

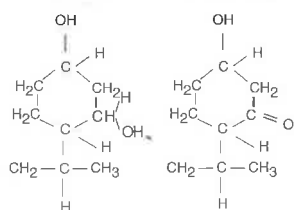
# Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

## Chapitre 8 : Colorants et arômes\* (suite\*\*)

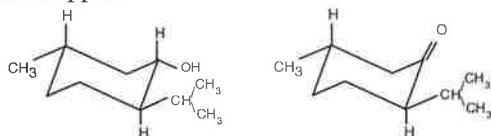
### Oxydation du menthol en menthone (protocole)

#### I - Documentation

- I.1 - Référence : Montpellier, 1990.  
 I.2 - Index thématique : alcool, cétone, oxydation en chimie organique, composés alicycliques, terpènes, huiles essentielles, aromes.  
 I.3 - Utilisation : classes terminales.  
 I.4 - Prolongements : voir « Chimie des odeurs et des couleurs », édité par « Cultures et Techniques », IUFM, 23, rue du Recteur Schmitt, 44072 Nantes Cedex 03, 1993.  
 I.5 - Données :
- |  | Menthol | Menthone |
|--|---------|----------|
| Masses molaires (en g. mol <sup>-1</sup> ) | 156,27  | 154,25   |
| Température de fusion (°C)                 | 43      | - 6,5    |
| Température d'ébullition (°C)              | 215     | 209      |
| Couleur                                    | blanc   | incolore |



Formule semi-développée :



La menthone peut irriter la peau, les yeux et les voies respiratoires.

#### I.6 - Questions

I.6.1 - Le menthol est un alcool. Quelle est sa classe ?

R : secondaire

\* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication : n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

\*\* Les 1re et 2e parties de ce chapitre sont parues respectivement dans le n° 4 (avril 1997, p. 25-28) et le n° 5 (mai 1997, p. 34-38).

I.6.2 - Que donne l'oxydation ménagée de cette classe d'alcools ?

R : des cétones

I.6.3 - Au vu de la formule de la menthone, le résultat de l'oxydation du menthol est-il bien conforme à cette prévision ?

R : Oui

I.6.4 - A la température ambiante, le menthol est-il solide, liquide ou gazeux ?

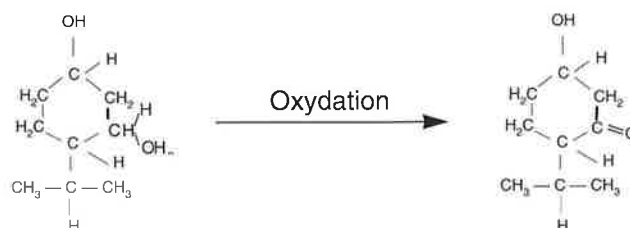
R : solide

#### II - Intérêt de la manipulation

La menthone est un des constituants des huiles essentielles de diverses espèces de menthe (menthe poivrée, pouliot d'Amérique, etc.). Son odeur et sa saveur fraîches sont analogues à celles de la menthe. On peut la préparer par oxydation du menthol, composé à odeur prononcée de menthe. Le menthol existe également dans l'huile essentielle de menthe poivrée sous forme d'ester. On l'obtient aussi par synthèse.

#### III - Mode opératoire

##### III.1 - Réaction

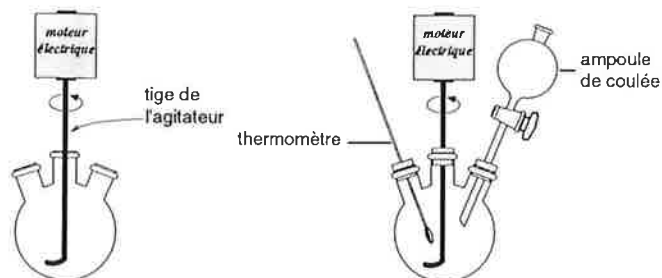


##### III.2 - Schéma du montage

On installe un ballon tricol avec un système d'agitation, un thermomètre et une ampoule de coulée. Le ballon devra pouvoir être chauffé.

Compléter le schéma.

R :



### III.3 - Préparation de la menthone

L'oxydation sera réalisée par l'ion dichromate en milieu acide.

Pour la quantité de menthol à traiter, il faut dissoudre 20 g de dichromate de sodium dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau.

III.3.1 - Quelle est la formule du dichromate de sodium ?

R : Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

On introduit cette solution dans le ballon ; on met l'agitateur en marche, puis on ajoute lentement 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré qui auront été placés dans l'ampoule de coulée.

III.3.2 - Comment se présente l'acide sulfurique concentré ?

R : Liquide sirupeux.

III.3.3 - Quelles précautions faut-il prendre pour manipuler ce produit ?

R : C'est un produit corrosif (gants et lunettes). Pour la dilution, il faut verser l'acide dans l'eau.

III.3.4 - Avec quoi mesurerez-vous les 10 cm<sup>3</sup> ?

R : Avec une éprouvette graduée.

On a décidé d'utiliser 0,1 mole de menthol.

III.3.5 - Quelle masse de ce produit faut-il peser ?

R : 15,6 g

III.3.6 - Quel traitement ferez-vous subir aux cristaux de ce produit pour obtenir une poudre fine ?

R : Broyage au mortier.

Après avoir retiré l'ampoule de coulée, on introduit le menthol dans le ballon, en 4 ou 5 fois, avec une spatule, en faisant une addition chaque fois que l'on constate que la majeure partie de la poudre a été attaquée ; l'opération dure environ 30 minutes.

III.3.7 - Quelle est la couleur initiale dans le ballon ?

R : Orangé.

III.3.8 - Quelle teinte le milieu réactionnel prend-il lorsqu'on ajoute le menthol ? Justifiez votre réponse.

R : Teinte brun verdâtre (présence de Cr<sup>3+</sup>).

Les ions Cr<sup>3+</sup> (verts) proviennent de la réduction de l'ion dichromate orangé par le menthol qui s'oxyde en menthone.

La température s'élève et se fixe aux environs de 55° C. S'il n'en était pas ainsi, on chaufferait légèrement.

III.3.9 - Si, sans chauffage, la température s'élève nettement au-dessus de 55 °C, que proposez-vous de faire pour revenir vers 55 °C ?

R : Refroidir en plongeant le ballon dans un bain d'eau froide.

### III.4 - Séparation de la menthone

Cette opération est longue si on souhaite obtenir de la menthone très pure. Nous en donnerons une description simplifiée. On utilise le fait que la menthone est très soluble dans le toluène. On transvase le contenu du ballon dans une ampoule à décanter ; on y ajoute du toluène ; on agite ; on laisse reposer ; il se forme deux couches :

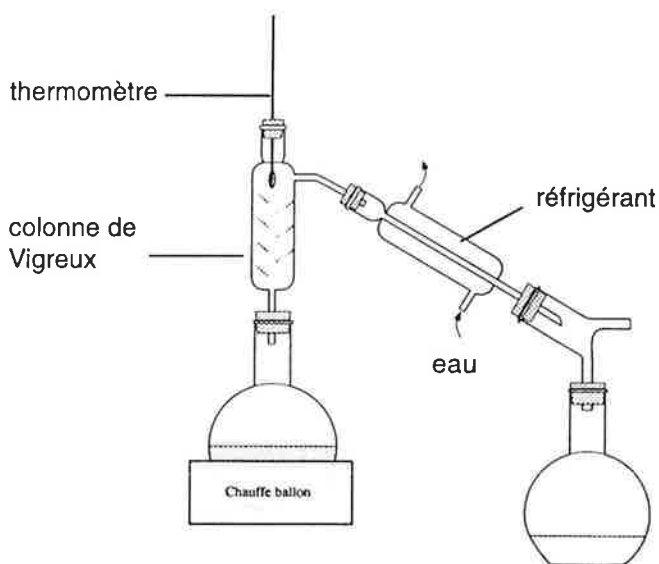
- une phase aqueuse,

- une phase organique : la menthone est en solution dans le toluène.

On recueille séparément les deux phases. Par la suite, pour séparer le toluène de la menthone, on fait une distillation.

Faire le schéma d'un appareil à distiller.

R :



Le toluène « passe » à 110 °C.

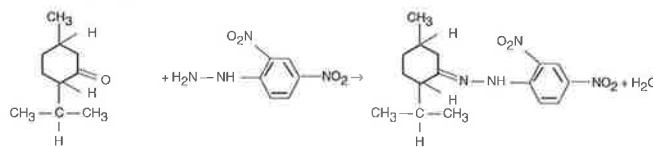
La menthone reste dans le ballon. Il faudrait la purifier. Nous supposons faite cette purification pour répondre aux dernières questions (la purification peut être réalisée par distillation fractionnée soit à la pression atmosphérique, soit sous pression réduite, méthode préférable).

### III.5 - Identification de la menthone

S'assurer que l'on a bien de la menthone repose sur un faisceau de preuves. Nous en demanderons deux.

III.5.1 - Citons un réactif permettant la mise en évidence du groupe fonctionnel qui figure dans la molécule de menthone.

R : La 2,4-dinitrophénylhydrazine est un réactif des cétones.



III.5.2 - Le produit obtenu donne-t-il un test positif avec la liqueur de Fehling ?

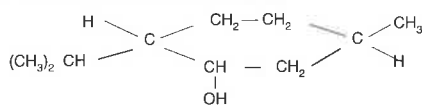
R : Non, la liqueur de Fehling est un réactif des aldéhydes et non des cétones.

**III.5.3 - Indiquez un critère physique qui peut contribuer, lui aussi, à l'identification du produit.**

*R : Produit liquide à température ambiante identifié par son indice de réfraction.*

**III.6 - Questions supplémentaires**

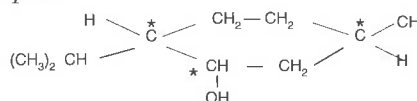
**III.6.1 - La formule du menthol est**



**Combien présente-t-il d'atomes de carbone asymétriques ?**

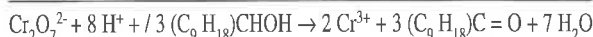
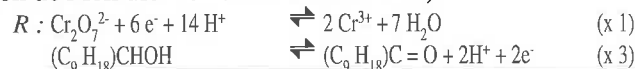
Les repérer par un astérisque.

*R : La molécule comporte 3 atomes de carbone asymétriques.*



*Aix-Marseille, 1990*

**III.6.2 - Écrire l'équation-bilan après avoir écrit les deux demi-équations rédox de son oxydation ménagée (réaction de l'ion dichromate sur le menthol).**



*Créteil, 1991*

**Erratum**

Dans l'article «La valorisation du butadiène et des coupes C4. Relations avec les déficits en isobutène et en propylène » de Bernard Torck (avril 1997, p. 4, note 1), les initiales MTBE ont été explicitées par méthyltétrabutyléther.

Il faut lire : méthyl-tertio-butyléther. Nous prions nos lecteurs et l'auteur de nous excuser pour cette erreur.

# Abonnement à *L'Actualité Chimique* 1997

11 numéros par an

Nom.....Prénom.....

Adresse.....

Code Postal.....Ville.....Pays.....

• **Je désire m'abonner à *L'Actualité Chimique* pour 1997**

**Particuliers/institutions**

France.....10 50 F

Étranger.....1 260 F

**Étudiants\***

France.....420 F

Étranger.....630 F

• **Je désire adhérer à la Société Française de Chimie et recevoir un bulletin d'adhésion**

• **Je désire m'abonner à *L'Actualité Chimique* pour 1997 en tant que membre de la Société Française de Chimie :**

**Personnes physiques**

Sociétaire en activité.....525 F

Autres catégories.....265 F

**Personnes morales**

France.....895 F

Étranger.....1 050 F

Joindre obligatoirement un chèque bancaire ou postal à l'ordre de la SFC ou bon de commande.

**Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.**

**Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.**

**e.mail : sfc@sfc.fr**