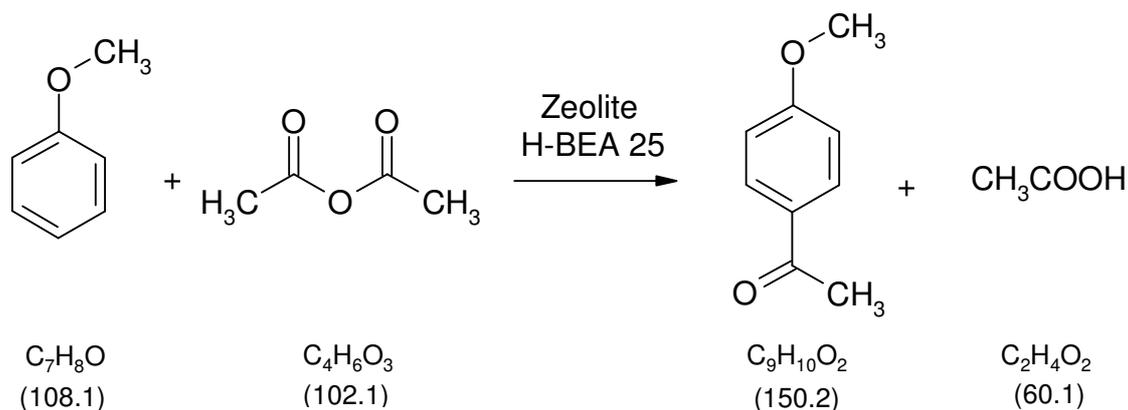


4010 Sintesi del *p*-metossiacetofenone dall'anisolo

- **Classificazione**

Tipo di reazione e classi di sostanze

Sostituzione elettrofila nei composti aromatici, acilazione di Friedel-Crafts, reazione del gruppo carbossile nei derivati degli acidi carbossilici;

Aromatici, anidride di acido carbossilico, catalizzatore acido;

Tecniche usate

Riscaldamento sotto riflusso, agitazione con ancoretta magnetica, filtrazione, concentrazione con evaporatore rotante, distillazione a pressione ridotta, bagno riscaldante ad olio;

- **Istruzioni (scala dell'esperimento: 100 mmol)**

Attrezzatura

Pallone da 50 mL, condensatore a riflusso, imbuto da vuoto Büchner (diametro: 6,0 cm), beuta da vuoto, agitatore magnetico riscaldante con ancoretta magnetica, evaporatore rotante, apparato per distillazione, bagno ad olio;

Sostanze

anisolo (pe 156 °C)	10,8 g (10,9 mL, 100 mmol)
anidride acetica (pe 140 °C)	15,3 g (14,2 mL, 150 mmol)
Zeolite H-BEA 25 (Süd-Chemie)	2,88 g
etanolo (pe 78 °C)	20 mL

Reazione

Predisporre un pallone da 50 mL e dotarlo di ancoretta magnetica e condensatore a riflusso; mettere nel recipiente di reazione 10,8 g (10,9 mL, 100 mmol) di anisolo, 15,3 g (14,2 mL, 150 mmol) di anidride acetica e 2,88 g di Zeolite H-BEA 25. Mantenendo sotto costante agitazione, scaldare quindi la miscela risultante per 6 ore a 150 °C.

Work up

Eliminare il catalizzatore tramite un imbuto da vuoto Büchner e lavarlo con 20 mL di etanolo; eliminare quindi il solvente dal filtrato mediante evaporatore rotante.

Resa di prodotto grezzo: 16,2 g; purezza secondo analisi GC: 78% (cfr. sezione sulla Caratterizzazione);

Purificare il prodotto grezzo tramite distillazione frazionata a pressione ridotta (12 hPa), servendosi di un bagno ad olio (temperatura massima: 165 °C).

Teste di distillazione (reagente): pe 45 °C (12 hPa);

Cuore di distillazione (prodotto): pe 138 °C (12 hPa);

Resa (solo cuore di distillazione): 11,6 g (77,2 mmol, 77%); punto di fusione: 36 °C; aspetto: solido bianco; purezza secondo analisi GC: > 99%;

Commenti

Se si utilizzano quantità equimolari di anisolo e anidride acetica, è necessario un tempo di reazione di almeno 20 ore. Lavorando con un eccesso di anidride acetica (1,5 equivalenti), il tempo si riduce a 6 ore.

Gestione dei rifiuti**Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti**

Rifiuto/i	Smaltimento
Teste di distillazione	Solventi organici, non contenenti alogeni
Residuo di distillazione (sciolto in poco acetone)	Solventi organici, non contenenti alogeni
Etanolo utilizzato per lavare	Solventi organici, non contenenti alogeni
Residuo del catalizzatore	Rifiuti solidi, non contenenti mercurio

Durata dell'esperimento

6 ore per la reazione, 3 ore per la distillazione.

Quando posso interrompere l'esperimento?

Dopo aver scaldato a riflusso la miscela di reazione e dopo aver concentrato la soluzione all'evaporatore rotante.

Grado di difficoltà

Facile

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

Attrezzatura

Pallone da 10 mL, condensatore a riflusso, imbuto da vuoto Büchner (diametro: 2,0 cm), beuta da vuoto, agitatore magnetico riscaldante con ancoretta magnetica, evaporatore rotante, apparecchiatura rotante per distillazione a bolle (oppure apparato per micro-distillazione), bagno ad olio;

Sostanze

anisolo (pe 156 °C)	1,08 g (1,09 mL, 10,0 mmol)
anidride acetica (pe 140 °C)	1,53 g (1,42 mL, 15,0 mmol)
Zeolite H-BEA 25 (Süd-Chemie)	0,29 g
etanolo (pe 78 °C)	15 mL

Reazione

Predisporre un pallone da 10 mL e dotarlo di ancoretta magnetica e condensatore a riflusso; mettere nel recipiente di reazione 1,08 g (1,09 mL, 10,0 mmol) di anisolo, 1,53 g (1,42 mL, 15,0 mmol) di anidride acetica e 0,29 g di Zeolite H-BEA 25. Mantenendo sotto costante agitazione, scaldare quindi la miscela risultante per 6 ore a 150 °C.

Work up

Eliminare il catalizzatore tramite un imbuto da vuoto Büchner e lavarlo con 15 mL di etanolo; allontanare quindi il solvente dal filtrato mediante evaporatore rotante.

Resa di prodotto grezzo: 1,35 g;

Distillare il prodotto grezzo in un'apparecchiatura rotante per distillazione a bolle (in alternativa si può usare un apparato per micro-distillazione) a 25 hPa, servendosi di un bagno ad olio (temperatura massima: 165 °C).

Resa: 1,11 g (7,39 mmol, 74%); punto di fusione: 35,6-37,5 °C; aspetto: solido bianco;

Commenti

Se si utilizzano quantità equimolari di anisolo e anidride acetica, è necessario un tempo di reazione di almeno 20 ore. Lavorando con un eccesso di anidride acetica (1,5 equivalenti), il tempo si riduce a 6 ore.

Gestione dei rifiuti**Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti**

Rifiuto/i	Smaltimento
Residuo di distillazione (sciolto in poco acetone)	Solventi organici, non contenenti alogeni
Etanolo utilizzato per lavare	Solventi organici, non contenenti alogeni
Residuo del catalizzatore	Rifiuti solidi, non contenenti mercurio

Durata dell'esperimento

6 ore per la reazione, 1,5 ore per la distillazione.

Quando posso interrompere l'esperimento?

Dopo aver scaldato a riflusso la miscela di reazione e dopo aver concentrato la soluzione all'evaporatore rotante.

Grado di difficoltà

Facile

- **Caratterizzazione**

Monitoraggio della reazione tramite GC

Preparazione del campione:

Prelevare una goccia della miscela di reazione utilizzando una pipetta Pasteur, diluirla con 10 mL di diclorometano e filtrare la soluzione risultante. Iniettare 0,2 μ L di filtrato.

Condizioni GC:

Colonna: DB-1; lunghezza: 28 m; diametro interno: 0,32 mm; film: 0,25 μ m;

Iniezione: Iniezione in colonna; volume iniettato: 0,2 μ L;

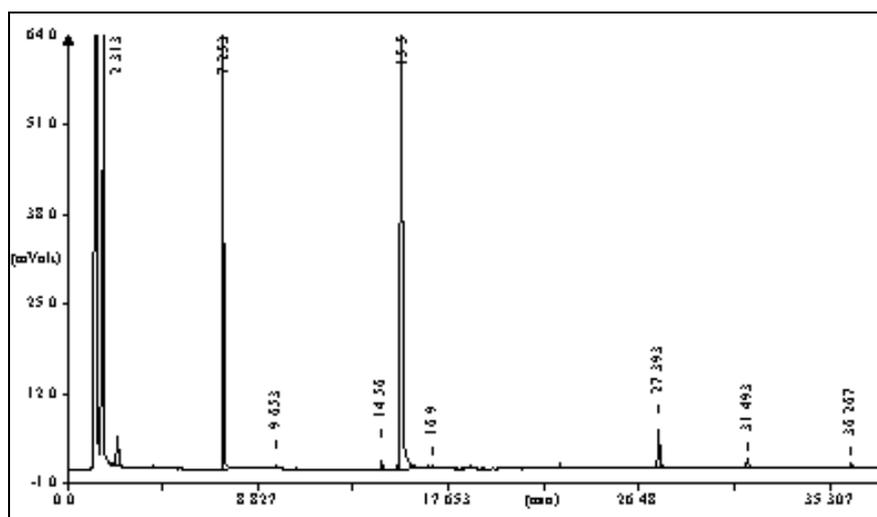
Gas carrier: H₂ (40 cm/s);

Forno: Temperatura iniziale: 40 °C (5 min);

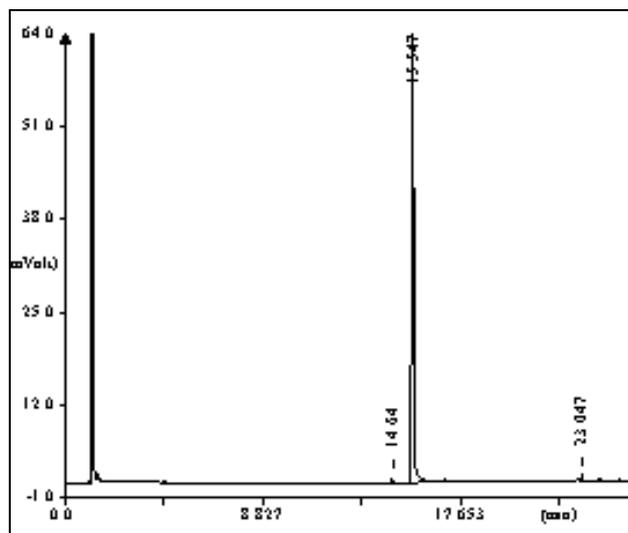
10 °C/min fino a 240 °C (30 min);

Rivelatore: FID, 270 °C;

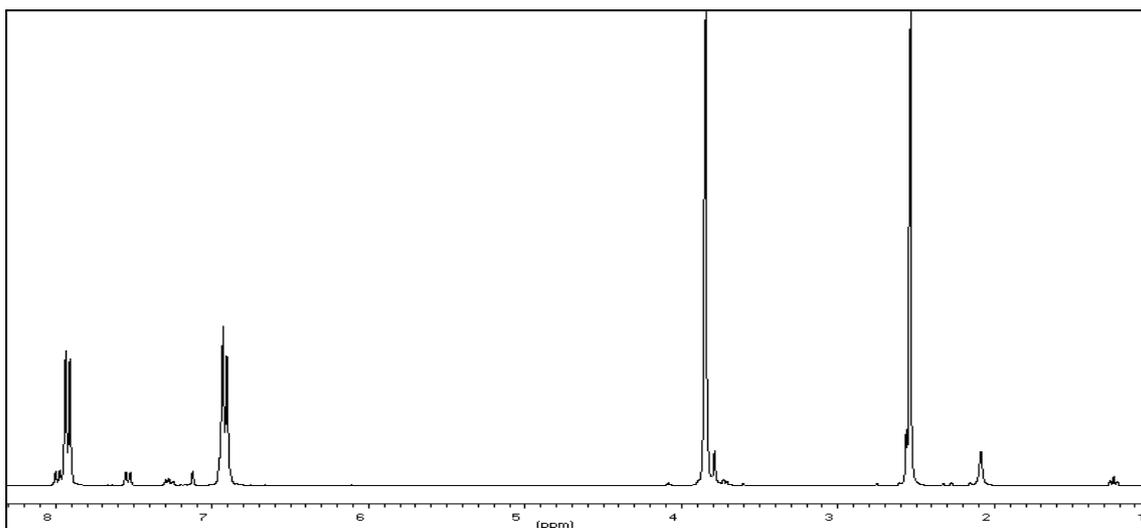
La concentrazione percentuale è stata calcolata tramite i valori delle aree dei picchi.

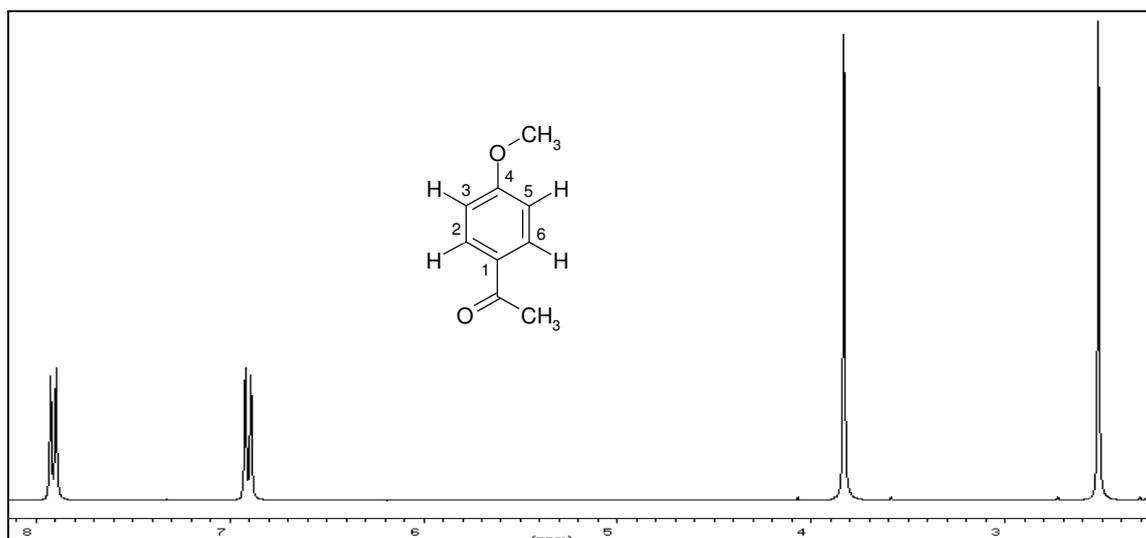
GC del prodotto grezzo

Tempo di ritenzione [min]	Sostanza	Area [%] del picco
2.31	reagente (anidride acetica)	5.8
7.25	reagente (anisolo)	14.4
15.50	prodotto (<i>p</i> -metossiacetofenone)	77.8
27.39	sotto-prodotto	0.96

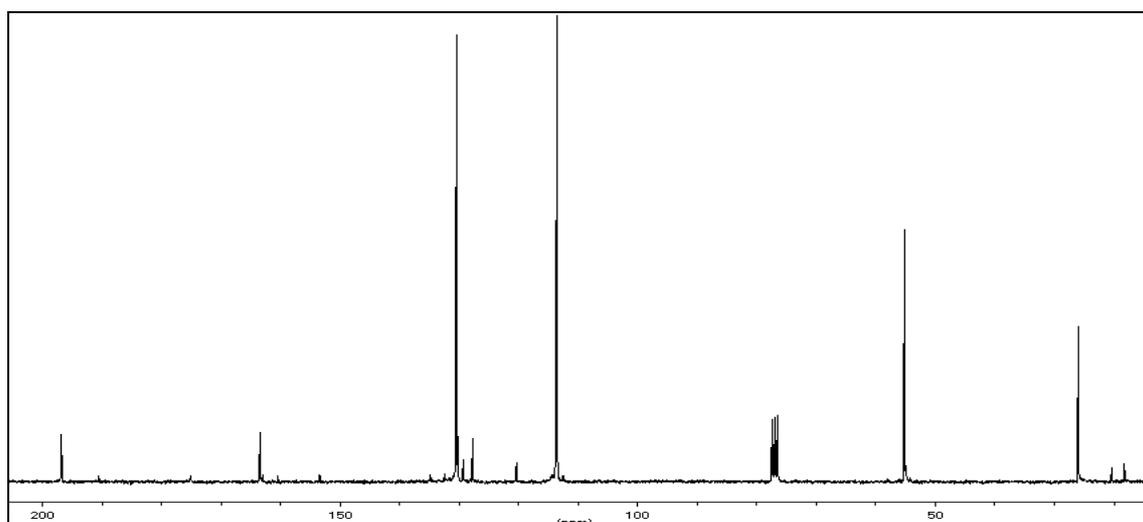
GC del prodotto puro

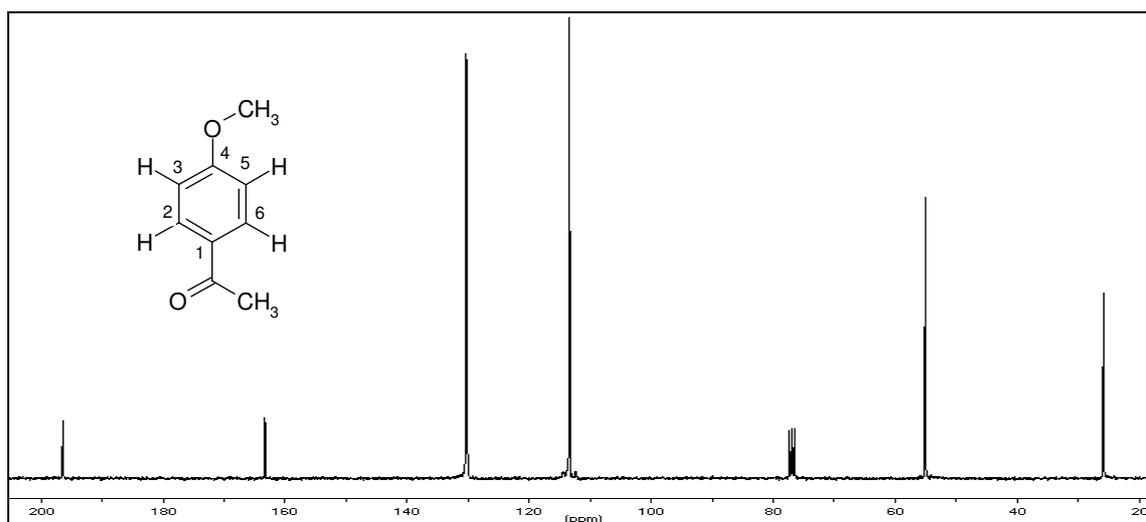
Tempo di ritenzione [min]	Sostanza	Area [%] del picco
15.55	prodotto (<i>p</i> -metossiacetofenone)	99.7

Spettro ^1H NMR del prodotto grezzo (300 MHz, CDCl_3)

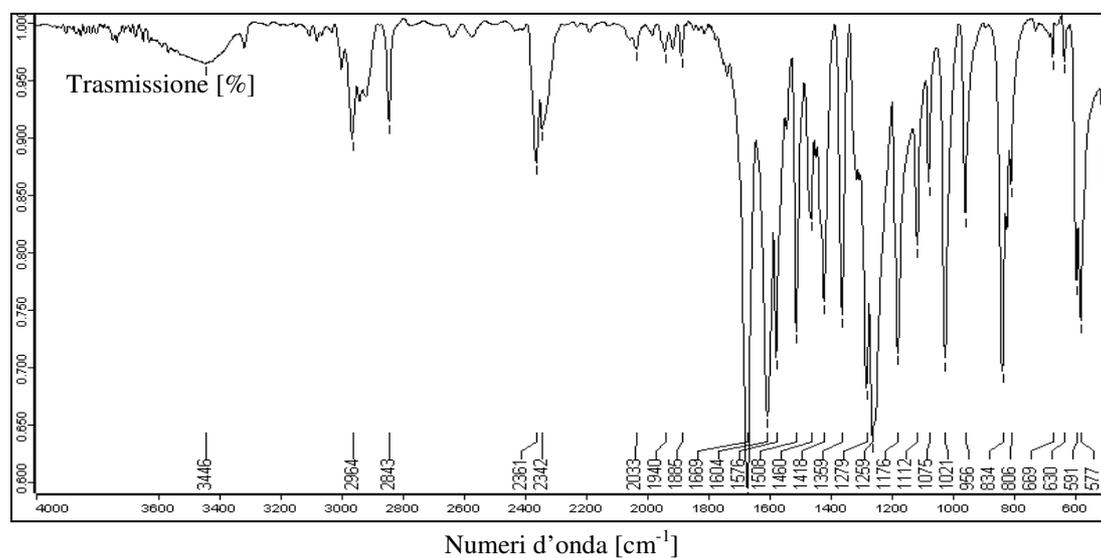
Spettro ^1H NMR del prodotto puro (300 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	Molteplicità	Numero di H	Assegnazione
2.54	s	3	-CO-CH ₃
3.85	s	3	-O-CH ₃
6.91	m (sistema AA')	2	3-H, 5-H
7.91	m (sistema XX')	2	2-H, 6-H

Spettro ^{13}C NMR del prodotto grezzo (75,5 MHz, CDCl_3)

Spettro ^{13}C NMR del prodotto puro (75,5 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	Assegnazione
196.34	-CO-CH ₃
163.25	C-4
130.29	C-2, C-6
130.09	C-1
113.43	C-3, C-5
55.15	-O-CH ₃
25.98	-CO-CH ₃
76.5-77.57	solvente

Spettro IR del prodotto puro (film)

[cm^{-1}]	Assegnazione
3000	C-H stretching, aromatico
2964	C-H stretching, alcano
2843	C-H stretching, alcano, O-CH ₃
1617	C=O stretching, chetone
1604, 1576, 1508	C=C stretching, aromatico