoïque glacial (**Corrosif**), eau de Javel à 36° (**Irritant**), sulfite de sodium (**Nocif**), soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (**Corrosif**), cyclohexane (**Nocif, Irritant et Dangereux pour l'environnement**); possibilité de dégagement de Cl_2 et de SO_2 ; révélateur vanilline / H_2SO_4 (contient de l'acide sulfurique concentré **corrosif**) : porter des gants et des lunettes et effectuer toute la manipulation sous la hotte. Ne pas rejeter à l'évier.

Matériel :

- 1 agitateur magnétique,
- 1 cristalliseur contenant un mélange eau-glace,
- 1 ampoule de coulée isobare adaptée sur un ballon de 100 mL,
- 1 ampoule à decanter,
- 3 éprouvettes de 10 mL, 1 baguette de verre, tubes à essais,
- 1 cuve pour chromatographie avec couvercle,
- plaques de chromatographie (silice),
- pulvérisateur ou bocal contenant le révélateur ccm,
- 1 sèche-cheveux

Mode opératoire :

• Introduire 3,9 g (0,025 mol) de menthol dans un ballon de 100 mL. Placer le ballon dans un bain de glace et sur agitateur magnétique. Sous la hotte, y ajouter environ 10 mL d'acide éthanoïque glacial. Adapter une ampoule de coulée isobare et lancer l'agitation.

Introduire 20 mL d'eau de Javel à 36° (0,032 mol) dans l'ampoule de coulée et la verser sur le contenu du ballon par petites portions. La solution du ballon prend une coloration jaune qui disparaît progressivement pour conduire à un mélange blanchâtre. Attendre la décoloration avant de procéder à un nouvel ajout. La durée totale de l'addition dure environ 10 minutes. L'eau de Javel étant en principe en excès (voir remarque), la couleur jaune ne doit plus disparaître après le

dernier ajout. À l'aide d'une baguette en verre, déposer une goutte du mélange sur un papier imbibé d'une solution d'iodure de potassium : si le papier brunit, l'eau de Javel est bien en excès. Sinon, introduire une quantité supplémentaire d'eau de Javel jusqu'à ce que ce soit le cas.

Laisser agiter la solution à température ambiante pendant encore environ 5 minutes, puis ajouter une petite spatule de sulfite de sodium pour détruire l'excès d'eau de Javel. En ajouter une quantité suffisante pour que la solution vire du jaune au blanc et que le test au KI soit négatif.

- Ajouter alors environ 20 mL d'eau et placer, toujours sous la hotte, le mélange dans une ampoule à décanter. Éliminer la phase aqueuse inférieure. Laver les 3 à 4 mL de phase organique surnageante obtenue avec 10 mL de soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis avec 10 mL d'eau. Récupérer la phase organique (ayant une forte odeur de menthe et légèrement trouble du fait de la formation d'une émulsion avec l'eau).

• Caractérisation de la fonction cétone :

Placer 1 à 2 mL de réactif au 2,4-DNPH dans un tube à essais. Y introduire une ou deux gouttes de la phase organique précédemment récupérée. Agiter et observer la formation d'un précipité orange caractéristique.

• Chromatographie sur couche mince (voir fiche n° 9 chap. 10) :

Introduire un éluant constitué de 90 % de cyclohexane et 10 % d'éthanoate d'éthyle dans la cuve pour chromatographie et placer le couvercle. Dissoudre une petite spatule de menthol dans un minimum de cyclohexane. Tracer un trait à 1 cm du bord inférieur sur la plaque de chromatographie et y déposer à l'aide de tubes capillaires des taches de menthol dissous et de la phase organique précédemment récupérée. Sécher et placer dans la cuve. Retirer la plaque lorsque le front du solvant est à environ 1 cm du bord supérieur. Sous la hotte, révéler la plaque à la vanilline par pulvérisation ou trempage dans un bocal (voir remarque) puis la chauffer à l'aide du sèche-cheveux pour voir apparaître les taches (bleues). Entourer les taches avec un crayon de papier.

Remarques concernant l'expérience

- Si on ne dispose pas de berlingot d'eau de Javel commerciale à 36° ou 9,6 % c.a. correspondant à une solution d'ions d'hypochlorite à $1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (voir la discussion de l'expérience 6.2.6, dosage d'une eau de Javel, pour ces définitions), on peut utiliser une solution d'hypochlorite de sodium de concentration différente en adaptant le volume à introduire de telle sorte à en avoir toujours $0,032 \text{ mol}$ (par exemple 15 mL de solution à 48° ou 32 mL de solution à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- La concentration des solutions d'eau de Javel est peu fiable du fait de la réaction lente des ions hypochlorite sur l'eau. Selon la date du conditionnement, la teneur réelle de la solution en ions hypochlorite est de ce fait quelques fois plus faible que celle indiquée sur l'étiquette, ce qui explique pourquoi il peut être nécessaire d'en introduire une quantité plus importante que prévue.

par rétro-dismutation de l'eau de Javel dans l'acide éthanoïque, d'autre part la déshydratation de l'alcool secondaire, toujours possible à chaud.

- La menthone est un liquide incolore insoluble dans l'eau et peu soluble dans le milieu réactionnel, d'où la formation d'une deuxième phase contenant essentiellement la menthone. Dans le protocole proposé, on se contente de séparer cette phase organique du mélange réactionnel aqueux et de la laver à la soude afin d'éliminer les traces d'acide éthanoïque dissous car cela suffit à mettre en œuvre les méthodes de caractérisations employées (2,4-DNPH et ccm) et permet d'effectuer la manipulation dans des temps raisonnables par rapport à un oral CAPES. La phase organique ainsi récupérée contient encore de l'eau (d'où le fait qu'elle apparaisse trouble) ce qui interdit sa caractérisation par d'autres méthodes telles que la mesure de son indice de réfraction ou la réalisation d'un spectre IR. Une partie de la menthone restant solubilisée dans la phase aqueuse, il est possible d'améliorer le rendement en extrayant la phase aqueuse avec 20 mL de cyclohexane ou d'éther, puis en lavant les phases organiques réunies à la soude puis à l'eau. Enfin, pour éliminer l'eau, les phases organiques sont séchées à l'aide de sulfate de magnésium anhydre, filtrées et le solvant évaporé à l'évaporateur rotatif selon les techniques habituelles de purification en synthèse organique.

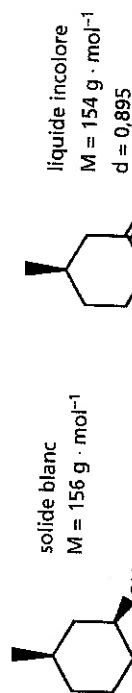
➤ Remarque concernant la ccm

Si on ne dispose pas du révélateur à base de vanilline, il est possible de révéler les composés au permanganate : après élution, tremper la plaque dans une solution aqueuse de KMnO_4 à 0,05 % (0,05 g dans 100 mL) puis chauffer à l'aide du sèche-cheveux. On voit apparaître, de façon furtive mais suffisante pour pouvoir les entourer au crayon de papier, des taches blanches sur fond rose.

Principe

- La méthode d'oxydation sélective d'un alcool secondaire en cétone (l'oxydation d'un alcool primaire par cette méthode ne fonctionne pas), initialement décrite en 1980^{pe(12)} puis reprise dans un article du BUP sur le cyclohexanol^{ter(11)} a été adaptée ici à l'oxydation du menthol en menthone. On peut cependant tout à fait la réaliser de la même façon sur le cyclohexanol si on ne dispose pas de menthol.

Le menthol ((-)-menthol lorsqu'il s'agit de l'extrait naturel), est l'un des constituants de la menthe poivrée appartenant à la famille des terpènes. Son produit d'oxydation, la menthone, est également contenu dans la menthe mais en plus faible proportion, ou bien obtenue par synthèse par oxydation du menthol. Son odeur et sa saveur en font un arôme très utilisé dans les produits alimentaires. Les formules des composés ainsi que leurs caractéristiques sont données ci-après :

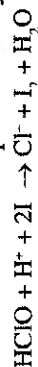


- En milieu acide éthanoïque, l'oxydant est l'acide hypochloreux HClO (forme acide de l'ion hypochlorite ClO^-) et l'équation bilan de l'oxydation d'un alcool secondaire en cétone s'écrit :



Autres réactions intervenant dans le protocole

- Le test au papier imbibé de KI permet de vérifier l'absence ou la présence d'un excès d'eau de Javel (ou d'acide hypochloreux en milieu acide éthanoïque). Les ions I^- sont en effet transformés en diiode brun en présence d'oxydant :



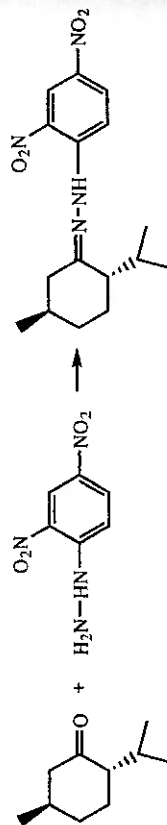
- Lorsque la réaction est terminée, l'excès d'acide hypochloreux est détruit par ajout d'ions sulfite SO_3^{2-} . En toute rigueur, l'espèce réductrice à considérer en milieu acide éthanoïque est l'ion hydrogénéosulfite HSO_3^- (lui-même en équilibre avec H_2SO_3 ou encore $\text{SO}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$), ce qui met en jeu la réaction d'oxydoréduction suivante :



Résultats

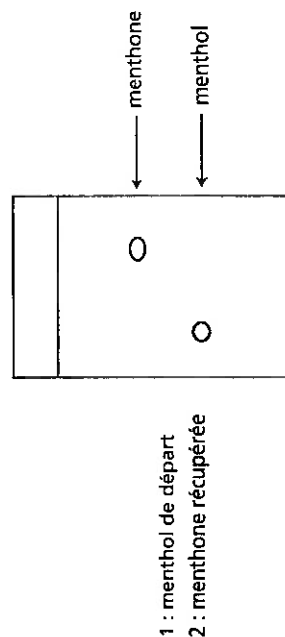
► Test à la 2,4-DNPH

Les cétones réagissent de façon quantitative sur la 2,4-dinitrophénylhydrazine pour conduire à une hydrazone (précipité orange). Pour la menthone, on obtient :



► Chromatographie

Le chromatogramme obtenu est le suivant :



et conduit aux rapports frontaux suivants :

menthol : $R_f \approx 0,39$; menthone : $R_f \approx 0,66$

ce qui est en accord avec la diminution de la polarité de la molécule lorsqu'on passe d'un alcool à une cétone (les composés les moins polaires migrent plus ; voir fiche n° 9 chap. 10).

8.2.6 Obtention simplifiée d'un organomagnésien et addition sur une cétone

Durée de l'expérience : < 15'

Réactifs :

- magnésium en ruban ou en copeaux
- bromobenzène (ΦBr)
- éther diéthylique (de préférence anhydre)
- benzophénone ($\Phi\text{CO}\Phi$)
- acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- acide sulfurique concentré (95 à 98 %)

Dangers et sécurité : bromobenzène (Irritant et Dangereux pour l'environnement), éther diéthylique (Nocif et Extrêmement inflammable), benzophénone (Dangereux pour l'environnement), acide sulfurique concentré (Corrosif) : travailler sous la hotte ; porter des gants et des lunettes ; ne pas rejeter à l'évier ; tenir loin des sources de chaleur.

Matériel :

- 1 cristalliseur contenant un mélange eau-glace,
- tubes à essais (dont 2 tubes secs et 1 grand tube),
- pipettes graduées de 1 et 5 mL, 1 éprouvette de 20 mL,
- 1 baguette de verre, pipettes Pasteur,
- papier abrasif.

Mode opératoire :

- **Formation rapide et simplifiée de l'organomagnésien.**

Préparer sous la hotte un cristalliseur contenant un mélange eau - glace. Décaper à l'aide du papier abrasif et couper en petits morceaux environ 5 cm de ruban de magnésium (ou utiliser une quantité équivalente en copeaux secs). Les introduire dans un tube à essais sec. Recouvrir les copeaux avec environ 4 mL d'éther diéthylique et 1 mL de bromobenzène.

Agiter vigoureusement en faisant des allers-retours rapides dans la solution à l'aide de la baguette de verre pendant 2 à 3 minutes. Tenir simultanément le bas du tube avec la main (gantée) pour le réchauffer. Le mélange devient d'abord opaque puis brunit et l'éther se met à bouillir : placer le tube dans le cristalliseur à froid lorsque c'est le cas. L'organomagnésien formé peut alors être utilisé immédiatement ou mis en attente pour une utilisation ultérieure.

- **Addition de l'organomagnésien sur la benzophénone.**

Dans un autre tube à essais sec, dissoudre environ 0,2 g de benzophénone.

