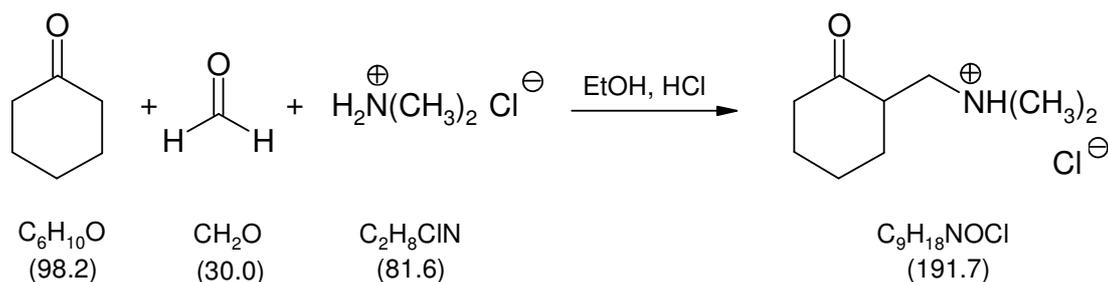


4008 Sintesi del 2-dimetilamminometil-cicloesanoone cloridrato

- **Classificazione**

Tipo di reazione e classi di sostanze

Reazione del gruppo carbonile nelle aldeidi, reazione di Mannich;
Chetone, aldeide, ammina;

Tecniche usate

Riscaldamento sotto riflusso, agitazione con ancorotta magnetica, concentrazione con evaporatore rotante, filtrazione, ricristallizzazione, bagno riscaldante ad olio;

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

Attrezzatura

Pallone da 100 mL, condensatore a riflusso, imbuto da vuoto Büchner (diametro: 5,5 cm), beuta da vuoto, agitatore magnetico riscaldante con ancorotta magnetica, evaporatore rotante, essiccatore con essiccante, bagno ad olio;

Sostanze

cicloesanoone (pe 156 °C)	9,82 g (10,3 mL, 100 mmol)
paraformaldeide (pf 120-170 °C)	3,60 g (120 mmol)
cloruro di dimetilammonio	8,16 g (100 mmol)
acido cloridrico concentrato	0,4 mL
etanolo (pe 78 °C)	64 mL
acetone (pe 56 °C)	180 mL

Reazione

Predisporre un pallone da 100 mL e dotarlo di ancorotta magnetica e condensatore a riflusso; mettere quindi nel recipiente di reazione 9,82 g (10,3 mL, 100 mmol) di cicloesanoone, 3,60 g (120 mmol) di paraformaldeide, 8,16 g (100 mmol) di cloruro di dimetilammonio e 4 mL di etanolo. Aggiungere successivamente 0,4 mL di acido cloridrico concentrato e, mantenendo sotto costante agitazione, scaldare la miscela a riflusso per 4 ore.

Work up

Filtrare la soluzione di reazione ancora calda in un pallone e allontanare il solvente mediante evaporatore rotante. Sciogliere quindi il residuo risultante in 20 mL di etanolo a caldo. Dopo aver raffreddato il tutto fino a temperatura ambiente, aggiungere 70 mL di acetone e trasferire la miscela risultante in frigorifero (meglio se nel comparto freezer) per una notte, in maniera tale da completare la cristallizzazione del prodotto. Filtrare successivamente il solido risultante su un imbuto da vuoto Büchner (diametro: 5,5 cm) e seccarlo in un essiccatore contenente gel di silice.

Resa di prodotto grezzo: 15,6 g; punto di fusione: 149-150 °C;

Nel caso si volesse purificare ulteriormente il prodotto, sciogliere nuovamente il solido a caldo in 40 mL circa di etanolo (la miscela deve essere portata a riflusso) e, una volta raffreddato il tutto a temperatura ambiente, aggiungere 110 mL di acetone. Trasferire la soluzione risultante nel compartimento freezer di un frigorifero così da completare la cristallizzazione del prodotto; per finire, filtrare i cristalli risultanti e seccarli in un essiccatore.

Resa: 14,7 g (76,7 mmol, 77%); punto di fusione: 156-157 °C;

Commenti

Nel caso si volesse verificare la (effettiva) completa cristallizzazione del prodotto, trasferire per un certo periodo le acque madri di ricristallizzazione nel comparto freezer di un frigorifero.

Gestione dei rifiuti

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Acque madri	Solventi organici, contenenti alogeni

Durata dell'esperimento

4-5 ore, escluso il tempo necessario per la cristallizzazione.

Quando posso interrompere l'esperimento?

Dopo aver filtrato a caldo la miscela di reazione.

Grado di difficoltà

Facile

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

Attrezzatura

Pallone da 25 mL, condensatore a riflusso, imbuto da vuoto Büchner (diametro: 3 cm), beuta da vuoto, agitatore magnetico riscaldante con ancoretta magnetica, evaporatore rotante, essiccatore con essiccante, bagno ad olio;

Sostanze

cicloesanone (pe 156 °C)	982 mg (1,03 mL, 10,0 mmol)
paraformaldeide (pf 120-170 °C)	360 mg (12,0 mmol)
cloruro di dimetilammonio	816 mg (10,0 mmol)
acido cloridrico concentrato	2 gocce
etanolo (pe 78 °C)	16 mL
acetone (pe 56 °C)	50 mL

Reazione

Predisporre un pallone da 25 mL e dotarlo di ancoretta magnetica e condensatore a riflusso; mettere quindi nel recipiente di reazione 982 mg (1,03 mL, 10,0 mmol) di cicloesanone, 360 mg (12,0 mmol) di paraformaldeide, 816 mg (10,0 mmol) di cloruro di dimetilammonio e 4 mL di etanolo. Aggiungere successivamente 2 gocce di acido cloridrico concentrato e, mantenendo sotto costante agitazione, scaldare la miscela a riflusso per 4 ore.

Work up

Filtrare la soluzione di reazione ancora calda in un pallone e allontanare il solvente mediante evaporatore rotante. Sciogliere quindi il residuo risultante in 2 mL di etanolo a caldo. Dopo aver raffreddato il tutto fino a temperatura ambiente, aggiungere 20 mL di acetone e trasferire la miscela risultante in frigorifero (meglio se nel comparto freezer) per una notte, in maniera tale da completare la cristallizzazione del prodotto. Filtrare successivamente il solido risultante su un imbuto da vuoto Büchner (diametro: 3 cm) e seccarlo in un essiccatore contenente gel di silice.

Resa di prodotto grezzo: 1,64 g; punto di fusione: 143-144 °C;

Nel caso si volesse purificare ulteriormente il prodotto, sciogliere nuovamente il solido a caldo in 10 mL circa di etanolo (la miscela deve essere portata a riflusso) e, una volta raffreddato il tutto a temperatura ambiente, aggiungere 30 mL di acetone. Trasferire la soluzione risultante nel compartimento freezer di un frigorifero così da completare la cristallizzazione del prodotto; per finire, filtrare i cristalli risultanti e seccarli in un essiccatore.

Resa: 1,45 g (7,56 mmol, 76%); punto di fusione: 157-158 °C;

Commenti

Nel caso si volesse verificare la (effettiva) completa cristallizzazione del prodotto, trasferire per un certo periodo le acque madri di ricristallizzazione nel comparto freezer di un frigorifero.

Gestione dei rifiuti

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Acque madri	Solventi organici, contenenti alogeni

Durata dell'esperimento

4-5 ore, escluso il tempo necessario per la cristallizzazione.

Quando posso interrompere l'esperimento?

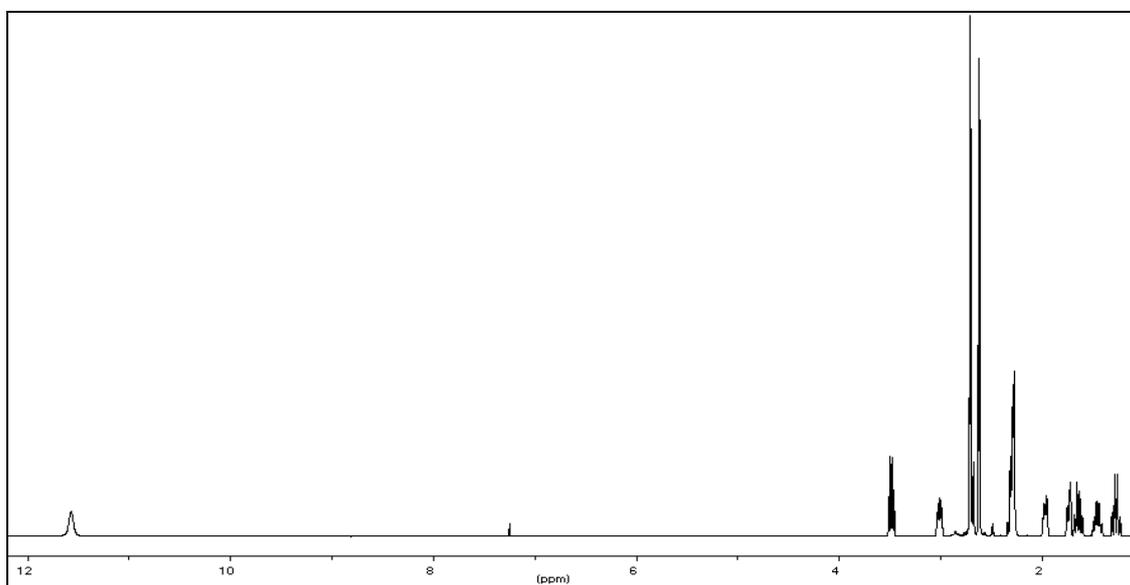
Dopo aver filtrato a caldo la miscela di reazione.

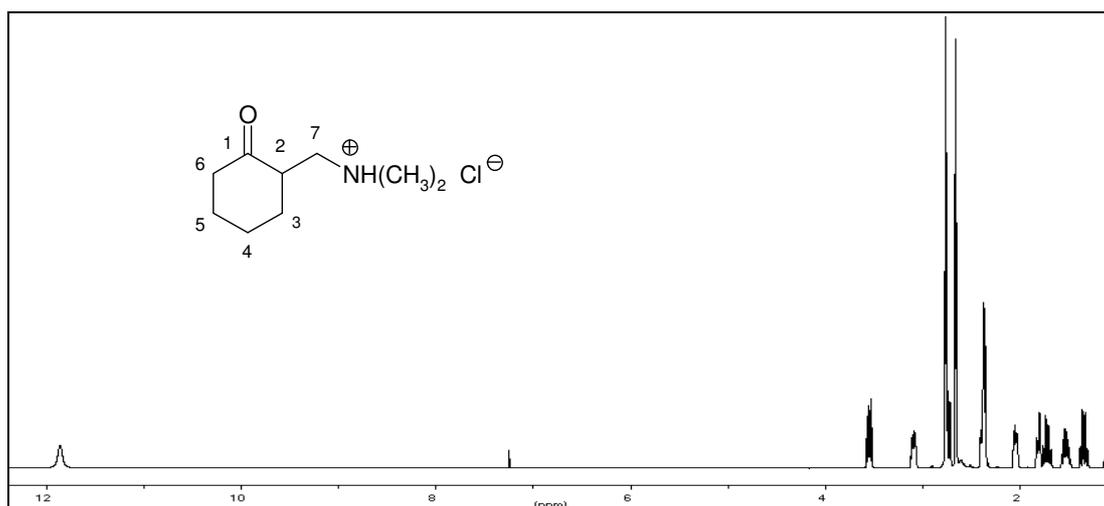
Grado di difficoltà

Facile

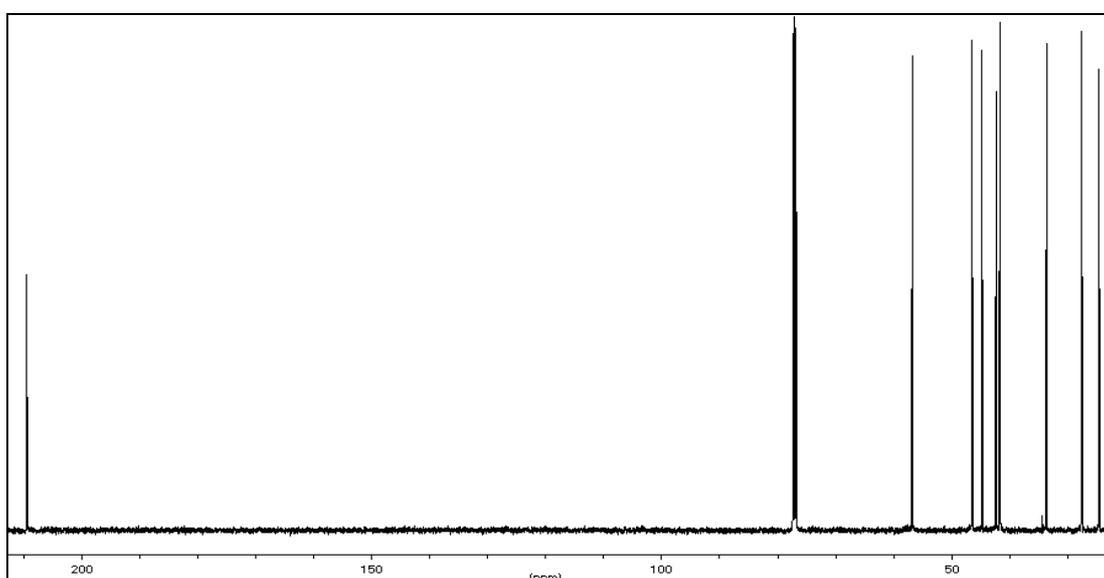
- **Caratterizzazione**

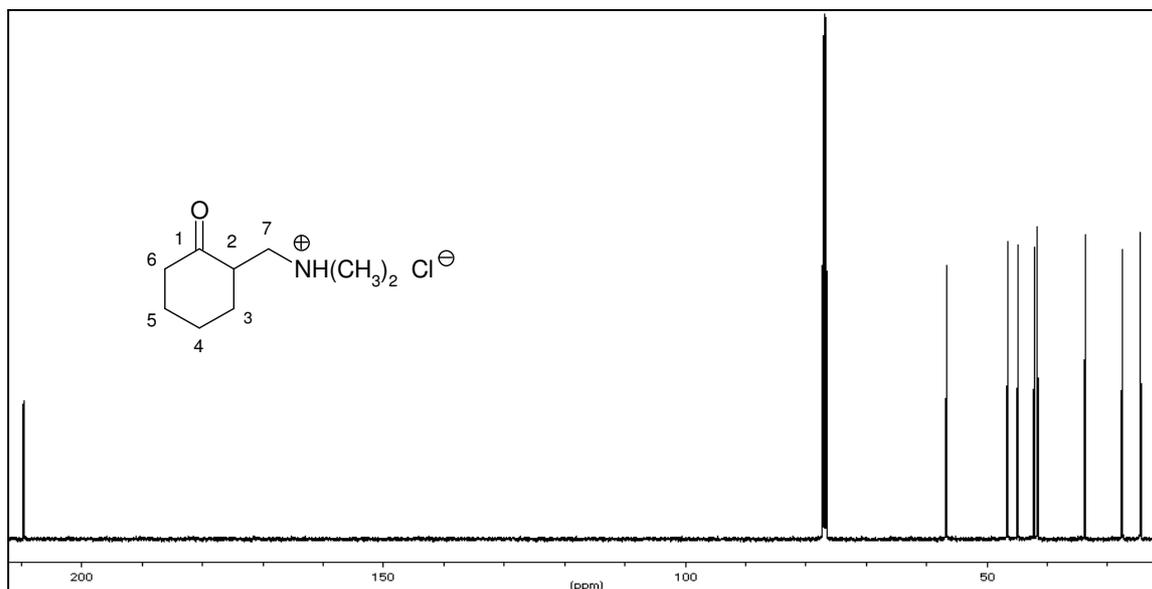
Spettro ^1H NMR del prodotto grezzo (500 MHz, CDCl_3)



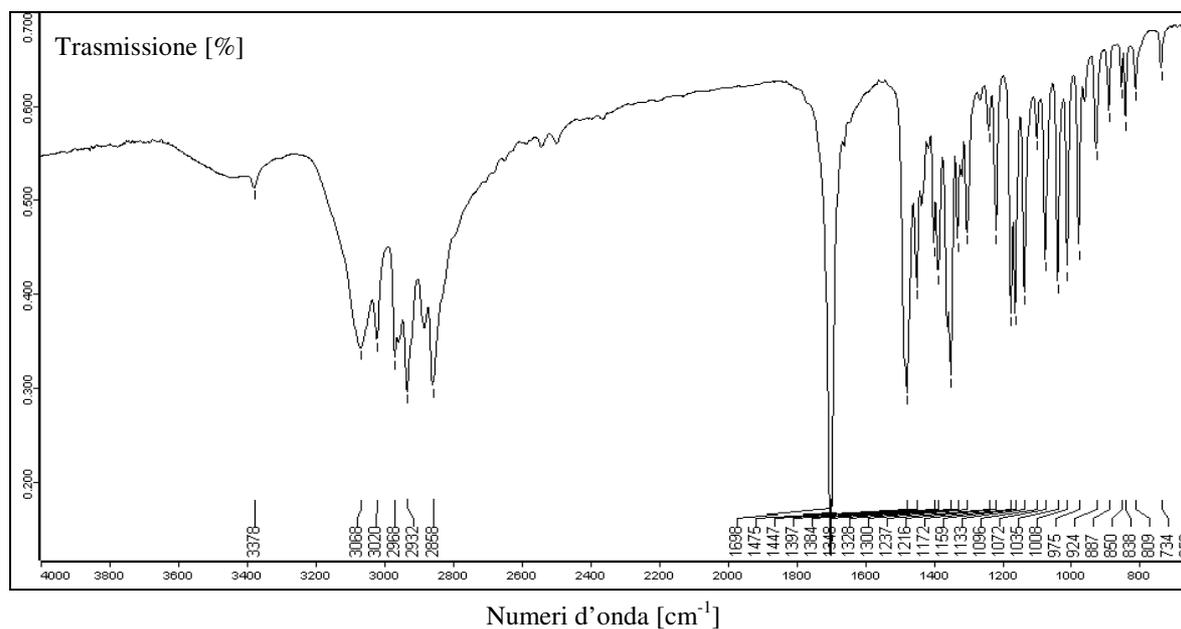
Spettro ^1H NMR del prodotto puro (500 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	Molteplicità	Numero di H	Assegnazione
1.35	m	1	
1.54	m	1	
1.73	m	1	
1.82	m	1	
2.05	m	1	
2.37	m	2	6-H
2.41	m	1	
2.67	d	3	NH- CH_3
2.74	m	1	
2.77	d	3	NH- CH_3
3.09	m	1	7-H
3.57		1	7-H
11.88	m	1	NH
7.26			solvente

Spettro ^{13}C NMR del prodotto grezzo (125 MHz, CDCl_3)

Spettro ^{13}C NMR del prodotto puro (125 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]	Assegnazione
209.58	C-1
56.80	C-7
46.69	C-2
44.99	C-6
42.26	CH ₃
41.75	CH ₃
33.88	C-4
27.70	C-3
24.70	C-5
76.5-77.5	solvente

Spettro IR del prodotto puro (film)

[cm ⁻¹]	Assegnazione
3068	N-H stretching
3020	N-H stretching
2932	C-H stretching, alcano
2858	C-H stretching, alcano
1698	C=O stretching, chetone