Des subtances natu rælles aux p roduits chimiques

par Hélène LAURON
Agrégée Préparatrice à l'E.N.S.

Jean -Mau rice MALLET
Agrégé Préparateur à l 'E.N.S.

Hélène MESTD AGH
Maître d e Conféren ce à l'E.N.S.

Chri stian ROL ANDO et J ean-No ël VERPE AUX
Chargés de Recherche au C.N.R.S.

Guy VILLE
Maître de Conférence à l'Université P. et M. Curie

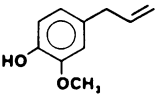
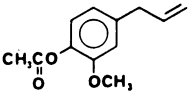
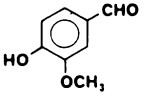
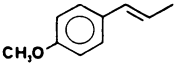
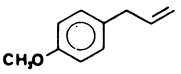
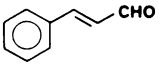
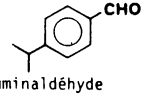
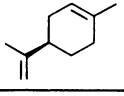
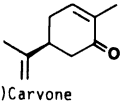
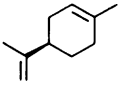
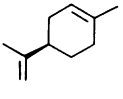
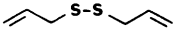
Article publié dans le B.U.P. n° 695, juin 1987.

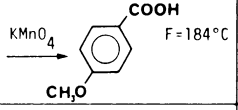
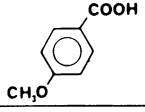
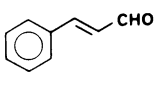
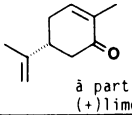
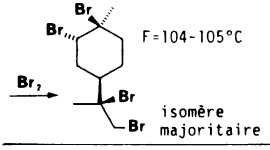
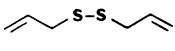
Les produits alimentaires végétaux, en particulier les épices, doivent en général leur arôme à un mélange de molécules relativement volatiles (comportant environ une dizaine d'atomes de carbone). Ce mélange, ou « essence », peut être séparé, par entraînement à la vapeur, des autres constituants végétaux, non entraînables car très peu volatils (biopolymères : cellulose, protéines ; molécules lourdes : pigments, triglycérides) ou solubles dans l'eau (sucres). Dans certains cas l'un des constituants de l'essence est très majoritaire, et peut être caractérisé sans difficulté. Les manipulations décrites ci-après en donnent quelques exemples.

Ces manipulations nous semblent particulièrement bien adaptées à l'enseignement :

— Elles rencontrent intérêt et motivation de la part des étudiants, qui trouvent en général beaucoup de satisfaction à réaliser eux-mêmes le passage du « produit alimentaire » acheté chez l'épicier au « produit chimique » dûment caractérisé.

— Cet intérêt est encore accru quand il est possible d'effectuer une synthèse simple de la molécule naturelle, de façon à identifier le produit extrait au produit synthétique. Nous décrivons quelques-unes de ces synthèses, réalisables en parallèle avec les extractions correspondantes.

	Constituant majoritaire de l'essence	Autres constituants	Chromatographie CCM : Eluant (Méthode de révélation)
Clou de Girofle (10g)	 Eugénol	 Acétyleugénol	ccm : $PhCH_3$-MeOH(95-5) (UV)
Vanille (Gousses-20g)	 Vanilline F=81°C		ccm : CH_2Cl_2-MeOH(97-3) (UV, I_2) Comparaison (ccm) avec éthyl vanilline (arôme artificiel)
Anis (20g)	 Anéthole		ccm : CH_2Cl_2 (UV, I_2)
Cannelle (20g)	 Cinnamaldéhyde		ccm : CH_2Cl_2 (UV, I_2 (lent))
Cumin (20g)	 Cuminaldéhyde		ccm : CH_2Cl_2 (UV)
Carvi (20g)	 (+)Carvone		ccm : CH_2Cl_2 (UV, I_2) $(\alpha)_D^{20} = +62°$
Zeste d'orange (pelure de 3 oranges)	 (+)Limonène	Terpènes en C_{10} Aldéhydes et cétones en C_7 à C_{10}	CPV $(\alpha)_D^{20} = +125°$
Ail (200g ail frais)	 Diallyldisulfure		CPV

Purification Caractérisation chimique	Possibilité de synthèse simple	Possibilité d'extraction directe
Extraction de l'eugénol par une solution de soude. Eugénol ⟶ acétyleugénol Benzoyleugénol F=70°C		Non (on extrait trop de produits lourds)
2,4 DNPH Semicarbazone F=239°C (déc.)		
		CH_2Cl_2
2,4 DNPH Semicarbazone F=215°C (déc)		Non(on extrait trop de produits lourds)
2,4 DNPH F=241°C Semicarbazone F=216°C		CH_2Cl_2
2,4 DNPH Semicarbazone	 à partir du (+)limonène	CH_2Cl_2
		Pentane
		

— Enfin, ces manipulations ne nécessitent que du matériel classique de chimie organique. Dans certains cas (en particulier quand l'extraction directe par un solvant peut remplacer l'entraînement à la vapeur) on peut utiliser un matériel restreint, l'équipement le plus coûteux étant probablement l'évaporateur rotatif (pas totalement indispensable mais extrêmement utile).

Selon les variantes choisies, en particulier dans la caractérisation des produits, on pourra utiliser ces expériences à différents niveaux, de l'enseignement secondaire (caractérisation chimique simple des groupes fonctionnels) à l'enseignement supérieur (étude spectroscopique complète : RMN, IR... ; synthèse organique). Une méthode de caractérisation particulièrement utile à tous les niveaux est la ccm (chromatographie sur couche mince) : dans la plupart des cas elle permettra de comparer l'essence naturelle au produit authentique commercial (en général peu coûteux ; une petite quantité suffit).

Le tableau précédent résume les manipulations proposées. Il est suivi de la description des modes opératoires.

EXTRACTION DES ESSENCES VEGETALES :

mode opératoire général

Pour chacun des produits naturels proposés, la quantité indiquée dans la première colonne du tableau permet d'obtenir quelques centaines de mg d'essence. Ces produits de départ doivent tout d'abord être grossièrement pilés (épices) ou coupés en petits morceaux (vanille, zestes d'orange).

Entraînement à la vapeur.

On peut utiliser soit un montage classique d'entraînement à la vapeur, permettant de faire buller la vapeur dans le mélange eau + matériau à extraire (A), soit un montage de distillation simple (B). Dans ce dernier cas, il peut être nécessaire de rajouter de l'eau au cours de la distillation. Recueillir environ 200 ml de distillat, ce qui dure à peu près 1 h 30.

On peut parfois séparer directement l'essence qui est sous forme de gouttes huileuses à la surface du distillat, mais cette méthode n'est guère pratique et ne permet pas de récupérer la totalité du produit. Dans ce cas, sécher l'essence sur quelques grains de chlorure de calcium.

Il est préférable d'extraire le distillat avec un solvant (2×50 ml), en général du dichlorométhane. L'éther et parfois le pentane (orange, ail) peuvent aussi convenir. Sécher la phase organique sur $MgSO_4$, filtrer, évaporer le solvant.

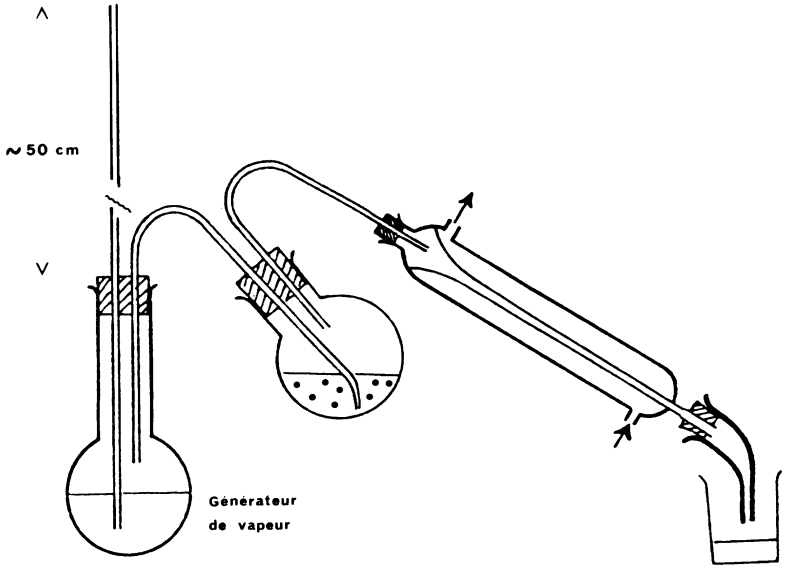


Fig. 1 (A)

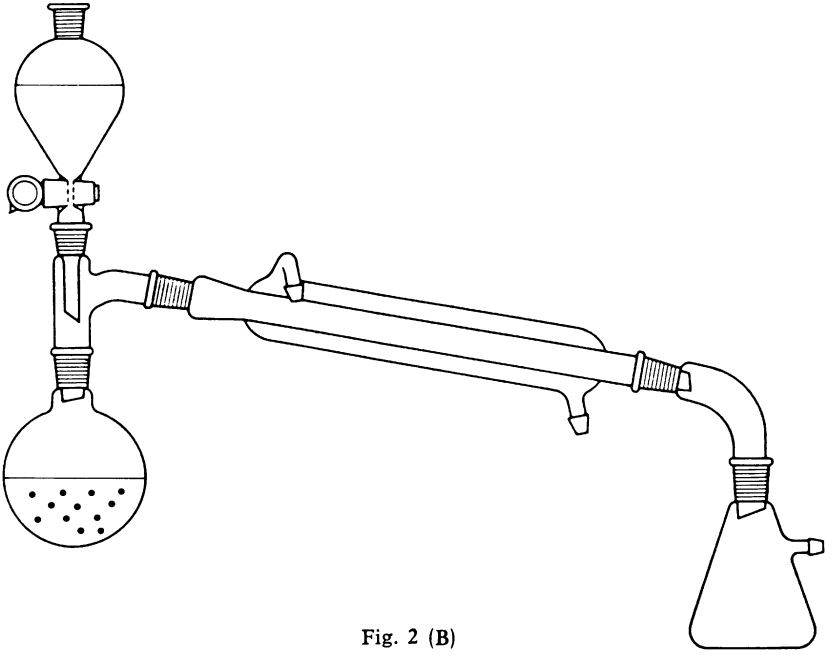


Fig. 2 (B)

Extraction directe par un solvant.

Cette méthode est moins sélective que l'entraînement à la vapeur car elle ne permet pas toujours d'éliminer les produits non volatils (triglycérides en particulier). La dernière colonne du tableau indique dans quels cas et avec quel solvant on peut cependant l'utiliser.

Agiter le produit de départ bien divisé avec 100 ml de solvant, 30 mn à température ambiante (utiliser une agitation magnétique efficace). Laver à l'eau la solution organique, sécher sur $MgSO_4$, filtrer, évaporer le solvant.

L'essence obtenue contient parfois des impuretés solides (triglycérides par exemple) que l'on peut éliminer en utilisant leur insolubilité dans un autre solvant. Dans le cas du cumin et du carvi ajouter à l'essence quelques ml d'éthanol. Filtrer pour éliminer les impuretés insolubles et utiliser la solution éthanolique pour préparer les dérivés caractéristiques.

Chromatographie sur couche mince (ccm).

Les ccm sont réalisées sur plaques de silice contenant un indicateur fluorescent à l'UV (254 nm). La révélation à l'UV permet la détection de tous les produits aromatiques.

On peut aussi révéler à l'iode : placer la plaque dans un pot fermé contenant quelques cristaux d'iode, ou mieux de l'iode adsorbée sur silice ou alumine (révélation plus rapide qu'avec la vapeur d'iode). Il existe d'autres méthodes de détection utilisant divers réactifs (H_2SO_4 ; 2,4 DNPH...) que l'on dépose sur la plaque à l'aide d'un vaporisateur.

Préparation de dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Pour 100 ml de solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine : dissoudre 5 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans 60 ml d'acide phosphorique à 85 % (chauffer au bain-marie). Ajouter 40 ml d'éthanol, laisser reposer et filtrer sur fritté. Le filtrat est environ 0,25 M en DNPH.

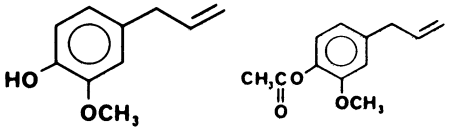
Ajouter 10 - 15 ml de cette solution à 0,4 g d'essence en solution dans quelques ml d'éthanol. Agiter quelques minutes, filtrer le précipité rouge obtenu, laver avec un peu d'éthanol, recristalliser dans l'éthanol.

Préparation des semicarbazones.

Dissoudre 0,5 g de chlorhydrate de semicarbazide et 0,7 g d'acétate de sodium dans 4 ml d'eau. Ajouter une solution de 0,4 g d'essence dans 7 ml d'éthanol et chauffer 15 mn à 60 - 80 °C.

Ajouter lentement de l'eau chaude jusqu'à ce que la solution se trouble légèrement, et laisser le produit cristalliser par refroidissement. Filtrer les cristaux. Recristalliser si nécessaire dans un mélange éthanol - eau (dissoudre dans la quantité minimale d'éthanol chaud et ajouter de l'eau goutte à goutte jusqu'à ce que la solution se trouble). Dans certains cas (cinnamaldéhyde, vanilline) la semicarbazone cristallise directement dans le mélange réactionnel.

ESSENCE DE CLOU DE GIROFLE



Séparation de l'eugénol et de l'acétyleugénol.

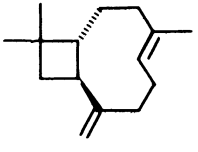
Après entraînement à la vapeur des clous de girofle, extraire le distillat au dichlorométhane. Extraire ensuite la solution obtenue avec une solution de soude environ 2 M (3×30 ml). La phase organique, après séchage ($MgSO_4$) et évaporation, fournit environ 0,3 g d'acétyleugénol (impuretés : eugénol résiduel, caryophyllène) (*).

Neutraliser la phase aqueuse basique (acide chlorhydrique concentré jusqu'à pH acide, on observe la séparation de l'eugénol) puis réextraire au dichlorométhane (2×50 ml). Laver à l'eau, puis sécher ($MgSO_4$) la phase organique obtenue. Après évaporation du solvant, on obtient environ 1 g d'eugénol pratiquement pur.

Acétylation de l'eugénol obtenu.

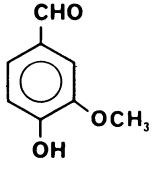
Dissoudre 0,5 g d'eugénol dans 5 ml de solution de soude 2 M et ajouter 0,3 ml d'anhydride acétique, avec agitation magnétique. Après 20 mn d'agitation à température ambiante, extraire au dichlorométhane (2×15 ml). Laver la phase organique avec 15 ml de solution de soude 2 M puis à l'eau, sécher ($MgSO_4$), évaporer. On obtient environ 0,4 g d'acétyleugénol, que l'on peut comparer (ccm, IR, odeur...) avec l'eugénol et l'acétyleugénol naturels obtenus.

ccm : éluant toluène-méthanol (95 : 5 en volume). Révéler à l'UV (bien sécher la plaque avant de révéler). On peut aussi révé-

(*) Caryophyllène : 

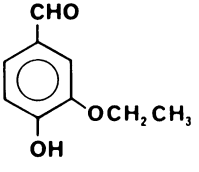
ler à l'iode, mais cette méthode est beaucoup plus sensible à l'eugénol qu'à l'acétyleugénol.

ESSENCE DE VANILLE



La vanilline peut être recristallisée dans l'hexane ou dans l'eau. F = 81 °C.

Comparaison avec l'éthylvanilline.



L'éthylvanilline, de pouvoir aromatisant plus élevé que la vanilline, est parfois employée comme arôme artificiel, en particulier dans certains sucres vanillinés commerciaux (mention : « éthylvanilline » dans la composition). Il est facile de l'extraire.

Dissoudre 40 g de sucre vanilliné dans 150 ml d'eau. Extraire à l'éther ou au dichlorométhane (2 × 50 ml). Laver à l'eau (2 × 30 ml) la phase organique, sécher ($MgSO_4$), évaporer le solvant.

Comparer à la vanilline par ccm : éluant dichlorométhane-méthanol (97 : 3 en volume). Révéler à l'UV ou à l'iode.

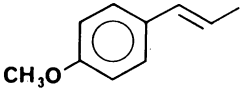
Dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Elle se forme facilement mais est trop peu soluble pour être recristallisée dans l'éthanol ou les solvants usuels : le point de fusion donné par la littérature (269 °C) est difficile à obtenir.

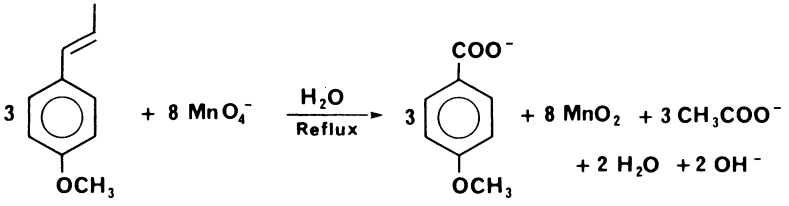
Semicarbazone.

La semicarbazone précipite directement dans le mélange réactionnel. F = 239 °C (déc.).

ESSENCE D'ANIS

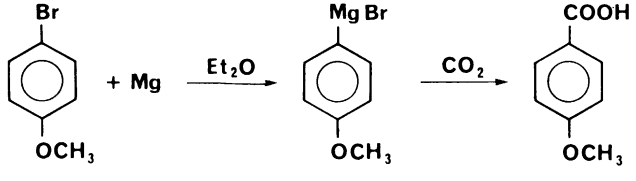


Oxydation en acide anisique.



A 0,3 g d'essence d'anis ajouter 18 ml d'une solution de $KMnO_4$ à 50 g/l et chauffer à reflux 20 mn en agitant. Après refroidissement ajouter, avec une agitation efficace, quelques ml d'une solution M d'acide sulfurique jusqu'à pH acide, puis quelques ml d'une solution concentrée de $NaHSO_3$ (pour réduire en Mn^{2+} le MnO_2 formé) jusqu'à la disparition de MnO_2 marron. Le solide blanc insoluble restant est l'acide anisique. Le filtrer sur verre fritté, laver à l'eau, recristalliser dans l'eau, bien sécher. F = 184 °C.

Synthèse de l'acide anisique.



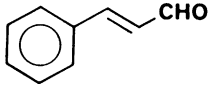
Dans un tricol de 100 ml équipé d'un réfrigérant avec garde desséchante et d'une ampoule d'addition, introduire 0,5 g de magnésium et le recouvrir de 3 - 4 ml d'éther anhydre. Dans un erlenmeyer de 25 ml, peser 3,74 g de parabromoanisole. En introduire environ le quart dans le tricol, et chauffer à reflux (bain-marie). Si au bout de 5 mn de reflux la réaction n'a pas démarré, retirer le bain-marie, ajouter quelques gouttes de dibromo-1,2 éthane et chauffer de nouveau à reflux.

Quand la réaction a démarré (reflux maintenu sans l'aide du bain) dissoudre le reste du parabromoanisole dans 15 ml d'éther

et ajouter la solution goutte à goutte par l'ampoule, de façon à maintenir le reflux (l'addition dure environ 30 mn).

Une fois l'addition terminée, chauffer encore 15 mn à reflux, puis refroidir dans la glace. Dans un bécher de 200 ml, peser 10 - 15 g de carboglace en petits morceaux, puis sans attendre y verser la solution de magnésien en agitant avec un agitateur en verre. Quand toute la carboglace en excès s'est vaporisée, ajouter environ 50 ml d'eau. Ajouter une solution M d'acide sulfurique jusqu'à pH nettement acide (environ 5 ml). Extraire à l'éther (120 + 60 ml). Laver à l'eau (30 ml) les phases éthérées réunies puis les extraire avec une solution de soude M (2 × 30 ml). Si la phase aqueuse contient des particules solides la filtrer sur filtre plissé. Refroidir dans la glace et acidifier à l'acide chlorhydrique concentré (environ 7 ml). Filtrer sur verre fritté, laver à l'eau, recristalliser dans l'eau. Bien sécher, comparer le point de fusion au précédent.

ESSENCE DE CANNELLE



Synthèse de l'aldéhyde cinnamique.

$$\mathrm{Ph\,CHO} + \mathrm{CH_3\,CHO} \xrightarrow[\text{MeOH}]{\mathrm{OH^-}} \mathrm{Ph\,CH = CH - CHO} + \mathrm{H_2O}$$

t. ambiante

Pour minimiser l'autocondensation de l'acétaldéhyde, celui-ci est ajouté lentement à un excès de benzaldéhyde (2,5 équivalents). L'aldéhyde cinnamique est ensuite séparé par distillation fractionnée sous vide.

Dans un ballon de 250 ml muni d'un barreau magnétique, peser 2 g de potasse. Ajouter ensuite 50 ml de méthanol et 30 ml de benzaldéhyde. Placer sur le ballon une ampoule à brome (de préférence avec égalisateur de pression) contenant 50 ml d'une solution à 10 % en volume d'acétaldéhyde dans le méthanol. Placer le ballon dans un bain de glace et additionner lentement l'acétaldéhyde, avec agitation magnétique.

Au bout d'une heure, passer en milieu acide en ajoutant lentement 2 ml d'acide sulfurique concentré avec une pipette Pasteur. Evaporer à sec à l'évaporateur rotatif. Ajouter 50 ml d'éther et 50 ml d'eau. Séparer la phase organique, extraire la phase aqueuse avec 50 ml d'éther une deuxième fois. Sécher la phase

éthérée sur sulfate de magnésium. Evaporer l'éther à l'évaporateur rotatif. Distiller le produit obtenu sous le vide de la trompe à eau (15 mm Hg environ).

Acétaldéhyde : E_{760} = 21 °C,

Benzaldéhyde : E_{760} = 178-185 °C, E_{10} = 62 °C,

Cinnamaldéhyde : E_{760} = 205-252 °C, E_{16} = 127 °C.

Comparer (odeur, IR) le produit obtenu à l'essence de cannelle. ccm : éluant = CH_2Cl_2, révélation UV.

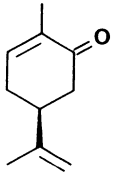
Dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Elle se forme facilement mais est trop peu soluble pour être recristallisée dans l'éthanol ou les solvants usuels : le point de fusion donné par la littérature (255 °C) est difficile à obtenir.

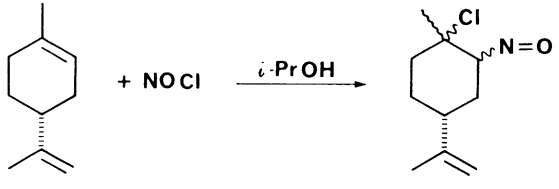
Semicarbazone.

La semicarbazone précipite directement dans le mélange réactionnel, sans qu'il soit nécessaire de chauffer. F = 215 °C (déc.).

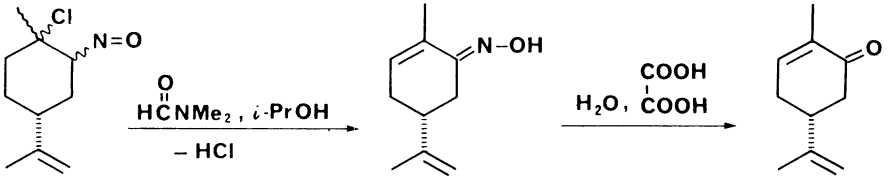
ESSENCE DE CARVI



Synthèse de la (—) carvone à partir du (+) limonène.



NOCl est généré *in situ* par réaction de l'acide chlorhydrique concentré sur le nitrite de sodium.



Pour éviter l'isomérisation en carvacrol (*) au cours de l'hydrolyse acide de l'oxime, la carvone doit être hydrolysée en milieu acide faible, et distillée par entraînement à la vapeur au fur et à mesure qu'elle est formée.

Nitroso-chlorure de limonène.

Dans un tricol de 500 ml muni de deux ampoules à brome et d'un thermomètre introduire 20 g de (+) limonène et 40 ml d'isopropanol à une température comprise entre 0 et 10 °C. On ajoute simultanément et goutte à goutte par deux ampoules séparées d'une part un mélange de 60 ml d'acide chlorhydrique concentré et 40 ml d'isopropanol (mélange HCl-iPrOH exothermique : refroidir avant l'addition), d'autre part une solution de 10 g de $NaNO_2$ dans 20 ml d'eau, en agitant et en maintenant la température en dessous de 10 °C (l'addition dure environ 30 mn). Agiter encore 15 mn, refroidir dans un mélange glace-méthanol jusqu'à — 10 °C, et filtrer (bien essorer en pressant avec une spatule). Triturer avec 20 ml d'eau pour dissoudre NaCl et recristalliser dans environ 150 ml d'un mélange chloroforme-méthanol (25 : 75 en volume). F = 103 °C.

Carvoxime.

Dissoudre 10 g de nitrochlorure de limonène dans 40 ml d'isopropanol et 5 ml de diméthylformamide.

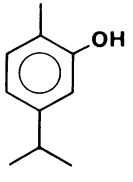
Chauffer 30 mn à reflux, puis verser dans 100 ml de glace. Filtrer, laver le solide avec 3 fois 20 ml d'eau glacée puis 5 ml d'isopropanol froid. La carvoxime peut être recristallisée dans le cyclohexane. F = 66 - 69 °C.

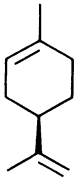
(—) Carvone.

Chauffer 30 mn à reflux un mélange de 4 g de carvoxime et 40 ml d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5 % (en masse), puis entraîner le mélange à la vapeur. Extraire le distillat au dichlorométhane (ou à l'éther). Après séchage et évaporation de la phase organique, on obtient environ 1,6 g (45 %) de (—) carvone, qui peut être comparée à l'essence de carvi (+) carvone. Remarquer la différence d'odeur entre les deux énantiomères.

Pouvoir rotatoire : $\alpha_D^{20} = -62°$ pour la (—) carvone.

(*) Carvacrol :





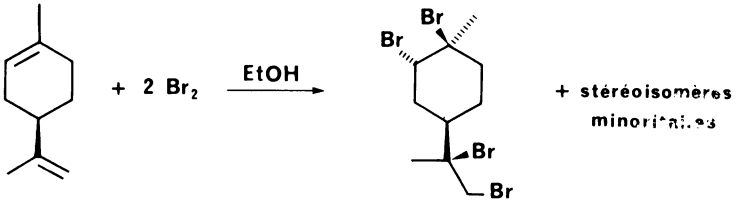
CPV.

Utiliser une colonne peu polaire (SE 30 10 % par exemple).

Pouvoir rotatoire.

$\alpha_D^{20} = +125°$ pour le (+) limonène pur.

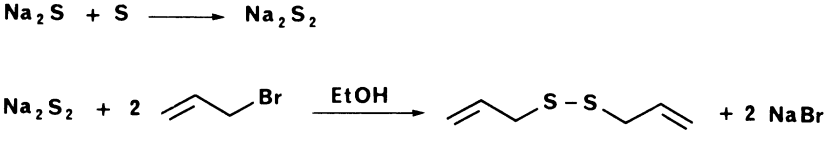
Bromation du limonène.



A une solution de 0,5 g d'essence d'orange dans 2 ml d'éthanol absolu, ajouter goutte à goutte, en agitant, une solution de 0,5 ml de brome dans 5 ml d'éthanol, jusqu'à ce que la couleur du brome persiste. Refroidir dans un bain de glace pour faire cristalliser le tétrabromolimonène. Après filtration et séchage, on obtient environ 0,4 g d'un solide qui peut être recristallisé dans l'éthanol : cristaux incolores. F = 104-105 °C.

ESSENCE D'AIL

Synthèse du diallyldisulfure.



Vol. 87 - Avril 1993

Introduire dans un ballon de 250 ml : 16 g de bromure d'allyle (attention ce produit est lacrymogène), 16 g de sulfure de sodium, 2 g de soufre, 100 ml d'éthanol. Chauffer 1 h à reflux. Evaporer le solvant à l'évaporateur rotatif. Extraire le produit avec 100 ml d'éther environ, laver la phase éthérée avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium puis à l'eau. Sécher sur sulfate de magnésium, évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif.

Distiller le produit obtenu sous pression réduite (trompe à eau). $Eb_{20} = 79\text{-}81\,^{\circ}C$.

Comparer le produit obtenu à l'essence d'ail (odeur, IR, CPV). Pour la CPV, utiliser une colonne apolaire assez chargée (SE 30 10 % par exemple).