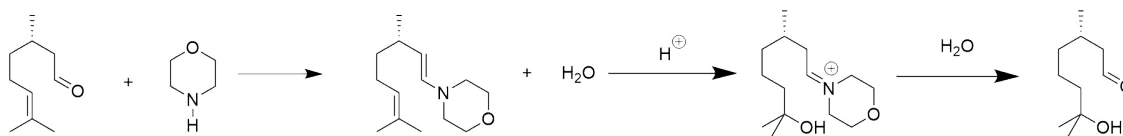


HYDRATATION DU CITRONELLAL

Référence : Drouin p128



1 Protocole

1.1 Produit

Composé	M (g/mol)	n (mmol)	Eq.	Toxicité
(-)-citronellal	154,25	15,65	1	Peut provoquer une allergie
morpholine	87,12	18,95	1,2	Inflammable, nocif si ingéré
Acide sulfurique 98%	98,07	62,6	4	corrosif
ether	/	/	/	Inflammable
hydroxyde de sodium 35 %	40	/	/	corrosif
produit : hydroxycitronellal	172,25	15,65	1	

— Saumure

— NaCl solide pour bain glace-sel

1.2 Manipulation

1. Dans un ballon tricol de 25 mL, introduire 2,415 g de citronellal. Refroidir avec un bain de glace et ajouter 1,65 mL de morpholine et les additionner goutte à goutte sous agitation en veillant à ce que le mélange ne chauffe pas trop. Maintenir l'agitation pendant 15 minutes à température ambiante.
2. Dans un ballon tricol de 25 mL, introduire 2,5 mL d'eau distillée. Refroidir le ballon avec un bain glace-sel et additionner goutte à goutte 3,35 mL d'acide sulfurique sous agitation.
3. Ajouter le contenu du premier ballon goutte à goutte sous agitation. Remonter à température ambiante.
4. Dans un ballon tricol de 500 mL placé dans un bain de glace, placer 100 mL de saumure, 50 mL d'eau, 5,50 mL de solution de soude et 20 mL d'éther. Agiter vigoureusement.
5. Ajouter goutte à goutte le contenu du ballon contenant le mélange réactionnel. Rincer le ballon avec de l'éther. Contrôler le pH et l'ajuster à 5 avec la solution de soude.
6. Placer le contenu du ballon dans une ampoule à décanter, récupérer la phase organique.

7. Extraire la phase aqueuse avec 2 fois 10 mL d'éther
8. Laver les phases organiques réunies avec 2 fois 4 mL de saumure. Sécher sur sulfate de magnésium
9. Évaporer le solvant à température ambiante.

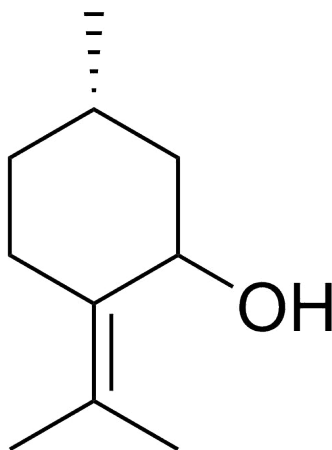
Caractérisation : CCM dans l'éther, révélation à l'acide phosphomolybdique ; spectre infrarouge des différents intermédiaires ; indice de réfraction (théorique : 1.447-1.450)

2 Exploitation

On peut remplacer le composé énantiopure par un racémique mais ce dernier est généralement moins pur.

On fait un bain glace sel en mélangeant 300 g de glace et 100 g de sel.

En milieu acide, le citronellal peut s'isomériser en pulegol :



On doit donc protéger la double liaison avec la morpholine. On réalise la déprotection par hydrolyse mais cette déprotection est moins rapide que l'hydratation de la double liaison, enrichie en électron.

L'hydratation est parfaitement régiosélective, on forme l'alcool le plus substitué.

Attention, si la protection n'est pas totale et qu'on forme du pulegol, celui-ci peut également s'hydrater.