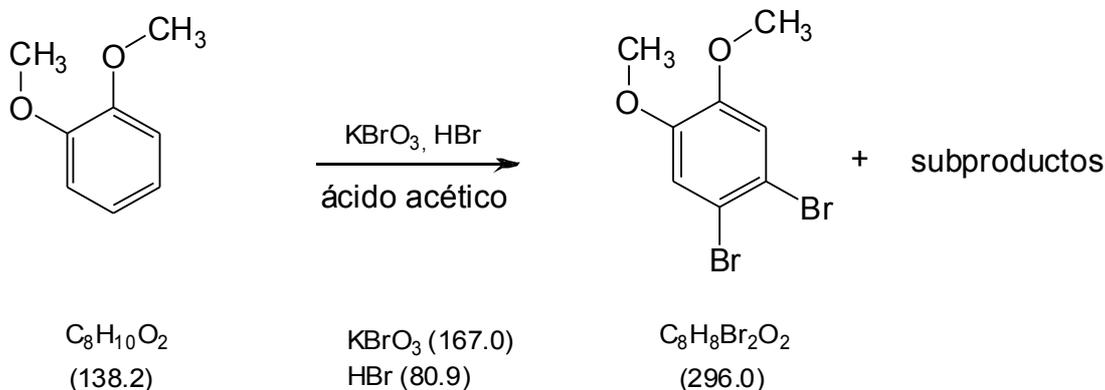


1005 Bromación de 1,2-dimetoxibenceno a 4,5-dibromo-1,2-dimetoxibenceno



Clasificación

Tipos de reacción y clases de productos

sustitución electrófila en aromáticos, bromación de aromáticos aromáticos, bromoaromáticos, aril éter

Métodos o técnicas de trabajo

adición gota a gota con embudo de adición, agitación con barra de agitación magnética, recristalización, filtración

Instrucciones (escala 30 mmol)

Equipo

Matraz erlenmeyer de 250 mL, termómetro, embudo de adición, agitador magnético con calefacción, barra para agitación magnética, embudo Büchner, matraz Kitasato

Productos

1,2-dimetoxibenceno (pf 15 °C, p eb 205 °C)	4,15 g (30,0 mmol)
bromato potásico	3,34 g (20,0 mmol)
ácido bromhídrico (48%)	12 mL (105 mmol)
disolución acuosa de bisulfito sódico (0.2 M)	20 mL
ácido acético (conc.) (p eb 118 °C)	40 mL
etanol (p eb 78 °C)	10 mL

Reacción

Se introducen 4,15 g (30,0 mmol) de 1,2-dimetoxibenceno (veratrol) en un matraz Erlenmeyer de 250 mL equipado con un termómetro y una barra para agitación magnética, y se disuelven en 40 mL de ácido acético concentrado. Se añaden 3,34 g (20 mmol) de bromato potásico que inicialmente no se disuelve en su totalidad. A continuación se añaden 12 mL (105 mmol) de

ácido bromhídrico (48%) gota a gota con agitación a temperatura ambiente. El bromato potásico se disuelve completamente, cuando la temperatura de la mezcla de reacción alcanza unos 45 °C. La mezcla se agita durante otros 30 minutos a temperatura ambiente.

Elaboración

Se añade la disolución a 100 mL de agua con hielo y se agita durante otros 15 minutos. El precipitado se filtra y se lava primero con 20 mL de una disolución 0,2 M de bisulfito sódico y después con 20 mL de agua. Rendimiento bruto: 9,2 g

El producto bruto se recristaliza de 10 mL de etanol y se seca en un desecador a vacío sobre gel de sílice.

Rendimiento: 5,40 g (18,2 mmol, 61%); pf 87 °C

Manejo de residuos

Eliminación de residuos

Residuo	Eliminación
Filtrados acuosos	Mezclas de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
Aguas madres de la recristalización	Disolventes orgánicos, conteniendo halógenos

Tiempo

2,5 horas

Pausa

Antes de la recristalización

Grado de dificultad

Fácil

Instrucciones (escala 100 mmol)

Equipo

Matraz erlenmeyer de 250 mL, termómetro, embudo de adición, agitador magnético con calefacción, barra para agitación magnética, embudo Büchner, matraz Kitasato, rotavapor

Productos

1,2-dimetoxibenceno (pf 15 °C, p eb 205 °C)	13,8 g (100 mmol)
bromato potásico	11,2 g (67.1 mmol)
ácido bromhídrico (48%) (48%)	40 mL (350 mmol)
disolución acuosa de bisulfito sódico (0.2 M)	60 mL
ácido acético conc. (p eb 118 °C)	133 mL
etanol (p eb 78 °C)	25 mL

Reacción

Se introducen 13,8 g (100 mmol) de 1,2-dimetoxibenceno (veratrol) en un matraz Erlenmeyer de 250 mL equipado con un termómetro y una barra para agitación magnética, y se disuelven en 133 mL de ácido acético concentrado. Se añaden 11,2 g (67,1 mmol) de bromato potásico que inicialmente no se disuelve en su totalidad. A continuación se añaden 40 mL (350 mmol) de ácido bromhídrico (48%) gota a gota con agitación a temperatura ambiente. El bromato potásico se disuelve completamente, cuando la temperatura de la mezcla de reacción aumenta. La mezcla se agita durante otros 30 minutos a temperatura ambiente.

Elaboración

Se añade la disolución a 200 mL de agua con hielo y se agita durante otros 15 minutos. El precipitado se filtra y se lava primero con 60 mL de una disolución 0,2 M de bisulfito sódico y después con 100 mL de agua. Rendimiento bruto: 32,7 g

El producto bruto se recrystaliza de 20-25 mL de etanol y se seca en un desecador a vacío sobre gel de sílice.

Rendimiento: 23,0 g (77,7 mmol, 78%); pf 87 °C; pureza por GC 100%

Comentarios

Evaporando el disolvente de las aguas madres en el retavapor y recrystalizando el residuo de etanol, puede aislarse una segunda fracción de cristales menos puros. Los restos de aguas madres contienen principalmente el subproducto 4-bromo-1,2-dimetoxibenceno (ver analíticas).

Manejo de residuos**Reciclado**

Se recoge el etanol evaporado de las aguas madres y se redestila.

Eliminación de residuos

Resíduo	Eliminación
Filtrados acuosos	Mezclas de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
Resíduo después de evaporar el etanol	Disolventes orgánicos, conteniendo halógenos

Tiempo

3 horas, sin recrystalización y secado

Pausa

Antes de la recrystalización

Grado de dificultad

Fácil

Instrucciones (escala 1 mol)

Equipo

Matraz erlenmeyer de 4 L, termómetro, embudo de adición, agitador magnético con calefacción, barra para agitación magnética, embudo Büchner grande, matraz Kitasato, vaso de precipitados de 1 L, vaso de precipitados de 2 L, baño de hielo, rotavapor

Productos

1,2-dimetoxibenceno (pf 15 °C, p eb 205 °C)	138 g (1,00 mol)
bromato potásico	112 g (0,671 mol)
ácido bromhídrico (48%) (48%)	400 mL (3,5 mol)
disolución acuosa de bisulfito sódico (0.2 M)	600 mL
ácido acético conc. (p eb 118 °C)	1,3 L
etanol (p eb 78 °C)	200 mL

Reacción

Se introducen 138 g (1,00 mol) de 1,2-dimetoxibenceno (veratrol) en un matraz Erlenmeyer de 4 L equipado con un termómetro y una barra para agitación magnética, y se disuelven en 1,3 L de ácido acético concentrado. Se añaden 112 g (0,671 mol) de bromato potásico que inicialmente no se disuelve en su totalidad. A continuación se añaden 400 mL (3,50 mol) de ácido bromhídrico (48%) gota a gota con agitación a temperatura ambiente. Cuando la temperatura aumenta hasta se 60 °C y el color de la disolución cambia de amarillo a marrón se interrumpe la adición y la disolución se enfría en un baño de hielo hasta alcanzar la temperatura ambiente. A continuación se añade el resto del ácido bromhídrico a mayor velocidad. Una vez añadido todo el ácido se continúa agitando la mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente.

Elaboración

Se añade la mezcla de reacción a un vaso de precipitados de 2 L conteniendo 1000 mL de agua con hielo y se agita durante 30 minutos. El precipitado se filtra y se lava en un vaso de precipitados de 1 L con 600 mL de una disolución 0,2 M de bisulfito sódico. El precipitado se vuelve a filtrar y se lava en un vaso de precipitados de 1 L con 800 mL de agua, filtrándose nuevamente a continuación. Rendimiento bruto: 339 g

El producto bruto se recrystaliza de 200 mL de etanol. El producto se seca en un desecador a vacío sobre gel de sílice durante varios días hasta que el peso se mantenga constante.

Rendimiento: 271 g (916 mmol, 92%) de 4,5-dibromo-1,2-dimetoxibenceno; pf 87 °C

Comentarios

Evaporando el disolvente de las aguas madres en el rotavapor y recrystalizando el residuo de etanol, puede aislarse una segunda fracción de cristales menos puros. Los restos de aguas madres contienen principalmente el subproducto 4-bromo-1,2-dimetoxibenceno (ver analíticas).

Manejo de residuos

Reciclado

Se recoge el etanol evaporado de las aguas madres y se redestila.

Eliminación de residuos

Residuo	Eliminación
Filtrados acuosos	Mezclas de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
Residuo después de evaporar el etanol	Disolventes orgánicos, conteniendo halógenos

Tiempo

1 día, sin recristalización y secado

Pausa

Antes de la recristalización

Grado de dificultad

Medio (no resulta fácil debido al gran volumen de los productos)

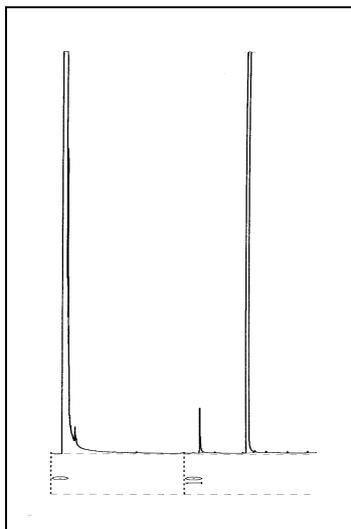
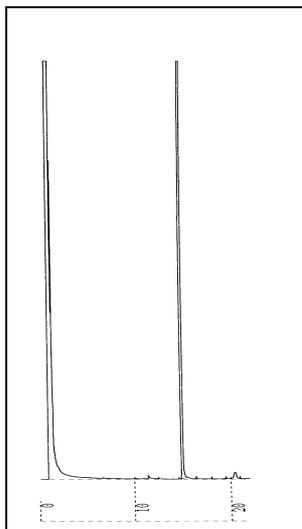
Analíticas

GC

Condiciones de GC:

columna: 5CB Low Blend/MS, longitud 30 m, diámetro interno 0,32 mm, lámina 0,25 μm
inyección: Temperatura inyector 210 °C, inyección partida, volumen inyectado 1 μL
Gas portador: H₂, presión precolumna 50 kPa
horno: 60 °C (2 min), velocidad de calentamiento 10 °C/min, isoterma 240 °C (50 min)
detector: FID, 310 °C
integrador: Shimadzu

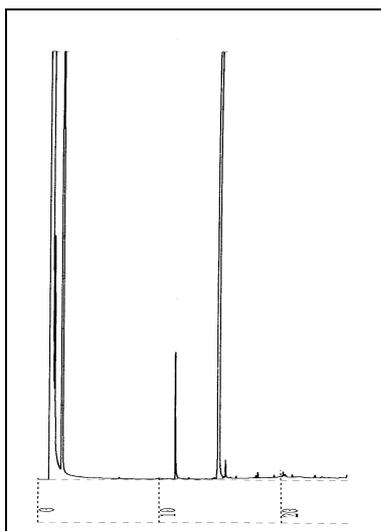
El porcentaje de la concentración se calculó a partir de las áreas de los picos.

GC del producto bruto**GC del producto puro**

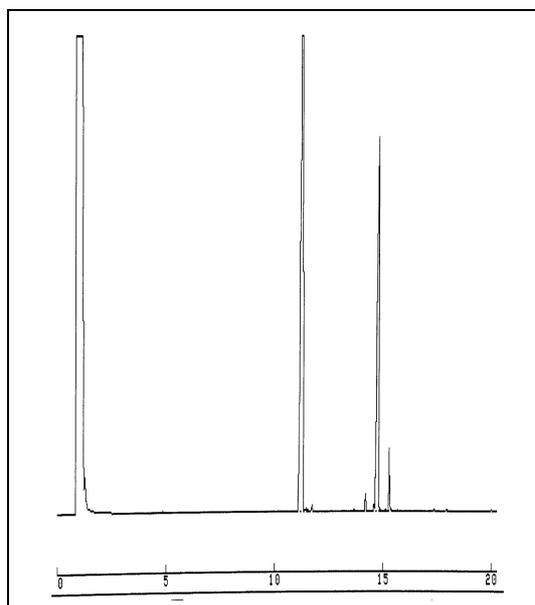
Tiempo de retención (min)	SProducto
14,9	4,5-dibromo-1,2-dimetoxibenceno
11,2	4-bromo-1,2-dimetoxibenceno

El veratrol sin reaccionar (tiempo de retención = 6,4 min) no se detecta.

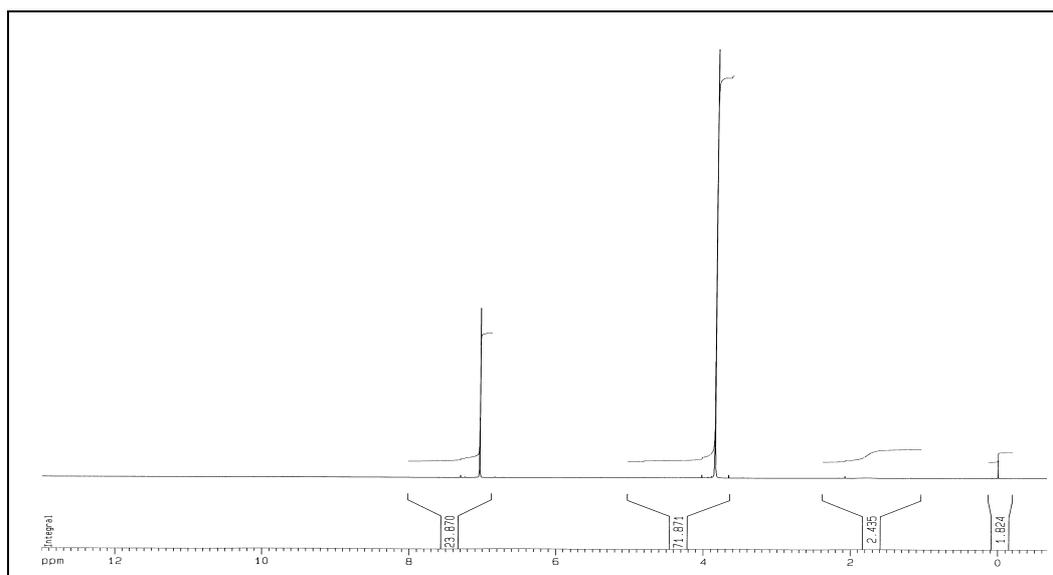
En el producto puro los subproductos se detectan únicamente como trazas.

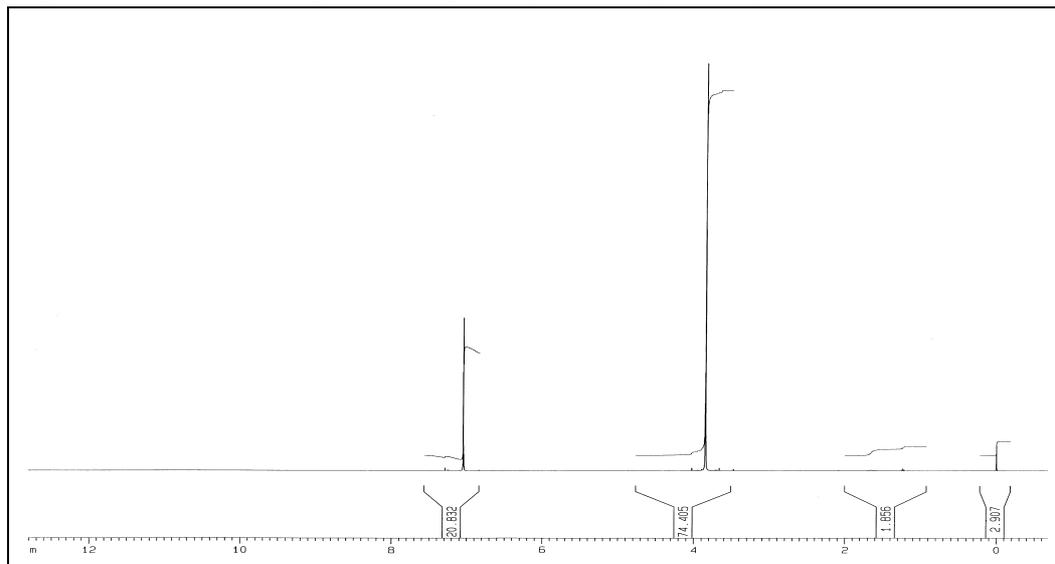
GC de la segunda fracción de cristales

Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
15,1	4,5-dibromo-1,2-dimetoxibenceno	98,3
11,4	4-bromo-1,2-dimetoxibenceno	1,6

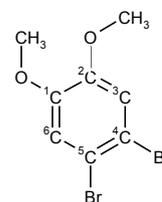
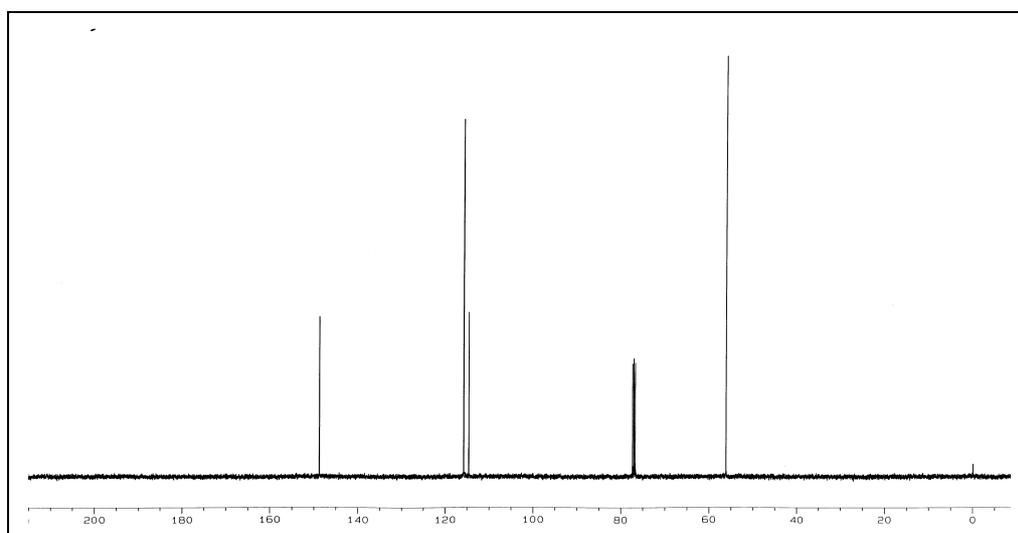
GC de las aguas madres restantes

Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico%
15,0	4,5-dibromo-1,2-dimetoxibenceno	29,4
11,4	4-bromo-1,2-dimetoxibenceno	66,7

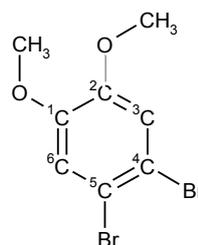
Espectro ^1H NMR del producto bruto (400 MHz, CDCl_3)

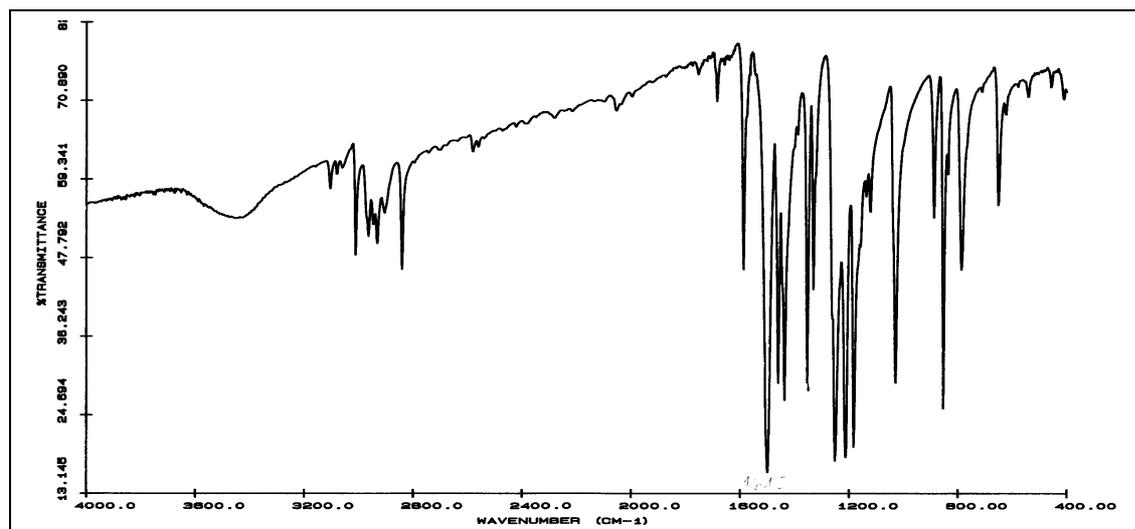
Espectro ^1H NMR del producto puro (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
3,85	S	6	CH_3
7,05	s	2	3-H, 6-H

**Espectro ^{13}C NMR del producto puro (400 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Asignación
56,14	CH_3
114,62	C-4, C-5
115,78	C-3, C-6
148,74	C-1, C-2
76,5-77,5	disolvent



Espectro IR del producto puro (KBr)

(cm ⁻¹)	Assignment
3100 - 3000	tensión C-H, areno
2840	tensión C-H, alcano
1585	tensión C=C, areno