

Oxydation du menthol en menthone

par Elisabeth ROUAULT,
Lycée C. Bernard, 75000 Paris
Frédérique GILLES,
Lycée Ozenne, 31000 Toulouse
et André GILLES,
Lycée Déodat de Séverac, 31000 Toulouse

PRÉAMBULE

Le menthol, qui tire son nom de l'essence de menthe, a un goût frais caractéristique. On l'extrait de la menthe japonaise (*mentha arvensis*), en coupant la plante lorsqu'elle est en fleur, en la fumant comme du foin et ensuite en distillant l'essence par entraînement à la vapeur. Le menthol est également préparé artificiellement à partir de la térébenthine. Il est présent dans la menthe ordinaire... Le goût rafraîchissant provient de l'effet du menthol sur les récepteurs de basse température de la peau. En présence de menthol, les capteurs chargés de signaler le froid deviennent actifs à température plus élevée que d'ordinaire. C'est ainsi qu'un milieu qui est effectivement chaud (tel la bouche) peut paraître frais*.

INTRODUCTION

Cette manipulation peut prendre sa place dans les séances de TP des classes de premières et terminales scientifiques (ainsi qu'en premier cycle universitaire) après adaptation éventuelle en fonction de la classe et des conditions locales, compte tenu des précautions à respecter. Elle conduit à manipuler des produits peu courants mais assez bon marché. La technique mise en œuvre pour isoler la menthone nécessite l'emploi d'une ampoule à décanter dont l'usage doit être connu des élèves.

* Extrait de «*MOLÉCULES AU QUOTIDIEN*» de Peter ATKINS (Inter Édition).

La manipulation décrite par la suite n'est pas sans danger : le port des lunettes est obligatoire, celui des gants de protection est vivement conseillé. Ces précautions étant prises, les risques sont très réduits.

NOMENCLATURE

Selon les anciennes recommandations de l'UICPA, les noms du menthol et de la menthone sont :

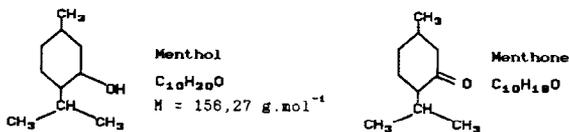
méthyléthyl-2 méthyl-5 cyclohexanol
méthyléthyl-2 méthyl-5 cyclohexanone.

Selon les dernières recommandations de l'UICPA ces noms deviennent :

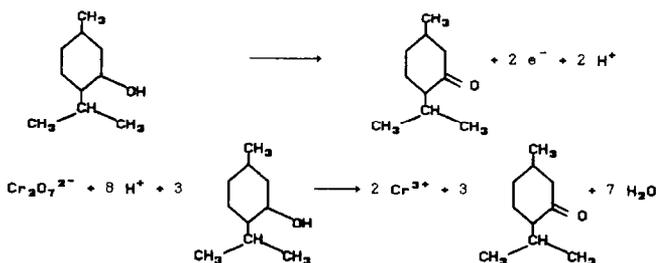
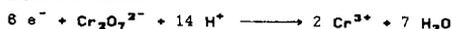
2-(méthyléthyl)-5-méthylcyclohexanol
2-(méthyléthyl)-5-méthylcyclohexanone.

PRINCIPE

Le menthol est un alcool cyclique secondaire, solide à température ordinaire (son point de fusion n'est pas franc : 35,5 à 42,5°C). Il est oxydé en menthone, cétone liquide. L'oxydant est l'ion dichromate en milieu acide.



EQUATION BILAN



PROTOCOLE OPÉRATOIRE

Préparation de la solution de dichromate par les élèves (pour un groupe)

Peser 1,5 g de dichromate de potassium (solide) soit $5 \cdot 10^{-3}$ mol. Dans un erlenmeyer, verser 10 ml d'eau distillée, puis avec précaution, 10 ml d'acide sulfurique concentré (36 N). Le mélange est exothermique. Ajouter le dichromate de potassium et agiter avec un agitateur magnétique (si possible). La dissolution du dichromate s'effectue bien à la température du mélange.

Préparation de la solution de menthol par les élèves

Placer 5 ml d'acide acétique pur dans un erlenmeyer (manipuler sous la hotte avec des gants ; utiliser une éprouvette graduée). Boucher l'erlenmeyer.

Peser 1,56 g de menthol (solide) et les dissoudre dans l'acide acétique.

Réaction d'oxydation

Ajouter progressivement, et en agitant, la solution de dichromate dans la solution de menthol (un agitateur magnétique est souhaitable). Maintenir l'erlenmeyer bouché pendant l'agitation. On observe au début une coloration verte due aux ions Cr^{3+} . Puis le mélange devient marron, la dichromate étant en excès. L'addition doit durer de 10 à 15 minutes.

Extraction de la menthone (à l'éther ou au cyclohexane)

La menthone est soluble dans l'éther et dans le cyclohexane, plus facile à manipuler. En effet, le cyclohexane est moins volatil que l'éther de sorte que la surpression dans l'ampoule à décanter sera nettement plus faible qu'avec l'éther. De plus le cyclohexane est moins toxique. Toutefois, si l'on souhaite évaporer le solvant par tirage à la trompe à eau, l'éther est plus indiqué.

Première extraction : Verser le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter ; ajouter 10 ml de cyclohexane ; agiter l'ampoule retournée en ouvrant fréquemment le robinet.

Laisser décanter.

Séparation des deux phases : la phase organique est la phase supérieure ; faire couler la phase aqueuse dans un béccher (Figure 1) (ne

pas oublier d'enlever le bouchon de l'ampoule à décanter). Récupérer la phase organique dans un deuxième bécher (n° 2).

Deuxième extraction : Introduire la phase aqueuse (n° 1) dans l'ampoule à décanter avec 10 ml de cyclohexane ; agiter en ouvrant de temps en temps le robinet ; séparer à nouveau les phases comme précédemment : verser la phase aqueuse dans le bécher n° 1. On jettera par la suite la phase aqueuse. La phase organique est additionnée à celle déjà contenue dans le bécher n° 2.

Lavage des phases organiques (cette opération n'est pas rigoureusement indispensable) :

- Le but de cette opération est de neutraliser l'acide sulfurique présent dans la phase organique (en faible quantité).
- Placer la phase organique dans l'ampoule à décanter. Introduire 10 ml d'une solution de soude concentrée (environ à 5 mol.l^{-1}). Agiter ; laisser décanter ; jeter la phase aqueuse ; recommencer l'opération avec 10 ml d'eau ; vérifier au papier pH si la phase aqueuse est relativement neutre, sinon opérer un lavage supplémentaire.
- La phase organique finale contient donc de la menthone et probablement du menthol qui n'a pas réagi.

Caractérisation de la menthone par la 2,4-dinitrophénylhydrazine

Préparation de la solution de 2,4-DNPH : dans 10 ml d'acide phosphorique concentré, dissoudre 2 g de 2,4-DNPH, puis ajouter goutte à goutte 15 ml d'eau en agitant jusqu'à complète dissolution. A cette solution chaude, ajouter 50 ml d'alcool à 95 %, (un précipité peut apparaître au refroidissement).

Test de caractérisation : dans un tube à essais, verser 2 ml de la solution de 2,4-DNPH, puis 1 ml de la solution de menthone. Agiter et refroidir en laissant le tube dans un verre à pied rempli d'eau et de glace. Un précipité apparaît ; il est léger car la solution de menthone est diluée. On peut faire un test témoin avec une solution de menthol.

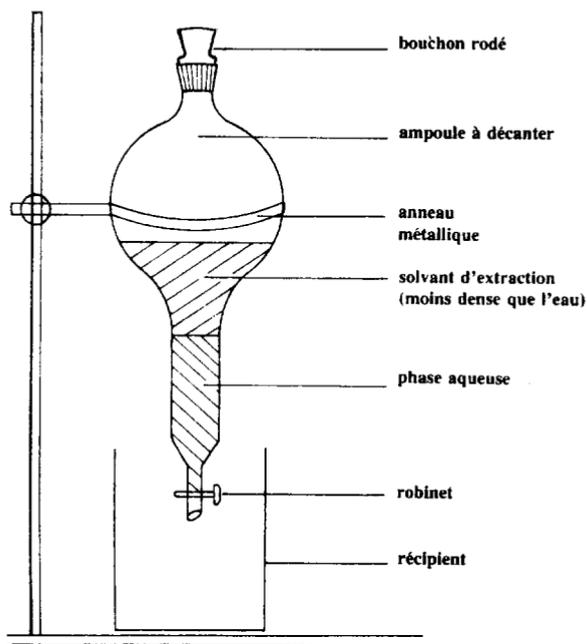


Figure 1 : séparation des phases

REMARQUE

Les solvants organiques s'évaporent très vite lors de l'agitation de l'ampoule et provoquent une surpression dans l'ampoule, ce qui peut avoir comme conséquence l'éjection du bouchon avec projection de liquides. Il convient de maintenir le bouchon et d'ouvrir fréquemment le robinet de l'ampoule après l'avoir retournée.