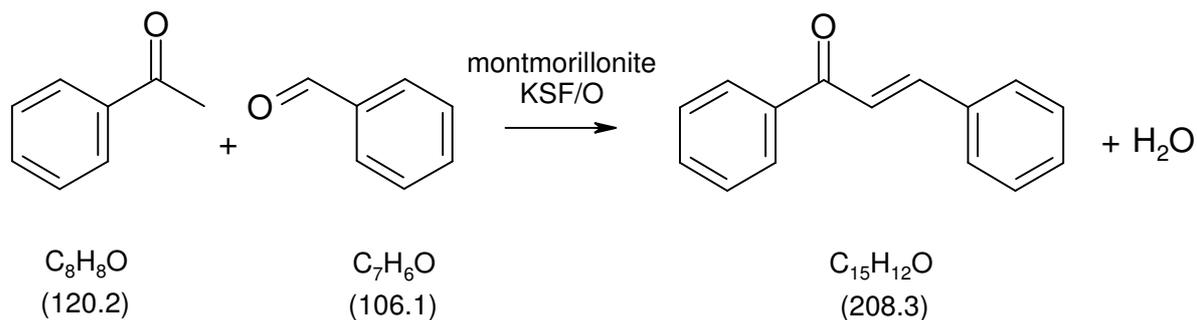


4013 Sintesi del benzalacetofenone da benzaldeide e acetofenone



- **Classificazione**

Tipo di reazione e classi di sostanze

Reazione del gruppo carbonile nelle aldeidi, condensazione aldolica;
Aldeide, chetone, aromatici, catalizzatore acido;

Tecniche usate

Agitazione con ancoretta magnetica, distillazione a pressione ridotta, bagno riscaldante ad olio;

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

Attrezzatura

Pallone da 100 mL, condensatore a riflusso, agitatore magnetico riscaldante con ancoretta magnetica, regolatore elettronico della temperatura, phon, apparato per distillazione di solidi, pompa da vuoto, bagno ad olio;

Sostanze

acetofenone (pe 202 °C)	12,0 g (11,7 mL, 100 mmol)
benzaldeide (distillata di fresco, pe 179 °C)	21,2 g (20,2 mL, 200 mmol)
montmorillonite KSF/O (Fluka)	10 g

Reazione

Predisporre un pallone da 100 mL e dotarlo di ancoretta magnetica e condensatore a riflusso: quest'ultimo, tuttavia, non viene collegato (come al solito) al rubinetto dell'acqua, bensì viene utilizzato come elemento refrigerante ad aria. Mettere nel pallone 12,0 g (11,7 mL, 100 mmol) di acetofenone, 21,2 g (20,2 mL, 200 mmol) di benzaldeide e 10 g di montmorillonite KSF/O. Mantenendo sotto costante agitazione, scaldare quindi la miscela di reazione risultante per 24 ore, avendo cura di mantenere la temperatura del bagno ad olio attorno agli 80 °C circa.

Work up

Raffreddare la miscela di reazione fino a temperatura ambiente e sottoporla a distillazione, dopo averla trasferita in un apparato per distillazione di solidi: inizialmente si recuperano i

composti di partenza non reagiti (a circa 10 hPa), quindi il prodotto (a $9 \cdot 10^{-3}$ hPa; temperatura del bagno ad olio: 175 °C). Nel caso l'apparecchiatura fosse dotata di un elemento refrigerante ad acqua, la sua temperatura deve essere mantenuta attorno ai 60 °C circa, così da evitare la cristallizzazione del prodotto nello strumento; rimuovere gli eventuali depositi, scaldando le zone interessate con un phon.

Resa: 15,6 g (74,9 mmol, 75%); aspetto: solido giallo; punto di fusione: 52-54 °C;

Commenti

Se non si utilizzasse un eccesso di benzaldeide, si otterrebbe una resa di reazione decisamente inferiore.

Non è possibile spingere la reazione fino ad una conversione quantitativa dei reagenti, né tramite un aumento della temperatura del bagno ad olio, né tramite un aumento del tempo di reazione.

L'aumento della temperatura del bagno ad olio fino a 100 °C comporta la formazione di una maggiore quantità di sotto-prodotti.

Gestione dei rifiuti

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Reagenti distillati	Solventi organici, non contenenti alogeni
Residuo di distillazione	Rifiuti solidi, non contenenti mercurio

Durata dell'esperimento

5 ore, più il tempo necessario per il riscaldamento (24 ore).

Quando posso interrompere l'esperimento?

Prima della distillazione.

Grado di difficoltà

Facile

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

Attrezzatura

Pallone da 10 mL, condensatore a riflusso, agitatore magnetico riscaldante con ancorotta magnetica, regolatore elettronico della temperatura, apparecchiatura rotante per distillazione a bolle (oppure apparato per distillazione a cammino breve), pompa da vuoto, bagno ad olio;

Sostanze

acetofenone (pe 202 °C)	1,20 g (1,17 mL, 10,0 mmol)
benzaldeide (distillata di fresco, pe 179 °C)	2,12 g (2,02 mL, 20,0 mmol)
montmorillonite KSF/O (Fluka)	1,0 g

Reazione

Predisporre un pallone da 10 mL e dotarlo di ancoretta magnetica e condensatore a riflusso: quest'ultimo, tuttavia, non viene collegato (come al solito) al rubinetto dell'acqua, bensì viene utilizzato come elemento refrigerante ad aria. Mettere nel pallone 1,20 g (1,17 mL, 10,0 mmol) di acetofenone, 2,12 g (2,02 mL, 20,0 mmol) di benzaldeide e 1,0 g di montmorillonite KSF/O. Mantenendo sotto costante agitazione, scaldare quindi la miscela di reazione risultante per 22 ore, avendo cura di mantenere la temperatura del bagno ad olio attorno agli 80 °C circa.

Work up

Raffreddare la miscela di reazione fino a temperatura ambiente e sottoporla a distillazione a pressione ridotta in un'apparecchiatura rotante per distillazione a bolle: inizialmente si recuperano i due composti di partenza non reagiti (a circa 10 hPa), quindi il prodotto (a $2,5 \cdot 10^{-2}$ hPa e 160 °C).

Resa: 1,77 g (8,50 mmol, 85%); aspetto: solido giallo; punto di fusione: 51-53 °C;

Commenti

Se non si utilizzasse un eccesso di benzaldeide, si otterrebbe una resa di reazione decisamente inferiore.

Non è possibile spingere la reazione fino ad una conversione quantitativa dei reagenti, né tramite un aumento della temperatura del bagno ad olio, né tramite un aumento del tempo di reazione.

L'aumento della temperatura del bagno ad olio fino a 100 °C comporta la formazione di una maggiore quantità di sotto-prodotti.

Gestione dei rifiuti

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Reagenti distillati	Solventi organici, non contenenti alogeni
Residuo di distillazione	Rifiuti solidi, non contenenti mercurio

Durata dell'esperimento

3 ore, più il tempo necessario per il riscaldamento (22 ore).

Quando posso interrompere l'esperimento?

Prima della distillazione.

Grado di difficoltà

Facile

- **Caratterizzazione**

Monitoraggio della reazione tramite GC

Preparazione del campione:

- Prelevare tramite una pipetta Pasteur 1 goccia della miscela di reazione, diluirla in 10 mL di diclorometano e iniettare 0,2 μL della soluzione risultante.
- Sciogliere 10 mg di prodotto solido in 10 mL di diclorometano e iniettare 0,2 μL della soluzione risultante.

Condizioni GC:

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

Iniezione: Iniezione in colonna;

Gas carrier: H_2 , 40 cm/s;

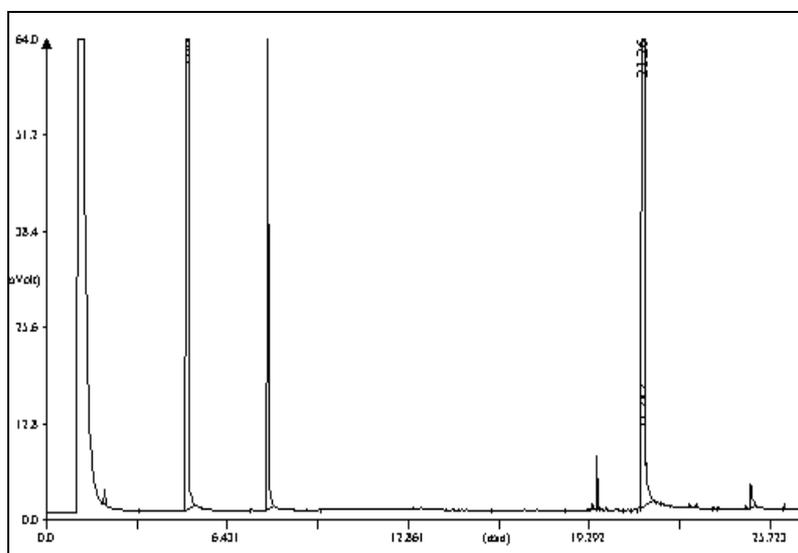
Forno: Temperatura iniziale: 60 $^{\circ}\text{C}$ (5 min);
10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 240 $^{\circ}\text{C}$ (30 min);

Rivelatore: FID, 270 $^{\circ}\text{C}$;

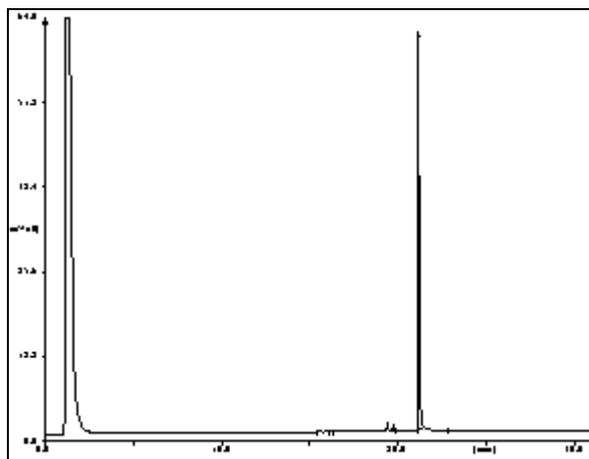
La concentrazione percentuale è stata calcolata tramite i valori delle aree dei picchi.

GC del prodotto grezzo

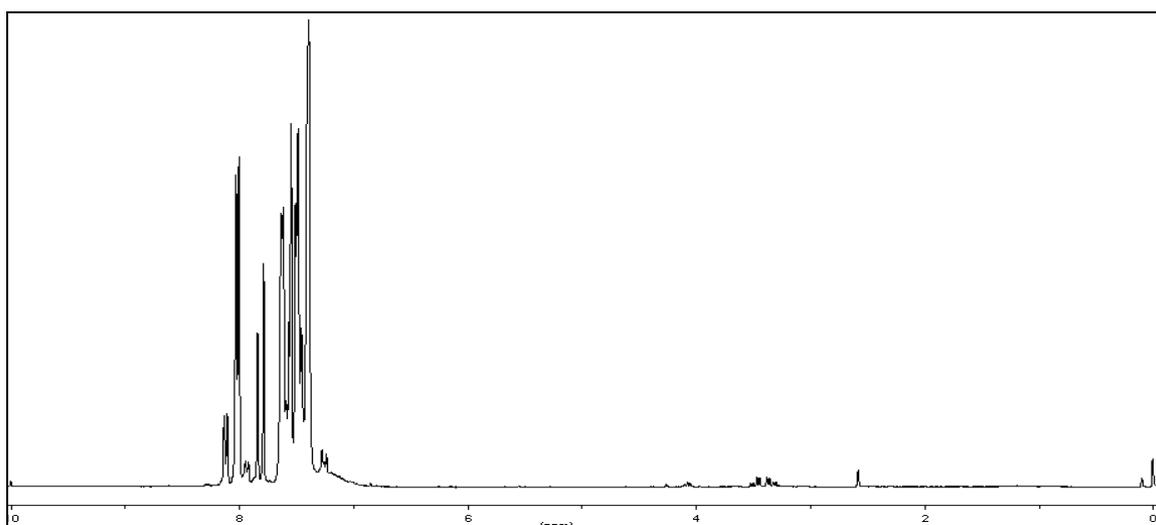
Le condizioni dell'analisi sono analoghe a quelle riportate per il monitoraggio della reazione (cfr. tabella sopra).

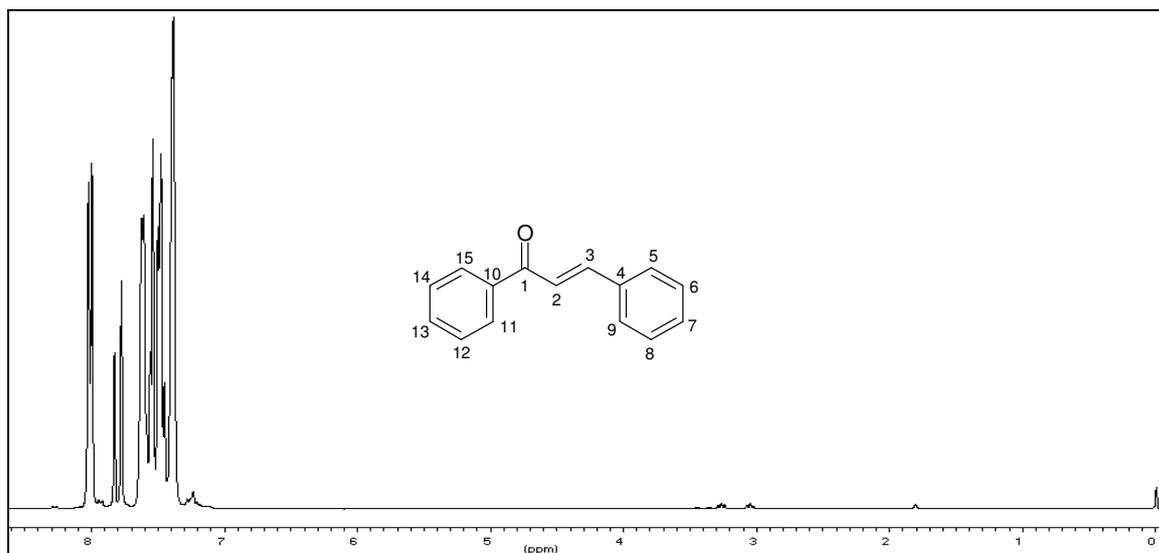


Tempo di ritenzione [min]	Sostanza	Area [%] del picco
5.06	reagente (benzaldeide)	36.7
7.87	reagente (acetofenone)	8.3
21.35	prodotto (benzalacetofenone)	54.3

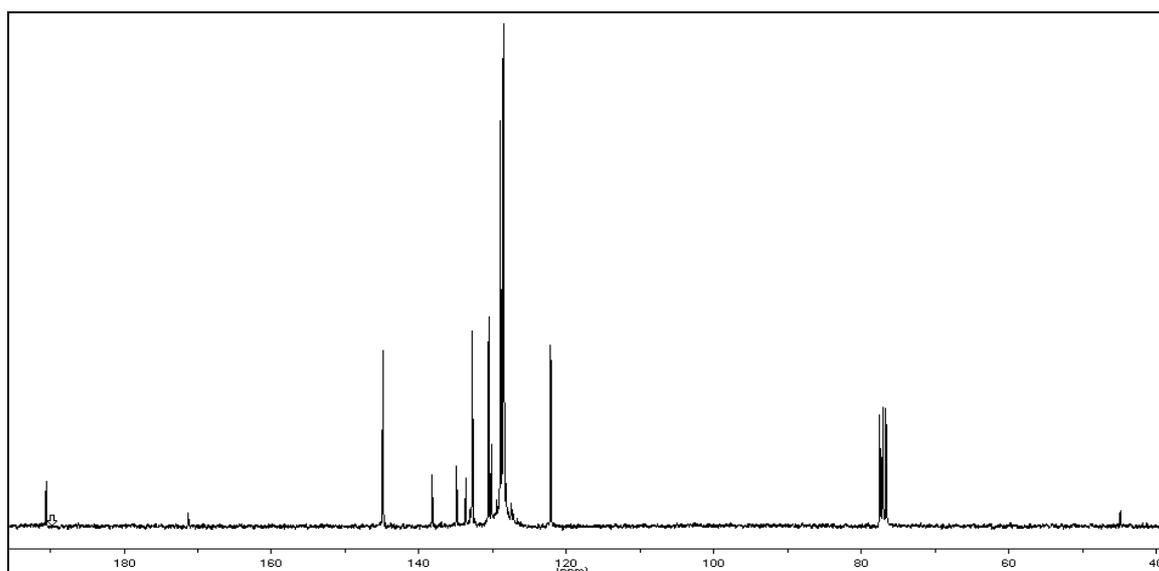
GC del prodotto puro

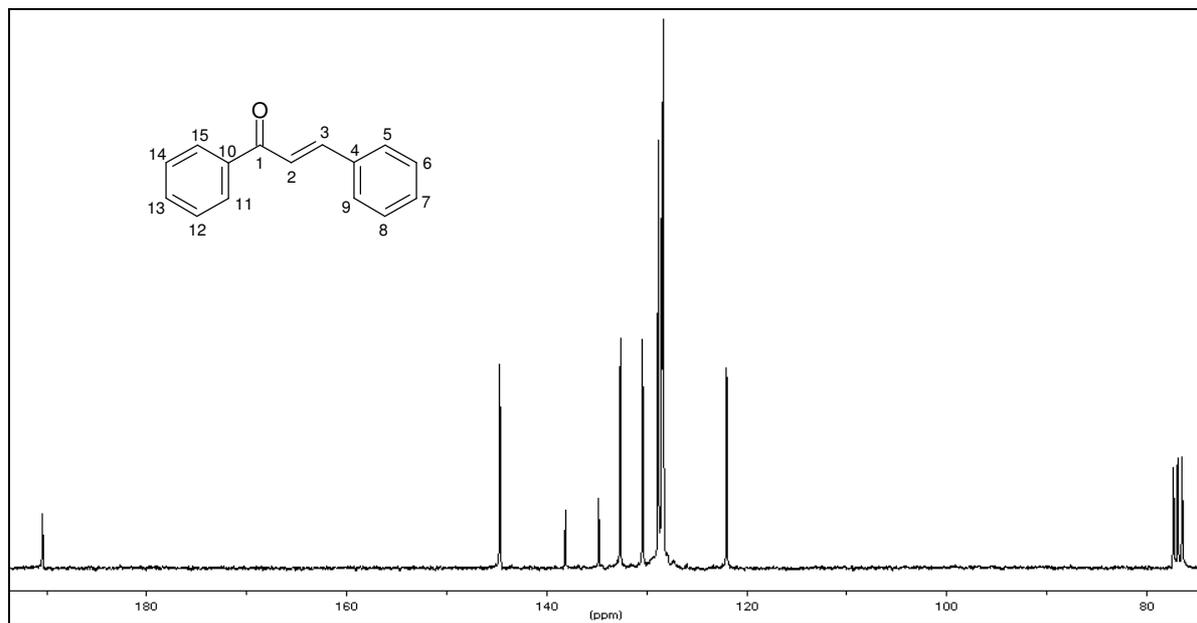
Tempo di ritenzione [min]	Sostanza	Area [%] del picco
21.17	prodotto (benzalacetofenone)	97.2
19.39	sotto-prodotto	1.5
19.69	sotto-prodotto	1.3

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

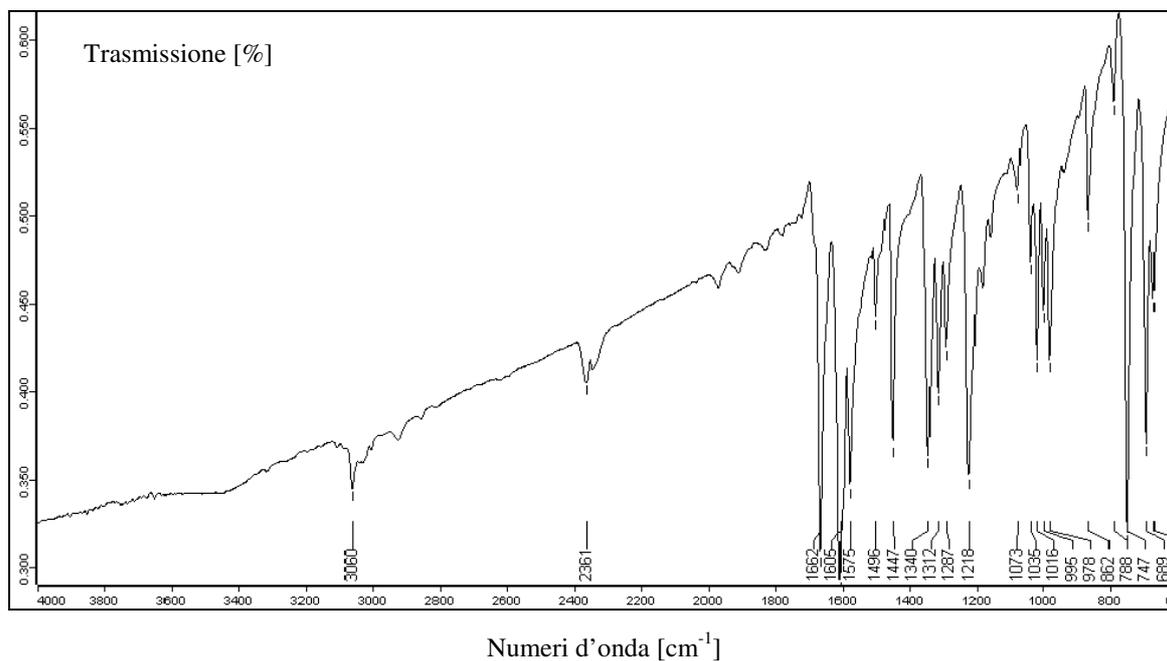
Spettro ^1H NMR del prodotto puro (300 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	Molteplicità	Numero di H	Assegnazione
7.38	m	3	6-H, 7-H, 8-H
7.47	m	2	12-H, 14-H
7.54	m	2	2-H, 13-H
7.61	m	2	5-H, 9-H
7.80	d	1	3-H
8.02	m	2	15-H, 11-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
190.4	C-1
144.7	C-3
138.1	C-10
134.8	C-4
132.7	C-13
130.4	C-7
128.9, 128.5, 128.4, 128.3	C-5, C-6, C-8, C-9, C-11, C-12, C-14, C-15
122.0	C-2
76.5-77.5	solvente

Spettro IR del prodotto puro (KBr)

[cm^{-1}]	Assegnazione
3060	C-H stretching, aromatico, alchene
1662	C=O stretching, chetone
1605	C=C stretching, aromatico, alchene
1575, 1496	C=C stretching, aromatico