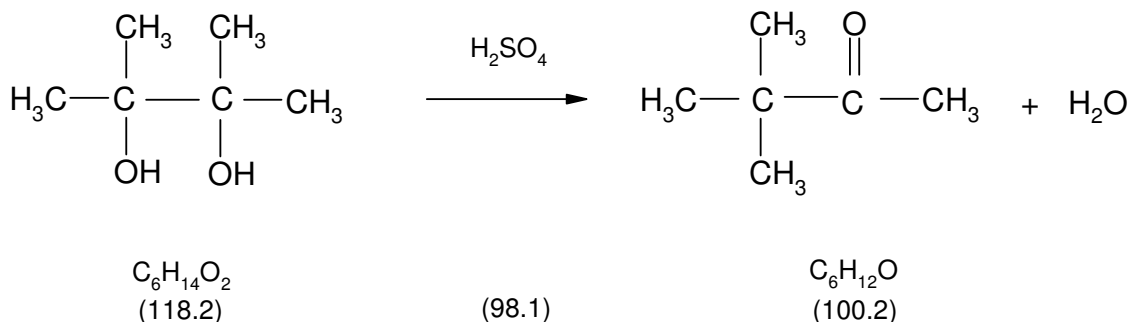


3028 Trasposizione pinacolo-pinacolone



Riferimento in letteratura:

✓ C. J. Collins, *Quart. Rev.* **1960**, *14*, 357;

• Classificazione

Tipo di reazione e classi di sostanze

Trasposizione pinacolica, riarrangiamento di Wagner-Meerwein;
Alcol, chetone;

Tecniche usate

Distillazione/estrazione simultanea (SDE), distillazione su colonna, agitazione con ancoretta magnetica, bagno riscaldante ad olio;

• Istruzioni (scala dell'esperimento: 100 mmol)

Attrezzatura

Pallone da 100 mL, pallone da 50 mL, apparato per estrazioni e distillazioni simultanee (SDE), 2 agitatori magnetici riscaldanti con ancoretta magnetica, colonna Vigreux, apparato per distillazione, 2 bagni ad olio;

Sostanze

pinacolo (pf 38-42 °C)	11,8 g (100 mmol)
acido solforico al 24%	50 mL
<i>tert</i> -butil metil etere (pe 55 °C)	40 mL

Reazione

Scaldare 11,8 g (100 mmol) di pinacolo in presenza di 50 mL di una soluzione di acido solforico al 24% e di 40 mL di *tert*-butil metil etere in un apparato per estrazioni e distillazioni simultanee (SDE) per 45 minuti circa.

Work up

Predisporre un apparato per distillazione e dotarlo di colonna Vigreux; allontanare quindi il solvente dalla fase organica della miscela di reazione tramite distillazione a pressione atmosferica. Una volta terminato, purificare il residuo risultante mediante distillazione frazionata (sempre a pressione atmosferica) ricorrendo alla stessa apparecchiatura già utilizzata.

La frazione che distilla a 105 °C è il prodotto della reazione.

Resa: 7,3 g (72,9 mmol; 73%); punto di ebollizione: 105 °C; aspetto: liquido incolore;

Commenti

È importante che la concentrazione della soluzione di acido solforico non sia inferiore al valore indicato: in caso contrario, infatti, accanto al prodotto principale si otterrebbe una certa quantità del prodotto di eliminazione 2,3-dimetilbut-3-en-2-olo (oppure del relativo isomero riarrangiato). Questo sotto-prodotto, tuttavia, ha un punto di ebollizione (115-117 °C) maggiore di quello del pinacolone e può quindi essere allontanato dalla molecola di nostro interesse, a patto di condurre la distillazione con una certa accortezza (cfr. sezione sulla Caratterizzazione).

Gestione dei rifiuti

Riciclo

Il *tert*-butil metil etere evaporato dalla miscela di reazione viene raccolto e distillato.

La soluzione di acido solforico recuperata dalla miscela di reazione può essere riutilizzata altre 5 volte (circa) per condurre questa reazione.

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Fase acquosa acida (neutralizzata con una soluzione diluita di NaOH)	Miscele acquose di solventi, non contenenti alogeni
Residuo della distillazione	Solventi organici, non contenenti alogeni

Durata dell'esperimento

2-3 ore.

Quando posso interrompere l'esperimento?

Prima della distillazione.

Grado di difficoltà

Facile

- **Istruzioni (scala dell'esperimento: 10 mmol)**

Attrezzatura

Pallone da 50 mL, pallone da 25 mL, apparato per estrazioni e distillazioni simultanee (SDE), 2 agitatori magnetici riscaldanti con ancorotta magnetica, colonna Vigreux, apparato per distillazione (piccolo), 2 bagni ad olio;

Sostanze

pinacolo (pf 38-42 °C)	1,18 g (10,0 mmol)
acido solforico al 24%	12 mL
<i>tert</i> -butil metil etere (pe 55 °C)	30 mL

Reazione

Scaldare 1,18 g (10,0 mmol) di pinacolo in presenza di 12 mL di una soluzione di acido solforico al 24% e di 30 mL di *tert*-butil metil etere in un apparato per estrazioni e distillazioni simultanee (SDE) per 45 minuti circa.

Work up

Predisporre un apparato per distillazione (piccolo) e dotarlo di colonna Vigreux; allontanare quindi il solvente dalla fase organica della miscela di reazione tramite distillazione a pressione atmosferica. Una volta terminato, purificare il residuo risultante mediante distillazione frazionata (sempre a pressione atmosferica) ricorrendo alla stessa apparecchiatura già utilizzata.

La frazione che distilla a 105 °C è il prodotto della reazione.

Resa: 621 mg (6,19 mmol; 62%); punto di ebollizione: 105 °C; aspetto: liquido incolore;

Commenti

É importante che la concentrazione della soluzione di acido solforico non sia inferiore al valore indicato: in caso contrario, infatti, accanto al prodotto principale si otterrebbe una certa quantità del prodotto di eliminazione 2,3-dimetilbut-3-en-2-olo (oppure del relativo isomero riarrangiato). Questo sotto-prodotto, tuttavia, ha un punto di ebollizione (115-117 °C) maggiore di quello del pinacolone e può quindi essere allontanato dalla molecola di nostro interesse, a patto di condurre la distillazione con una certa accortezza (cfr. sezione sulla Caratterizzazione).

Gestione dei rifiuti

Riciclo

Il *tert*-butil metil etere evaporato dalla miscela di reazione viene raccolto e distillato.

La soluzione di acido solforico recuperata dalla miscela di reazione può essere riutilizzata altre 5 volte (circa) per condurre questa reazione.

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Fase acquosa acida (neutralizzata con una soluzione diluita di NaOH)	Miscele acquose di solventi, non contenenti alogeni
Residuo della distillazione	Solventi organici, non contenenti alogeni

Durata dell'esperimento

2-3 ore.

Quando posso interrompere l'esperimento?

Prima della distillazione.

Grado di difficoltà

Facile

• Caratterizzazione

Analisi GC

Preparazione del campione:

- Diluire 2 gocce della fase organica proveniente dalla miscela di reazione in 2 mL di *tert*-butil metil etere e iniettare 2 µL della soluzione risultante.
- Diluire 1 goccia del prodotto distillato in 2 mL di *tert*-butil metil etere e iniettare 2 µL della soluzione risultante.

Condizioni GC:

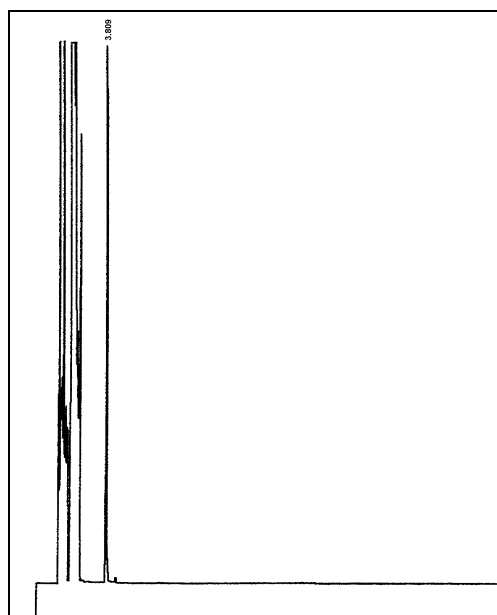
Colonna: Macherey and Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9; lunghezza: 25 m; diametro interno: 0,32 mm; film: 0,25 µm;
Iniezione: Iniettore Gerstel KAS; temperatura dell'iniettore: 250 °C; sistema split di iniezione 1 : 20; volume iniettato: 2 µL;
Gas carrier: N₂; pressione pre-colonna: 62 kPa; flusso: 1,04 mL/min;
Forno: Isoterma a 50 °C;
Rivelatore: FID, 275 °C;

La concentrazione percentuale è stata calcolata tramite i valori delle aree dei picchi.

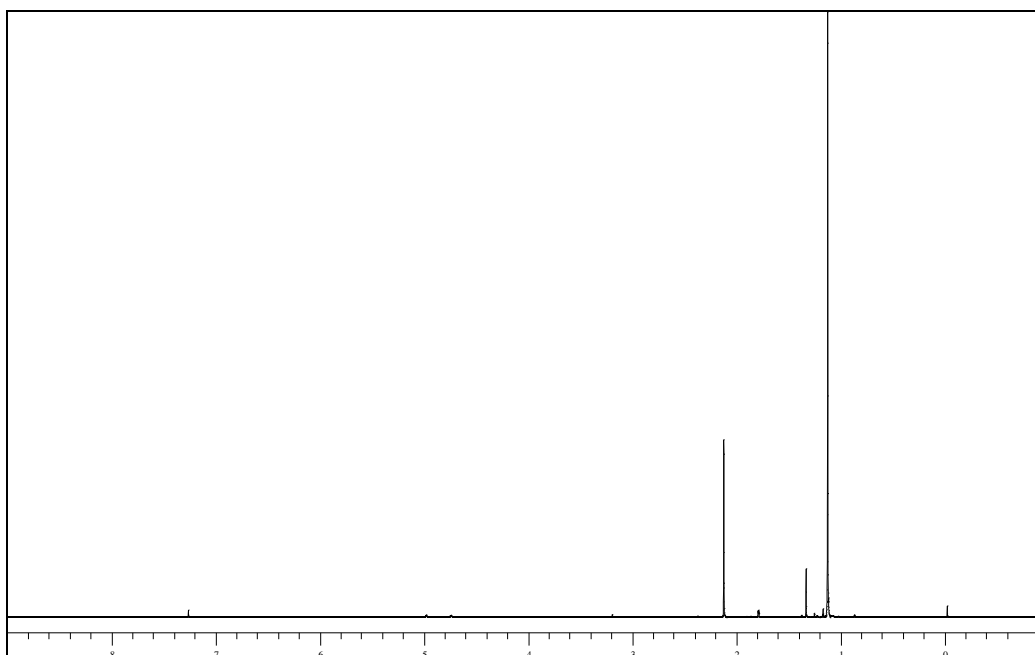
GC del prodotto grezzo

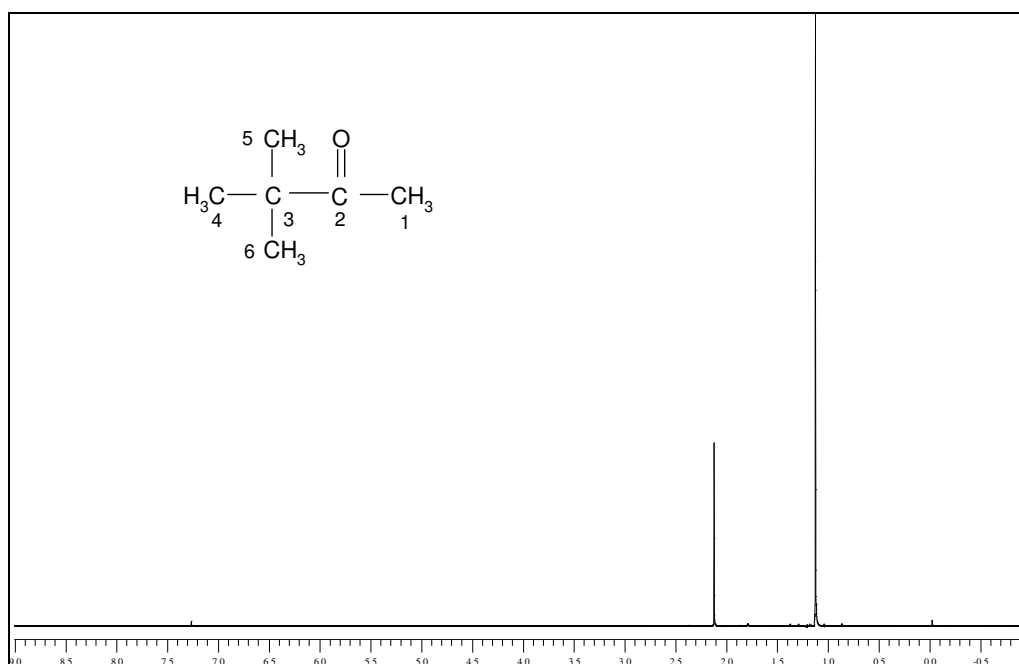


GC del prodotto puro

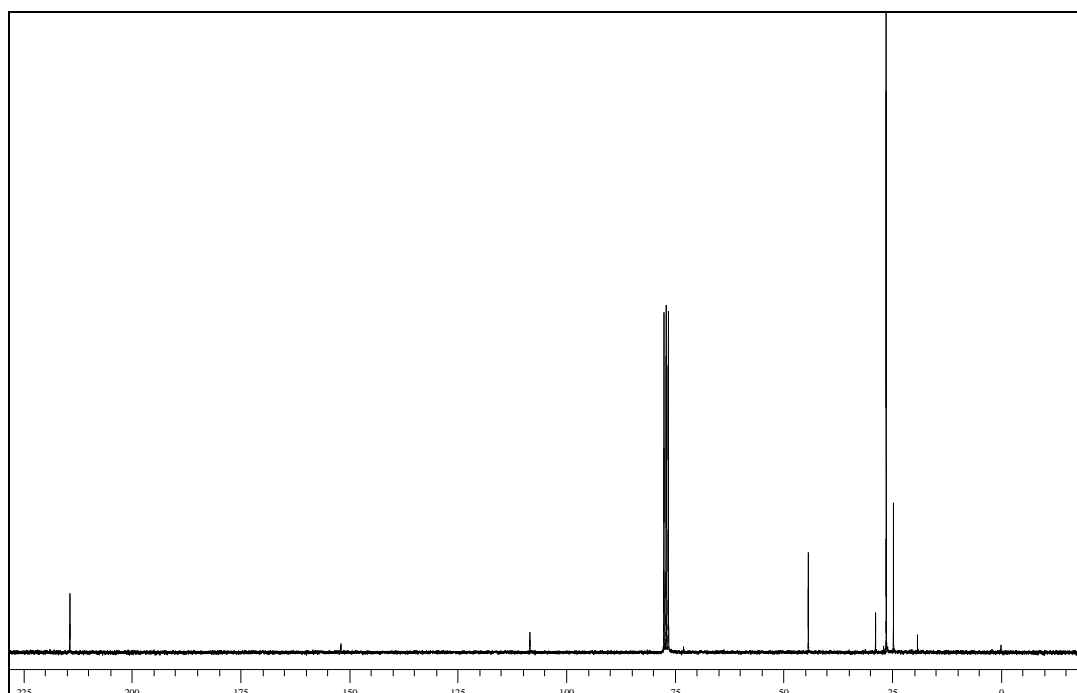


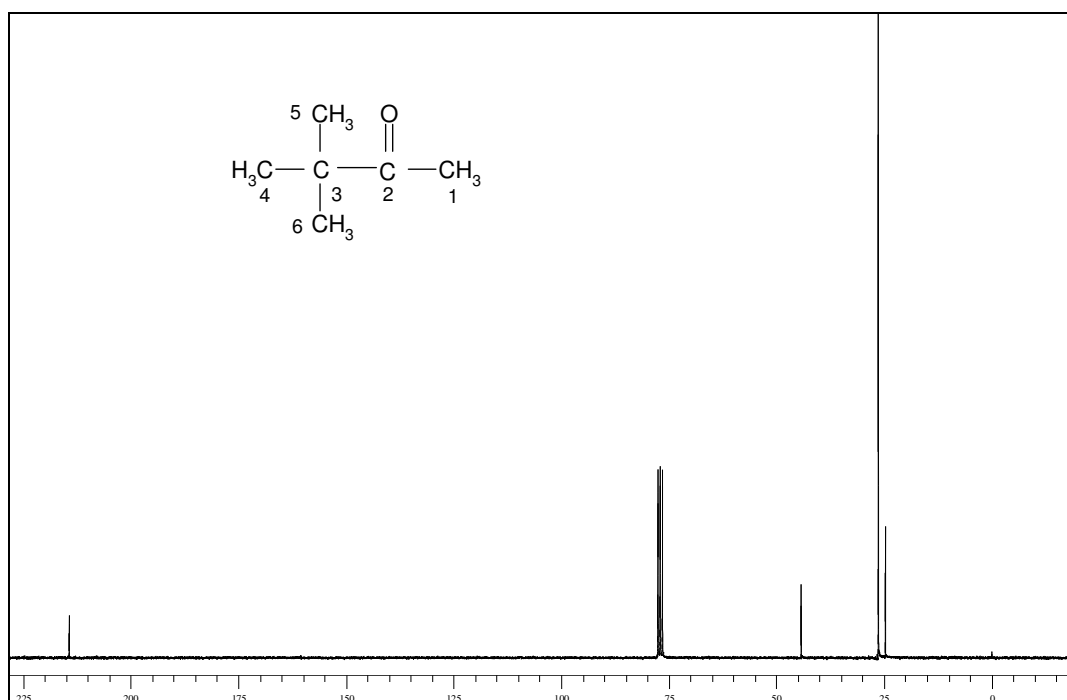
Tempo di ritenzione [min]	Sostanza	Area [%] del picco	
		Prodotto GREZZO	Prodotto PURO
3.8	prodotto (pinacolone, secondo analisi GC/MS, m/e: 100, 85, 57)	92.5	100
4.1	sotto-prodotto (2,3-dimetilbut-3-en-2-olo, secondo analisi GC/MS, m/e: 100, 85, 67, 59, 57, 53)	7.5	

Spettro ^1H NMR del prodotto grezzo (250 MHz, CDCl_3)

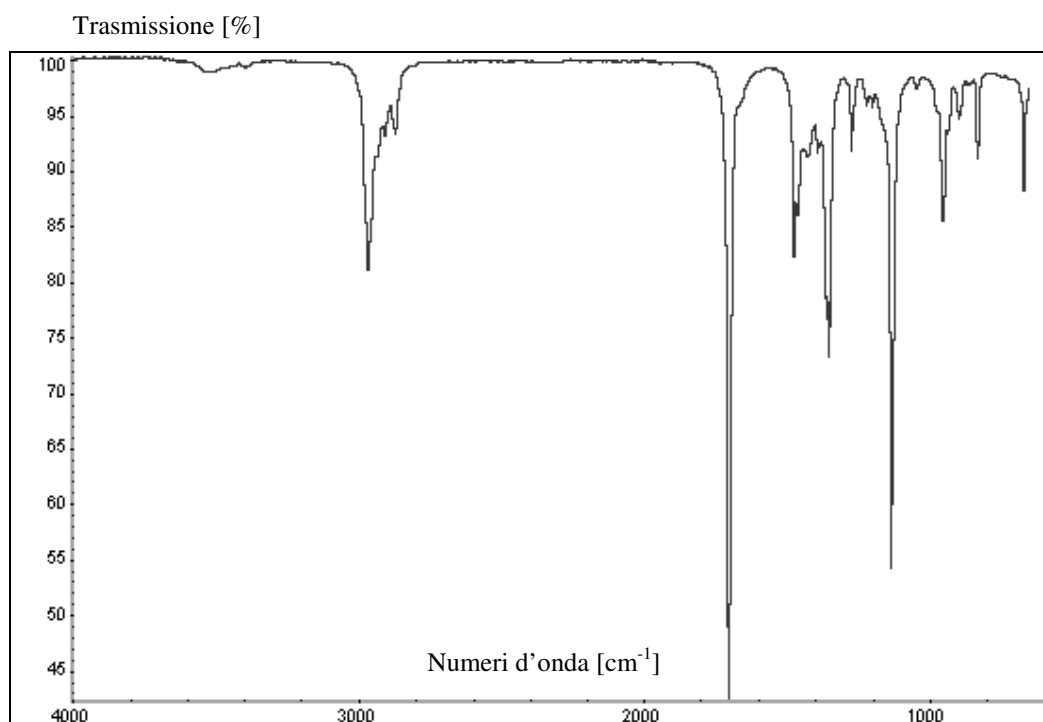
Spettro ^1H NMR del prodotto puro (250 MHz, CDCl_3)

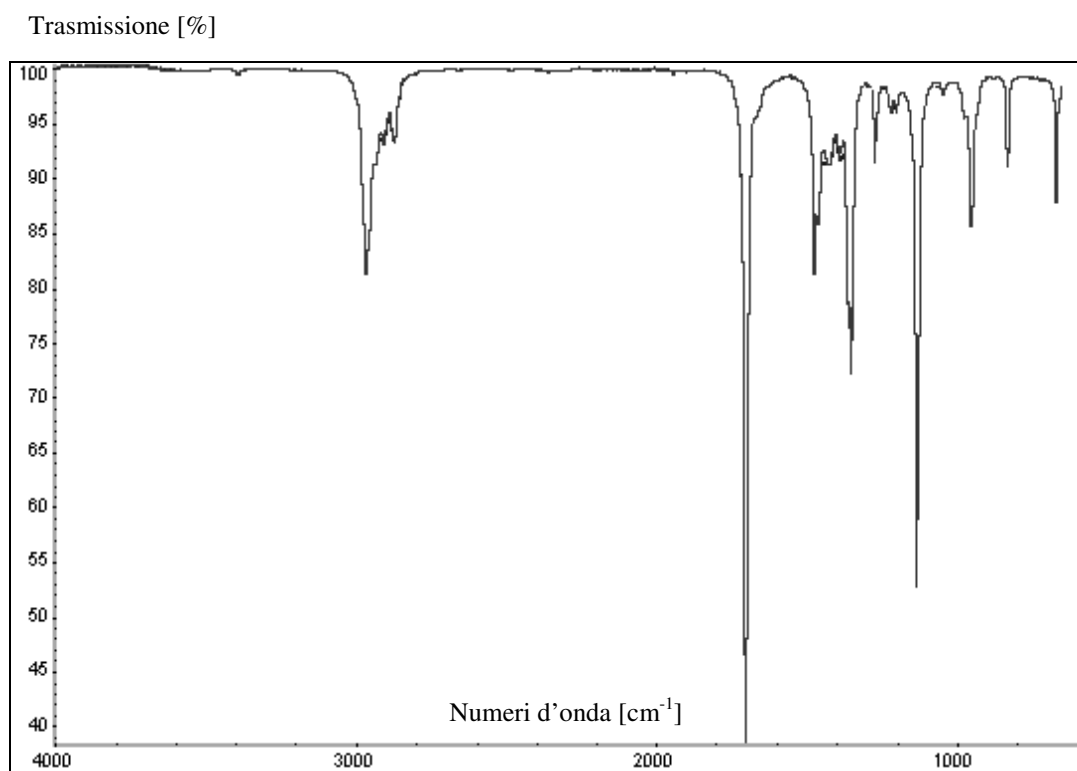
δ [ppm]	Molteplicità	Numero di H	Assegnazione
1.12	s	9	4-H, 5-H, 6-H
2.12	s	3	1-H

Spettro ^{13}C NMR del prodotto grezzo (62,5 MHz, CDCl_3)

Spettro ^{13}C NMR del prodotto puro (62,5 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	Assegnazione
24.6	C-1
26.3	C-6, C-4, C-5
44.3	C-3
214.3	C=O
76.5-77.5	solvente

Spettro IR del prodotto grezzo (ATR – Riflettanza Totale Attenuata)

Spettro IR del prodotto puro (ATR – Riflettanza Totale Attenuata)

[cm^{-1}]	Assegnazione
2969, 2874	C-H stretching, alcano
1705	C=O stretching, chetone
1355, 1365	bande caratteristiche del gruppo <i>tert</i> -butile