

# Le camphre

Cette séance de TP comporte deux parties :

- une première partie sur la synthèse du camphre ;
- une seconde partie sur les préparations thérapeutiques à base de camphre pour les sportifs.

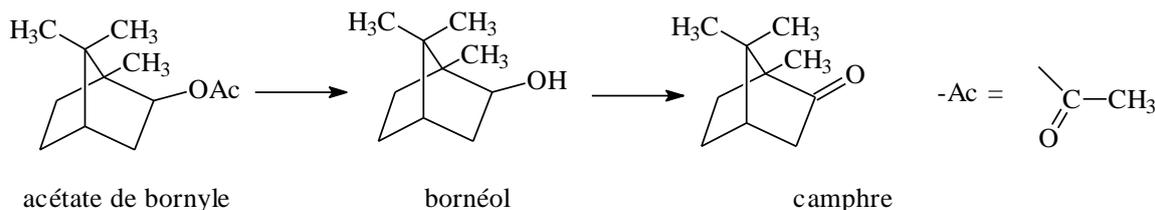
## Sécurité :

**Des gants et des lunettes sont obligatoires pendant toutes les manipulations.**

Nom	Données physico-chimiques	Pictogrammes
Acétate de bornyle	$M = 196,3 \text{ g.mol}^{-1}$ , $t_f = 29 \text{ °C}$ , $t_{cb} = 227,7 \text{ °C}$ peut présenter un phénomène de surfusion ; très légèrement soluble dans l'eau ; soluble dans l'éthanol.	Néant
Bornéol	$M = 154,3 \text{ g.mol}^{-1}$ , $t_f = 208 \text{ °C}$ . se sublime, mais est moins volatil que le camphre presque insoluble dans l'eau soluble dans l'éthanol absolu (176 g dans 100 g d'éthanol) soluble dans l'éther de pétrole, dans la propanone et l'éther diéthylique, nocif par inhalation, contact avec la peau et par ingestion, peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau. facilement inflammable	
Camphre	$M = 152,3 \text{ g.mol}^{-1}$ , $t_f = 180 \text{ °C}$ , $t_{sub} = 204 \text{ °C}$ . se sublime de manière appréciable à température et pression ambiantes nocif par inhalation, contact avec la peau et par ingestion. Facilement inflammable solubilités : 1 g de camphre se dissout dans 800 cm <sup>3</sup> d'eau ou dans 1 cm <sup>3</sup> d'éther diéthylique	  
Hydroxyde de potassium	$M(\text{KOH}) = 56,1 \text{ g.mol}^{-1}$ produit corrosif	
Réactif de Jones	trioxyde de chrome en solution dans l'acide sulfurique ; $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$ (acide chromique, seule espèce à considérer en milieu très acide)	
Trioxyde de chrome	$M = 100 \text{ g.mol}^{-1}$ favorise l'inflammation des matières combustibles corrosif, toxique en cas d'ingestion, peut entraîner le cancer par inhalation, peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau dangereux pour l'environnement (très toxique pour les organismes aquatiques)	    
Acide sulfurique concentré	$M = 98 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 1,84$ degré de pureté en masse : 96% produit corrosif	
Propan-2-ol	$t_{cb} = 82,4 \text{ °C}$ $d = 0,78$ infiniment soluble dans l'eau facilement inflammable ; point éclair = 12 °C	 
Éthanol	$t_{cb} = 78,5 \text{ °C}$ à 760 mm de Hg $d = 0,79$ facilement inflammable : point éclair = 12 °C	
Propanone	$t_{cb} = 56 \text{ °C}$ à 760 mm de Hg $d = 0,79$ infiniment soluble dans l'eau et l'éther diéthylique facilement inflammable : point éclair = -20 °C	 
Éther diéthylique	$t_{cb} = 34 \text{ °C}$ à 760 mm de Hg $d = 0,71$ extrêmement inflammable : point éclair = -40 °C point d'auto inflammation = 180 °C peut former des peroxydes explosifs	 
Éther de pétrole	mélange d'hydrocarbures contenant majoritairement des composés en C <sub>5</sub> et C <sub>6</sub> $t_{cb} = 35$ à 60 °C à 760 mm de Hg $d = 0,65$ facilement inflammable : point éclair = -30 °C	   

## PARTIE 1 – SYNTHÈSE DU CAMPHRE

Actuellement, la majorité du camphre utilisé en France est fabriqué à partir de l' $\alpha$ -pinène, constituant principal de l'essence de térébenthine. Le but de la synthèse est la réalisation des deux dernières étapes de cette synthèse.



**Remarque préalable : les deux préparations peuvent être menées simultanément.**

### 1. Préparation du bornéol

**Q1** Indiquer les précautions à prendre pour l'utilisation de l'hydroxyde de potassium.

**Q2** Écrire l'équation de la réaction de synthèse du bornéol.

- Introduire dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup>, 7,0 mL d'acétate de bornyle, 3,0 g d'hydroxyde de potassium et 15 cm<sup>3</sup> d'éthanol absolu.
- Chauffer à reflux pendant 45 minutes.
- Verser ensuite le mélange dans 75 cm<sup>3</sup> d'un mélange d'eau et de glace et laisser reposer dix minutes.
- Filtrer sur filtre büchner les cristaux obtenus, les laver à l'eau dans un bécher. Filtrer à nouveau sur büchner et bien essorer.
- Dissoudre totalement le produit brut dans environ 25 mL d'éther de pétrole. Transvaser le mélange dans une ampoule à décanter de 100 mL.
- Éliminer s'il y a lieu la phase aqueuse, puis sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre. Filtrer et recueillir le filtrat dans un ballon préalablement taré.
- Éliminer le solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif.
- Peser le produit obtenu : soit  $m_1$  la masse correspondante. Conserver le produit en vue d'une chromatographie sur couche mince.

**Q3** Quel est le rôle de l'éthanol ?

**Q4** Pourquoi verse-t-on le mélange réactionnel dans l'eau glacée ?

**Q5** Pourquoi lave-t-on les cristaux à l'eau ? Comment vérifie-t-on la qualité des lavages ?

**Q6** Pourquoi dissout-on les cristaux dans l'éther de pétrole ?

**Q7** D'où provient la phase aqueuse ?

**Q8** Calculer la masse de bornéol théoriquement attendue. En déduire l'expression du rendement  $R_1$  de cette première synthèse.

### 2. Préparation du camphre

**Q9** Indiquer les précautions à prendre pour l'utilisation du réactif de Jones.

**Q10** Écrire l'équation de la réaction de synthèse, sachant que le couple mis en jeu est  $H_2CrO_4/Cr^{3+}$ .

- Dissoudre 5,5 g de bornéol commercial dans 15 cm<sup>3</sup> de propanone dans un ballon bicol de 250 cm<sup>3</sup> muni d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique et refroidir la solution dans un bain de glace.
- Ajouter goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée avec précautions 9 cm<sup>3</sup> de réactif de Jones fourni (préparé à l'avance à partir de 13,35 g de trioxyde de chrome  $CrO_3$  et 11,5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, le tout étant ajusté à 50 cm<sup>3</sup> avec de l'eau). Le débit de réactif de Jones doit être suffisamment faible pour que l'addition puisse durer au moins 10 minutes.
- Laisser le mélange se réchauffer jusqu'à température ambiante.
- Si la couleur caractéristique rouge du réactif persiste, ajouter goutte à goutte un peu de propan-2-ol.
- Introduire le mélange dans une ampoule à décanter de 250 mL contenant 120 cm<sup>3</sup> d'eau en utilisant quelques cm<sup>3</sup> d'éther diéthylique pour l'entraîner.
- Ajouter 25 cm<sup>3</sup> d'éther diéthylique, décanter et séparer la phase organique.
- Dans l'ampoule à décanter, traiter deux fois la phase aqueuse avec chaque fois 25 cm<sup>3</sup> d'éther diéthylique.
- Laver ensuite l'ensemble des phases organiques avec successivement 25 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée de chlorure de sodium, 25 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium et 25 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée de chlorure de sodium.
- Sécher sur sulfate de magnésium anhydre. Filtrer et recueillir le filtrat dans un ballon de 250 mL.
- Éliminer le solvant grâce à un montage de distillation simple.

- Verser le résidu du ballon dans bécher préalablement taré, refroidir et recueillir les cristaux obtenus, les sécher soigneusement.
- Peser : soit  $m_2$  la masse obtenue. Conserver le produit en vue d'une chromatographie sur couche mince.

**Q11** A quoi sert l'addition du propan-2-ol ? Écrire l'équation de la réaction qui a lieu.

**Q12** Pourquoi utilise-t-on l'éther diéthylique pour effectuer l'extraction ?

**Q13** Quel est le rôle des deux lavages avec la solution saturée de chlorure de sodium ?

Quel est le rôle du lavage avec la solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ? Écrire l'équation de la réaction qui a lieu.

**Q14** Calculer la masse de camphre théoriquement attendue. En déduire l'expression du rendement  $R_2$  de cette deuxième synthèse.

En déduire le rendement global  $R$  de la préparation du camphre à partir de l'acétate de bornyle.

### 3. Contrôle de la réaction par spectroscopie IR

Après avoir réalisé cette synthèse, un opérateur a enregistré le spectre IR du bornéol brut préparé. Ce spectre est donné en annexe, ainsi que les spectres IR de l'acétate de bornyle et du bornéol commerciaux, et les tables nécessaires à l'interprétation des spectres (annexe).

**Q15** Sur les spectres des produits commerciaux, identifier les bandes d'absorption suivantes :

spectre de l'acétate de bornyle : bandes d'absorption situées à  $1248\text{ cm}^{-1}$  et  $1739\text{ cm}^{-1}$  ;

spectre du bornéol : bande d'absorption à  $3336\text{ cm}^{-1}$ .

**Q16** Analyser le spectre du bornéol brut préparé : quelle conclusion peut-on en tirer ?

## PARTIE 2 – LE CAMPHRE ET LE SPORTIF

*Conseils entre sportifs sur un forum...*



Bjr, on m'a indiqué qu'un massage des cuisses à l'huile de camphre permettrait de réchauffer les membres inférieurs notamment lors des cross courts (mise en action très violente et température extérieure basse).  
Merci pour vos avis et conseils

**Massage huile de camphre avant course** par [mich65 \(invité\)](#) (82.226.133.xxx) le 24/01/11 à 18:49:06

ça fait quelques années que j'utilise l'huile camphrée suite aux conseils de mon kiné. Avant les cross et les autres courses je masse bien les quadri les ischios mes mollets et n'oublie pas les articulations et les tendons.  
même si ça t'empêche pas de t'échauffer.....

**Massage huile de camphre avant course** par [Vévé03 \(invité\)](#) (90.0.215.xxx) le 25/01/11 à 19:13:49

Quand, il pleut, c'est bien car l'eau ruisselle sur vos jambes.

*ATTENTION: le camphre ne doit jamais être utilisé pour des enfants de moins de 6 ans ou pour les femmes enceintes. Il est recommandé de faire un test de sensibilité, par exemple à l'intérieur du bras au niveau du poignet avant d'en faire usage.*

Toxicité neurologique à partir de  $50\text{ mg/kg}$

## Formulation d'une préparation thérapeutique

La recherche en pharmacie dite « galénique » travaille à la mise au point de la forme (la formulation) la plus adéquate pour administrer une molécule active donnée : ce peut être un comprimé, une solution liquide, un gel, une poudre, un aérosol, un suppositoire. Chaque formulation tient compte de la chimie de la molécule active mais aussi de la cible, de la partie du corps que l'on cherche à toucher. C'est la **vectorisation du médicament**.

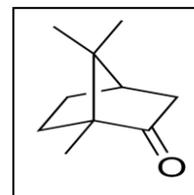
Un médicament se compose d'un ou plusieurs **principes actifs** additionnés d'**excipients**, d'**adjuvants**, d'**aromatisants** et de colorants qui conditionnent en partie son efficacité et sa bonne acceptabilité par le patient.

### 1) Principe actif : le camphre

#### 1.1 Présentation

Le **camphre** se présente comme un solide cristallin, blanc, translucide, onctueux au toucher, rayé par l'ongle, d'odeur vive, de saveur amère et aromatique.

C'est une cétone de formule  $C_{10}H_{16}O$ .



■ Quasi insoluble dans l'eau, il est soluble dans les solvants organiques : Il est soluble dans 840 parties d'eau, insoluble dans la glycérine, soluble dans 0,65 partie d'alcool à 95°, très soluble dans l'éther, les huiles et les essences.

■ Sa densité est de 0,992 à 10°.

Il se sublime à la température ordinaire (à l'air libre) à cause de sa tension de vapeur non négligeable. Pur, il fond à 179,75°C et bout à 204°C<sup>1</sup>

#### 1.2 Indication thérapeutique du camphre en usage externe

Des préparations à base de Camphre sont utilisées en massages externes pour **soulager les douleurs musculaires associées au surmenage**, au **mal de dos**, à l'**arthrite** et à tout **problème musculo-squelettique**. Elles diminuent également l'**inflammation des articulations** et des tendons. Elles soulagent ainsi la douleur et activent le processus de guérison.

Le camphre, entre autres propriétés, est antalgique (il apaise la douleur), anti-inflammatoire, antiseptique, vulnérable\* et résolutif\*. En pratique chez les sportifs, ces massages ont pour but de **chauffer les muscles avant et après l'effort**

#### Vocabulaire

<b>Vulnérable</b>	Du latin <i>vulnerarius</i> (de <i>vulnus</i> , blessure) désigne ce qui est propre à la guérison des plaies ou des blessures, par exemple un produit ou médicament ou une préparation propre à guérir une blessure ou que l'on administre après un traumatisme.
<b>Résolutif</b>	Remède qui favorise la résolution des tumeurs ou d'inflammations

### 2) Excipient

Destinée à recevoir (« excipere » = recevoir en latin) le principe actif du médicament, cette substance doit être dépourvue d'activité propre et participer à l'efficacité du médicament en facilitant la pénétration dans l'organisme ou en agissant sur la libération du principe actif.

Dans le cas, comme ici, des lotions ou des pommades destinées à l'usage externe, l'excipient doit aider le principe actif à traverser la barrière cutanée.

Le principe actif doit être solubilisé (ou en suspension) dans l'excipient.

Pour les préparations à base de camphre, quasiment insoluble dans l'eau, on trouvera deux types d'excipients :

**A)** l'alcool

**B)** les lipides (huiles végétales ou graisses animales, triglycérides naturels) ou les cires (esters d'acides gras et d'alcools de masse molaire élevées), facteurs de consistance dans la fabrication de pommades.

Les préparations à base de camphre sont en général très simples, sans adjuvants ni colorants.

## Approche expérimentale : Préparation d'une pommade de massage pour sportif

D'après « Galénique » par Jean Marie Fonteneau-Anne Marie Orechioni – Jocelyne Pain

D'après le « formulaire national », la formule est la suivante :

*Camphre nature ou synthétique* ..... 20 g  
*Huile de palme* .... 70 g  
*Cire blanche ou cire d'abeille*..... 10 g

## Mode opératoire

- Peser les quantités nécessaires pour préparer 10 g de pommade
- Dans un becher de 100 mL, introduire la cire en pastilles et ajouter l'huile de palme
- Faire fondre au bain marie à une température de l'ordre de 65°C tout en homogénéisant à l'aide d'un agitateur de verre.
- Ajouter le camphre.
- Mélanger jusqu'à ce que la totalité du camphre soit dissous.
- Homogénéiser en remuant délicatement, verser dans le récipient de stockage et laisser refroidir jusqu'à ce que la pommade prenne en masse.
- Préparer une étiquette à coller sur le récipient contenant la pommade et compléter les passages laissés .....

<p><b>Pommade révulsive camphrée à .....%</b></p> <p><b>Indication:</b> .....</p> <p><b>Posologie:</b> masser délicatement la zone concernée avec une petite quantité de pommade</p> <p><b>Précautions d'usage:</b> bien se laver les mains au savon après l'utilisation. Ne pas masser trop longtemps, risque de "surchauffe".</p> <p><b>Date de préparation :</b> .....</p>
---

## Questions à propos de l'excipient de la pommade

### a) A propos de l'huile de palme

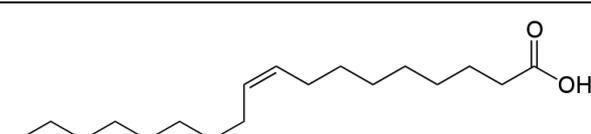
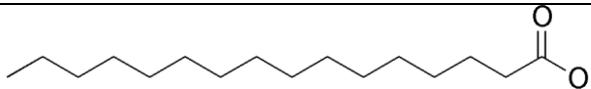
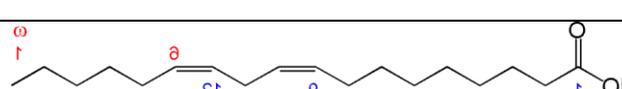
Document 1 : étiquette de la plaquette d'huile de palme commerciale

Analyse moyenne pour 100 g	
Valeur énergétique :	900 kcal (3700 Kj)
Protides	0g
Glucides	0g
lipides	100g
dont acides gras saturés :	49g
dont acides gras monosaturés :	40g
dont acides gras poly-insaturés :	11g
Sel :	0g
Sodium :	0g

Document 2 : [d'après wikipédia] L'huile de palme est constituée de lipides, esters d'acides gras dont la proportion moyenne des plus abondants est la suivante.

Acides gras		Pourcentage
Saturés	Acide palmitique	44%
	Acide stéarique	4,5%
monoinsaturés	Acide oléique	38%
polyinsaturés	Acide linoléique	10%

Document 3 : formules topologiques de quelques acides gras

	Formule topologique
Molécule A	
Molécule B	
Molécule C	

### Questions

- Q1** Les informations données par l'étiquette (document 1) sont-elles cohérentes avec le document 2 ? Justifier la réponse.
- Q2.** Pour chaque formule topologique proposée dans le document 3, proposer une formule moléculaire sous la forme R – COOH en explicitant la chaîne R.
- Q3.** A l'aide des informations du document 2, reconnaître les acides palmitique, oléique et linoléique parmi les molécules A, B et C ; justifier les réponses proposées.
- Q4.** Donner les noms de ces trois acides dans la nomenclature officielle.

### b) A propos de la **cire d'abeille**

*document* : Quelques caractéristiques de la cire d'abeille

Principaux constituants	T fusion	Solubilité	Domaines d'application	Code européen
hydrocarbures(14%), esters (55%) et acides (11%)	62 à 65°C	Insoluble dans l'eau Soluble dans l'alcool, le chloroforme, les graisses ...	Apiculture, Cosmétique et galénique, Imperméabilisation de textiles et cuirs Industrie alimentaire	E 901

- Q5** A l'aide du document justifier la température du bain marie du mode opératoire.
- Q6** Pourquoi la pommade finale a-t-elle un aspect homogène ?
- Q7** A quel domaine d'application correspond le code européen ?

### CONCLUSION – VERIFICATIONS PAR CCM

La mise en œuvre d'une chromatographie sur couche mince permettra de

- vérifier la pureté du produit synthétisé
- vérifier la présence de camphre dans une préparation pour sportifs, le « baume du tigre »

### Matériel

Plaque : à gel de silice

Eluant : mélange cyclohexane/éthanoate d'éthyle (80/20 en volume)

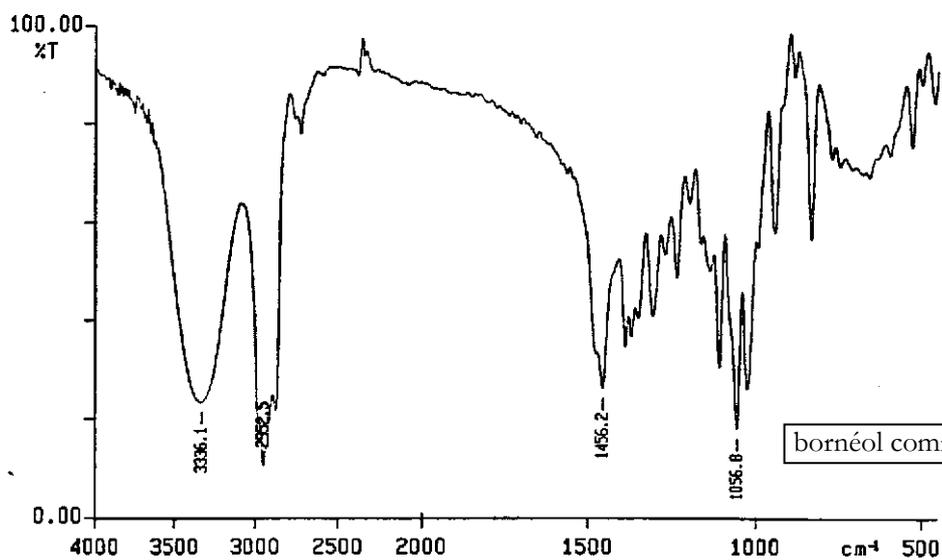
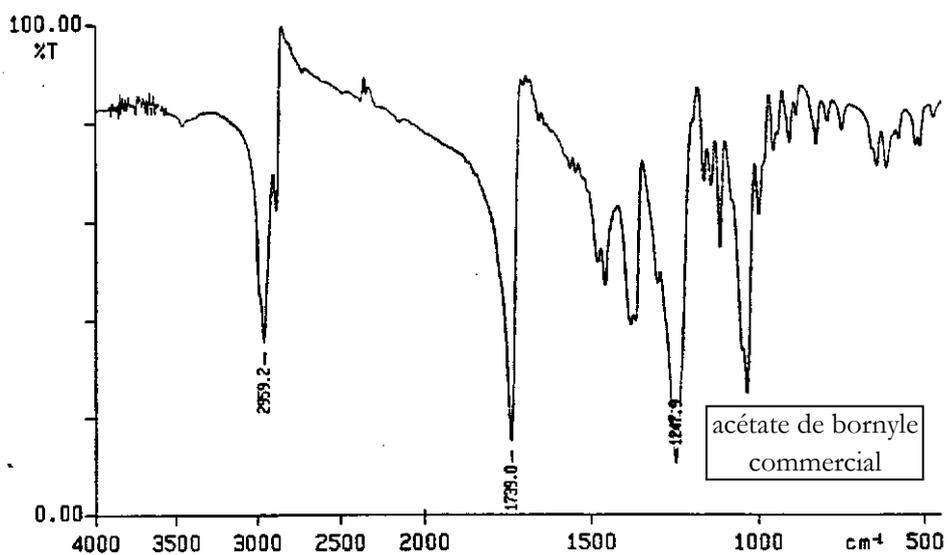
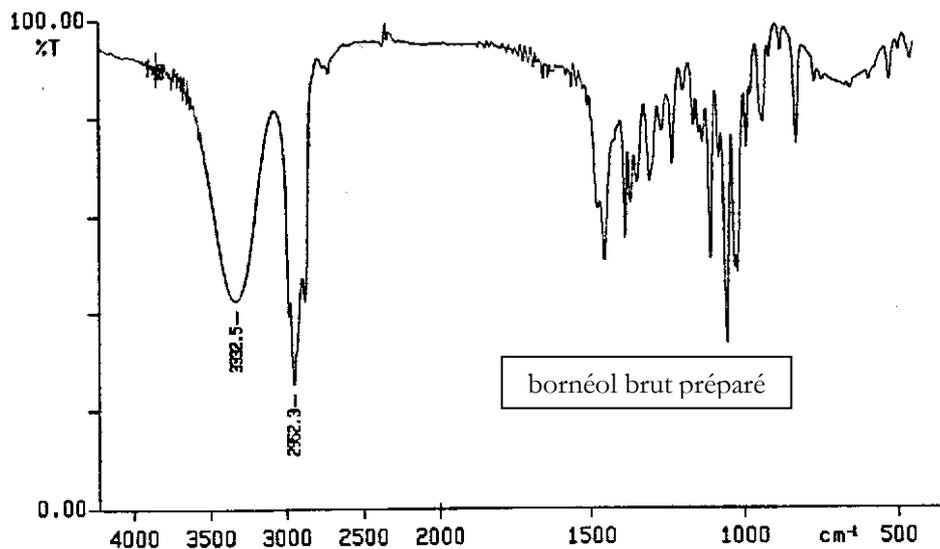
**Réalisation des dépôts** : quatre dépôts seront réalisés après dissolution des produits dans l'éthanol :

- 1- camphre commercial
- 2- baume du tigre
- 3- camphre synthétisé
- 4 - bornéol

**Révélation** : Après élution et séchage à l'air de la plaque, déposez la plaque dans la cuve à iode mise à votre disposition et agitez. Attendre la révélation des produits puis entourer, sans trop tarder, les tâches observées

**Exploitation** : Commenter l'allure du chromatogramme afin d'effectuer les vérifications demandées.

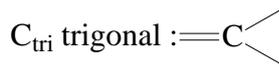
ANNEXE : SPECTRES IR



## SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

**Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.**

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande imine	Valence	3300-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C <sub>di</sub> -H	Valence	≈ 3300	m ou f
C <sub>tri</sub> -H	Valence	3030-3100	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique	Valence	3000-3100	m
C <sub>tet</sub> -H	Valence	2850-2970	F
C <sub>tri</sub> -H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2260	f
C≡N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850 1740-1790	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740 abaissement de 20 à 30 cm <sup>-1</sup> si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO <sub>2</sub> ) conjugué	Valence	1500-1550 1290-1360	F ; 2 bandes
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C <sub>tet</sub> -H	Déformation	1430-1470	F
C <sub>tet</sub> -H (CH <sub>3</sub> )	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Valence	1250-1310	F
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tet</sub> (étheroxydes)	Valence	1070-1150	F
C <sub>tet</sub> -OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tri</sub> (esters)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C <sub>tri</sub> -O-C <sub>tri</sub> (anhydrides)			
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C <sub>tri</sub> -H de -HC=CH- (E)	Déformation	960-970	F
(Z)	Déformation	670-730	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C <sub>tri</sub> -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C <sub>tet</sub> -Cl	Valence	600-800	F
C <sub>tet</sub> -Br	Valence	500-750	F
C <sub>tet</sub> -I	Valence	≈ 500	F
			F:fort ; m:moyen ; f: faible



# TP 2 Le camphre

## Matière d'œuvre

### Matériel (par poste)

1 balance + 3 coupelles de pesée  
1 spatule  
2 bécher de 100 mL  
1 plaque chauffante  
1 agitateur en verre  
1 récipient de stockage (que les élèves pourront emmener)

### Consommables (par poste)

Cire d'abeille en pastilles : 2 g  
Huile de palme (c'est un solide, vendu comme du beurre) : 15 g  
*On trouve cire d'abeille et huile de palme dans les magasins bio.*  
Camphre solide, préalablement râpé : 4 g  
Camphre commercial en solution dans l'éthanol pour CCM  
Bornéol en solution dans de l'éthanol pour CCM  
1 Plaque de silice pour CCM + cuve à élution.  
Piques ou capillaire pour les dépôts (1 par poste + 3 pour la salle)  
Eluant pour CCM (cyclohexane 80% /éthanoate d'éthyle 20%) : 15 mL  
1 baume du tigre (pour la classe) ou pommade lumbalgine®.  
éthanol : 20 mL  
Pot à confiture + sable + cristaux de diiode pour révélation CCM (sous hotte)

Info Composition des baumes du tigre (wikipedia) :

Produits	Baume du tigre rouge	Baume du tigre blanc	Huile baume du tigre
<a href="#">Camphre</a>	25 %	25 %	15 %
Huile de <a href="#">menthe</a> <i>Pudina (mint. arvensis)</i>	10 %	16 %	8 %
<a href="#">Huile de cajeput</a>	7 %	- %	-
Huile d' <a href="#">eucalyptus</a>	-	13 %	-
Huile de Dalchini ( <i>Cinnamomum cass.</i> )	5%	-	-
Huile de <a href="#">clous de girofle</a>	5 %	1.5 %	-
Huile de Nilgiri ( <i>Eucalyptus globulus</i> )	-	-	6 %
Huile essentielle de Gandhapura	-	-	38 %

### Composition du médicament LUMBALGINE

	p 100 g
Salicylate de glycol	10 g
Camphre	3,5 g
Lévomenthol	1 g
Nicotinate de benzyle	1 g