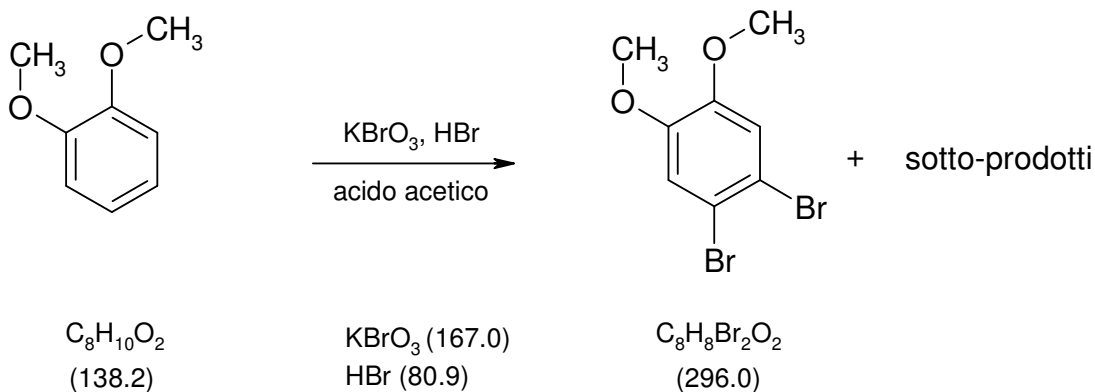


1005 Bromurazione dell' 1,2-dimetossibenzene a 4,5-dibromo-1,2-dimetossibenzene



• Classificazione

Tipo di reazione e classi di sostanze

Sostituzione elettrofila nei composti aromatici, bromurazione;
Aromatici, bromoaromatici, etere arilico;

Tecniche usate

Aggiunta di reagenti con imbuto gocciolatore, agitazione con ancoretta magnetica, ricristallizzazione, filtrazione, bagno di raffreddamento a ghiaccio;

• Istruzioni (scala dell'esperimento: 1 mol)

Attrezzatura

Beuta da 4 L, termometro, imbuto gocciolatore con compensatore di pressione, agitatore magnetico riscaldante con ancoretta magnetica, imbuto da vuoto Büchner (grande), beuta da vuoto, pompa da vuoto, essiccatore con essiccante, beaker da 1 L, beaker da 2 L, bagno di ghiaccio;

Sostanze

1,2-dimetossibenzene (pf 15 °C, pe 205 °C)	138 g (1,00 mol)
bromato di potassio	112 g (0,671 mol)
acido bromidrico (48%)	400 mL (3,50 mol)
soluzione acquosa di solfito acido di sodio (0,2 M)	600 mL
acido acetico (concentrato, pe 118 °C)	1,3 L
etanolo (pe 78 °C)	200 mL

Reazione

Predisporre una beuta da 4 L e dotarla di termometro e ancoretta magnetica. Mettere nel recipiente 138 g (1,00 mol) di 1,2-dimetossibenzene (veratrolo) e scioglierli in 1,3 L di acido acetico concentrato; aggiungere successivamente 112 g (0,671 mol) di bromato di potassio (in questa prima fase il solido non si scioglie completamente). Mantenendo il tutto sotto costante agitazione, gocciolare quindi 400 mL (3,5 mol) di acido bromidrico (48%): durante questo processo la temperatura della miscela aumenta notevolmente. Nel momento in cui la soluzione passa da gialla a marrone (attorno ai 60 °C), interrompere le aggiunte e raffreddare il tutto fino a temperatura ambiente tramite un bagno di ghiaccio; aggiungere quindi velocemente l'acido bromidrico rimasto. Una volta terminato, continuare ad agitare a temperatura ambiente per 1 ora.

Work up

Aggiungere la miscela di reazione a 1 L di acqua ghiacciata in un beaker da 2 L e continuare ad agitare per 30 minuti. Filtrare su un imbuto da vuoto Büchner il precipitato ottenuto e trasferirlo in un beaker da 1 L contenente 600 mL di una soluzione di solfito acido di sodio (0,2 M); dopo aver filtrato nuovamente il prodotto in seguito a questo primo lavaggio, ripetere il procedimento con 800 mL d'acqua. Per finire, filtrare un'ultima volta il solido.

Resa di prodotto grezzo: 339 g;

Ricristallizzare il prodotto grezzo da 200 mL di etanolo e seccarlo in un essiccatore contenente gel di silice a pressione ridotta per alcuni giorni, fino a raggiungere un peso costante.

Resa: 271 g (916 mmol, 92%); punto di fusione: 87 °C;

Commenti

Eliminando il solvente dalle acque madri di ricristallizzazione tramite evaporatore rotante e ricristallizzando il residuo risultante da etanolo, è possibile isolare una seconda (piccola) frazione di prodotto, anche se caratterizzata da una minore purezza.

Le acque madri di quest'ultima ricristallizzazione contengono (quasi) esclusivamente il sottoprodotto principale della reazione, ovvero il 4-bromo-1,2-dimetossibenzene (cfr. sezione sulla Caratterizzazione).

Gestione dei rifiuti**Riciclo**

L'etanolo proveniente dalle acque madri viene raccolto e distillato.

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Filtrato acquoso	Miscele acquose di solventi, contenenti alogeni
Residuo dopo l'evaporazione dell'etanolo	Solventi organici, contenenti alogeni

Durata dell'esperimento

1 giorno, escluso il tempo necessario per ricristallizzare e seccare il prodotto.

Quando posso interrompere l'esperimento?

Prima della ricristallizzazione.

Grado di difficoltà

Medio (non facile, visti i notevoli volumi di sostanze in gioco);

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

Attrezzatura

Beuta da 250 mL, termometro, imbuto gocciolatore con compensatore di pressione, agitatore magnetico riscaldante con ancoretta magnetica, imbuto da vuoto Büchner, beuta da vuoto, pompa da vuoto, essiccatore con essiccante;

Sostanze

1,2-dimetossibenzene (pf 15 °C, pe 205 °C)	13,8 g (100 mmol)
bromato di potassio	11,2 g (67,1 mmol)
acido bromidrico (48%)	40 mL (350 mmol)
soluzione acquosa di solfito acido di sodio (0,2 M)	60 mL
acido acetico (concentrato, pe 118 °C)	133 mL
etanolo (pe 78 °C)	25 mL

Reazione

Predisporre una beuta da 250 mL e dotarla di termometro e ancoretta magnetica. Mettere nel recipiente 13,8 g (100 mmol) di 1,2-dimetossibenzene (veratrolo) e scioglierli in 133 mL di acido acetico concentrato; aggiungere successivamente 11,2 g (67,1 mmol) di bromato di potassio (in questa prima fase il solido non si scioglie completamente). Mantenendo il tutto sotto costante agitazione, gocciolare quindi 40 mL (350 mmol) di acido bromidrico (48%): durante le aggiunte la temperatura della miscela aumenta, permettendo così a tutto il bromato di potassio di passare in soluzione. Una volta terminato, continuare ad agitare a temperatura ambiente per altri 30 minuti.

Work up

Aggiungere la miscela di reazione a 200 mL di acqua ghiacciata e continuare ad agitare per 15 minuti. Filtrare su un imbuto da vuoto Büchner il precipitato ottenuto e lavarlo prima con 60 mL di una soluzione di solfito acido di sodio (0,2 M), quindi con 100 mL d'acqua.

Resa di prodotto grezzo: 32,7 g;

Ricristallizzare il prodotto grezzo da 20-25 mL di etanolo e seccarlo in un essiccatore contenente gel di silice a pressione ridotta.

Resa: 23,0 g (77,7 mmol, 78%); punto di fusione: 87 °C; purezza secondo analisi GC: 100%;

Commenti

Eliminando il solvente dalle acque madri di ricristallizzazione tramite evaporatore rotante e ricristallizzando il residuo risultante da etanolo, è possibile isolare una seconda (piccola) frazione di prodotto, anche se caratterizzata da una minore purezza.

Le acque madri di quest'ultima ricristallizzazione contengono (quasi) esclusivamente il sottoprodotto principale della reazione, ovvero il 4-bromo-1,2-dimetossibenzene (cfr. sezione sulla Caratterizzazione).

Gestione dei rifiuti**Riciclo**

L'etanolo proveniente dalle acque madri viene raccolto e distillato.

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Filtrato acquoso	Miscele acquose di solventi, contenenti alogeni
Residuo dopo l'evaporazione dell'etanolo	Solventi organici, contenenti alogeni

Durata dell'esperimento

3 ore, escluso il tempo necessario per ricristallizzare e seccare il prodotto.

Quando posso interrompere l'esperimento?

Prima della ricristallizzazione.

Grado di difficoltà

Facile

- Istruzioni (scala dell'esperimento: 30 mmol)**

Attrezzatura

Beuta da 250 mL, termometro, imbuto gocciolatore con compensatore di pressione, agitatore magnetico riscaldante con ancorotta magnetica, imbuto da vuoto Büchner, beuta da vuoto, pompa da vuoto, essiccatore con essiccante;

Sostanze

1,2-dimetossibenzene (pf 15 °C, pe 205 °C)	4,15 g (30,0 mmol)
bromato di potassio	3,34 g (20,0 mmol)
acido bromidrico (48%)	12 mL (105 mmol)
soluzione acquosa di solfito acido di sodio (0,2 M)	20 mL
acido acetico (concentrato, pe 118 °C)	40 mL
etanolo (pe 78 °C)	10 mL

Reazione

Predisporre una beuta da 250 mL e dotarla di termometro e ancoretta magnetica. Mettere nel recipiente 4,15 g (30,0 mmol) di 1,2-dimetossibenzene (veratrolo) e scioglierli in 40 mL di acido acetico concentrato; aggiungere successivamente 3,34 g (20 mmol) di bromato di potassio (in questa prima fase il solido non si scioglie completamente). Mantenendo il tutto sotto costante agitazione, gocciolare quindi 12 mL (105 mmol) di acido bromidrico (48%): durante le aggiunte la temperatura della miscela aumenta, permettendo così a tutto il bromato di potassio di passare in soluzione. Una volta terminato, continuare ad agitare a temperatura ambiente per altri 30 minuti.

Work up

Aggiungere la miscela di reazione a 100 mL di acqua ghiacciata e continuare ad agitare per 15 minuti. Filtrare su un imbuto da vuoto Büchner il precipitato ottenuto e lavarlo prima con 20 mL di una soluzione di solfito acido di sodio (0,2 M), quindi con 20 mL d'acqua.

Resa di prodotto grezzo: 9,2 g;

Ricristallizzare il prodotto grezzo da 10 mL di etanolo e seccarlo in un essiccatore contenente gel di silice a pressione ridotta.

Resa: 5,40 g (18,2 mmol, 61%); punto di fusione: 87 °C;

Gestione dei rifiuti

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Filtrato acquoso	Miscele acquose di solventi, contenenti alogeni
Acque madri di ricristallizzazione	Solventi organici, contenenti alogeni

Durata dell'esperimento

2,5 ore.

Quando posso interrompere l'esperimento?

Prima della ricristallizzazione.

Grado di difficoltà

Facile

- **Caratterizzazione**

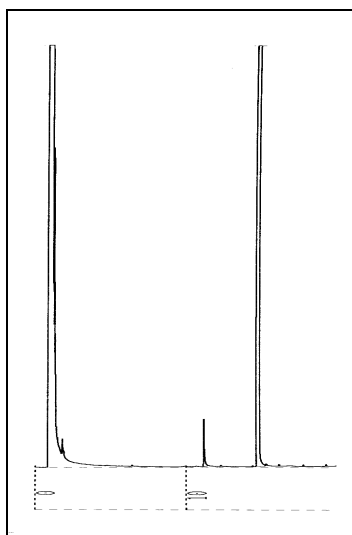
Analisi GC

Condizioni GC:

Colonna: 5CB Low Blend/MS; lunghezza: 30 m; diametro interno: 0,32 mm; film: 0,25 μm ;
 Iniezione: Temperatura dell'iniettore: 210 $^{\circ}\text{C}$; sistema split di iniezione; volume iniettato: 1 μL ;
 Gas carrier: H_2 ; pressione pre-colonna: 50 kPa;
 Forno: Temperatura iniziale: 60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min);
 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 240 $^{\circ}\text{C}$ (50 min);
 Rivelatore: FID, 310 $^{\circ}\text{C}$;
 Integrazione: Shimadzu;

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

GC del prodotto grezzo



GC del prodotto puro



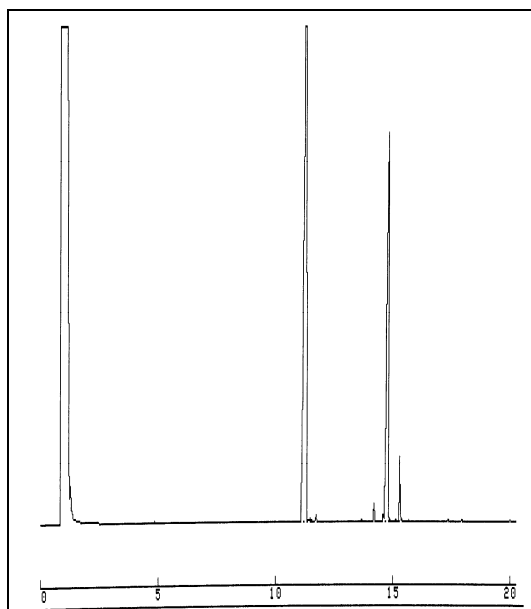
Tempo di ritenzione [min]	Sostanza
14.9	4,5-dibromo-1,2-dimetossibenzene
11.2	4-bromo-1,2-dimetossibenzene

Non è stato riscontrato alcun picco attribuibile al reagente veratrolo (tempo di ritenzione: 6,4 min).

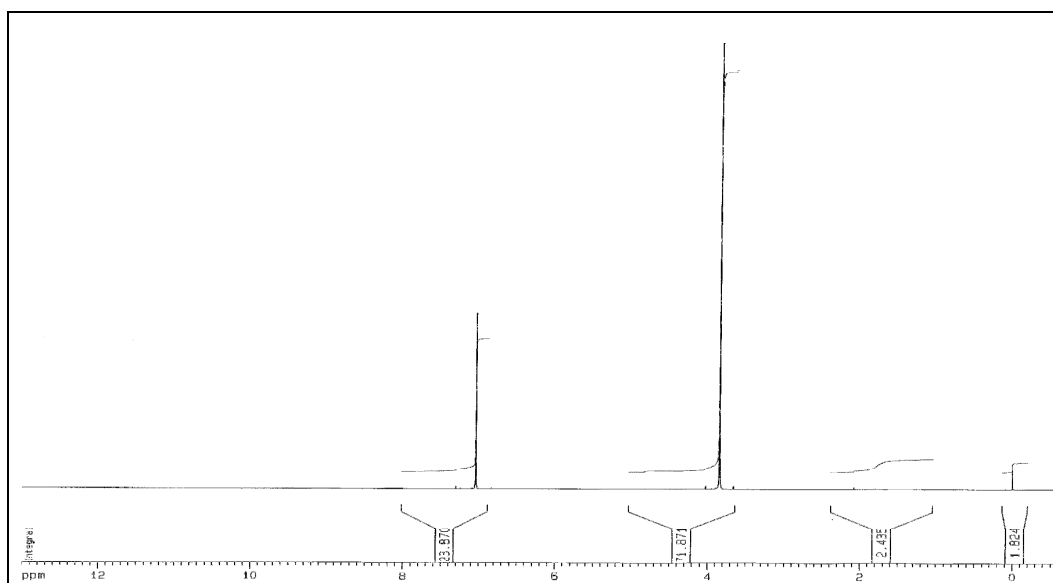
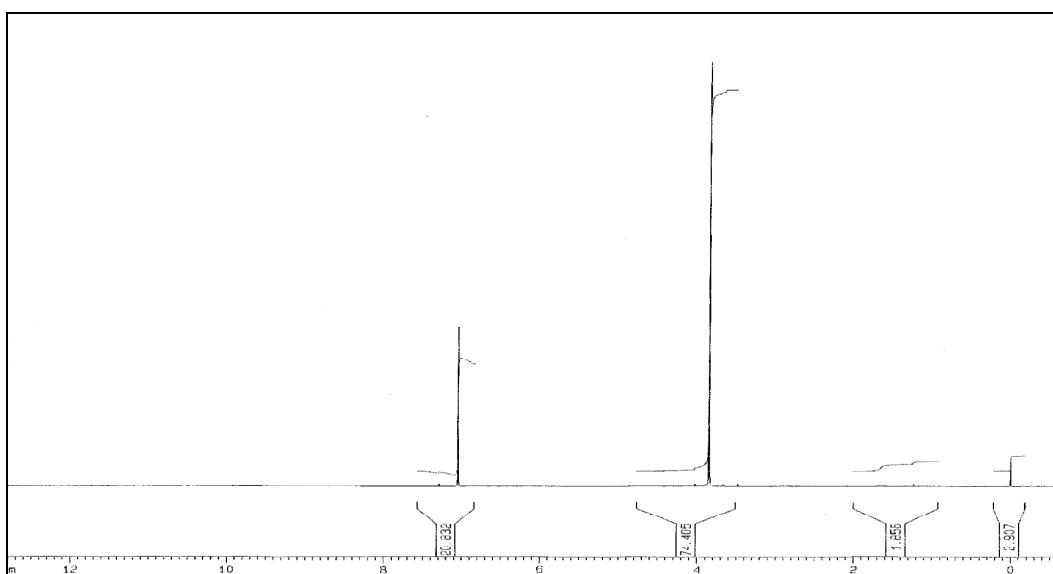
Nella sostanza pura sono stati rilevati alcuni sotto-prodotti, anche se presenti solo in tracce.

GC della seconda frazione di prodotto

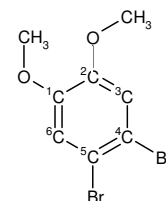
Tempo di ritenzione [min]	Sostanza	Area [%] del picco
15.1	4,5-dibromo-1,2-dimetossibenzene	98.3
11.4	4-bromo-1,2-dimetossibenzene	1.6

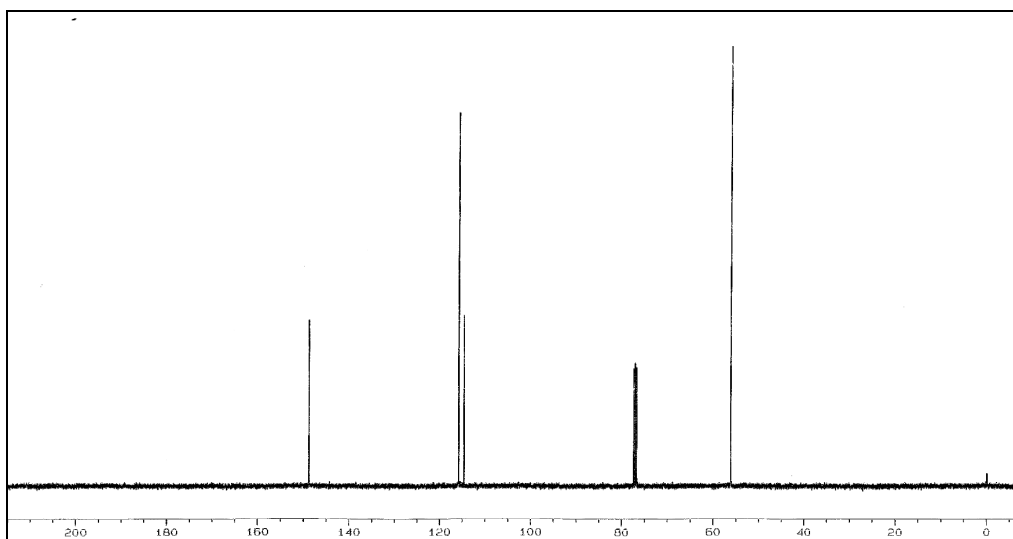
GC delle acque madri rimanenti

Tempo di ritenzione [min]	Sostanza	Area [%] del picco
15.0	4,5-dibromo-1,2-dimetossibenzene	29.4
11.4	4-bromo-1,2-dimetossibenzene	66.7

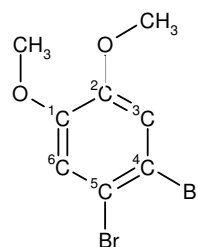
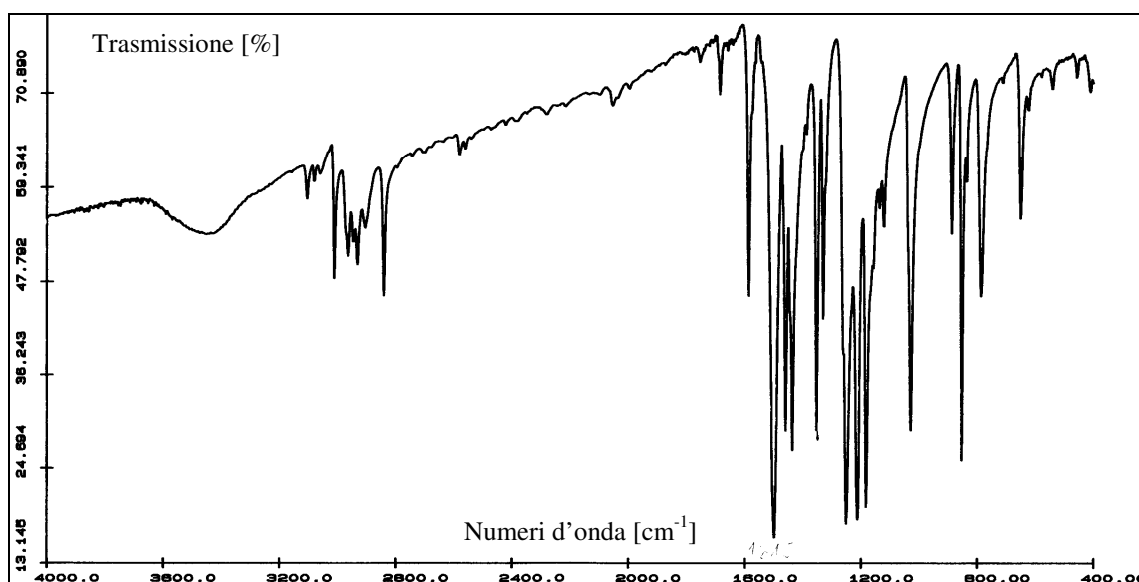
Spettro ^1H NMR del prodotto grezzo (400 MHz, CDCl_3)**Spettro ^1H NMR del prodotto puro (400 MHz, CDCl_3)**

δ [ppm]	Molteplicità	Numero di H	Assegnazione
3.85	s	6	CH_3
7.05	s	2	3-H, 6-H



Spettro ^{13}C NMR del prodotto puro (100 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	Assegnazione
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	solvente

**Spettro IR del prodotto puro (KBr)**

$[\text{cm}^{-1}]$	Assegnazione
3100 - 3000	C-H stretching, aromatico
2840	C-H stretching, alcano
1585	C=C stretching, aromatico