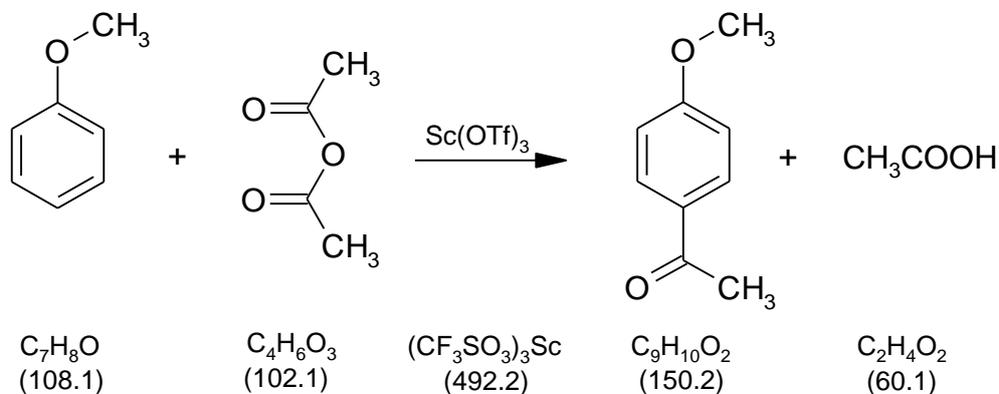


1035 Síntese da p-metóxi-acetofenona a partir do anisol



Classificação

Tipos de reações e classes de substâncias.

Substituição eletrofílica aromática, acilação de Friedel-Crafts, reação de grupo carbonila em derivados de ácido carboxílicos, aromáticos, anidrido de ácido carboxílico, catalise ácida.

Técnicas de trabalho

O trabalho deve ser realizado com gas protetor, adição gota a gota com um funil de adição, agitação, extração, filtração, destilação a pressão reduzida, evaporação com um rotaevaporador, agitação com barra de agitação magnética, aquecimento com banho de óleo.

Instruções (escala em batelada de 50 g)

Materiais

Balão tritubulado de 500 mL, termômetro, protetores de linha de gas, controle eletrônico de temperatura, condensador de refluxo, tubo secante, funil de adição com equalizador de pressão, chapa de agitação magnética com aquecimento, barra de agitação magnética, funil de separação de 500 mL, aparelho de microdestilação, rotaevaporador, bomba a vácuo, banho de óleo.

Substâncias de Partida

Anisol (pe 156 °C)	5,40 g (5,45 mL, 50,0 mmol)
Anidrido acético (pe 140 °C)	5,10 g (4,7 mL, 50,0 mmol)
Triflato de escândio (III)	4,90 g (10,0 mmol)
Nitrometano (pe 101 °C)	60 mL
Éter metil <i>tert</i> -butílico (pe 55 °C)	140 mL
Sulfato de magnésio anidro	cerca de 3 g
Cloreto de sódio saturada)	cerca de 40 g (para 100 mL de solução aquosa)

Reação

Secagem do triflato de escândio (III): Aqueça 4,90 g (10,0 mmol) de $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ por 1 hora em um balão tritubulado de 500 mL conectado a entrada de nitrogênio e vácuo (aprox. 1 hPa) em um banho de óleo a 180°C para remover toda a umidade. Preencha o balão com nitrogênio.

Após o esfriamento até a temperatura ambiente, o balão é conectado a um condensador de refluxo com tubo secante, um funil de adição com equalizador de pressão, um termômetro e mantido em atmosfera de nitrogênio. Adicione ao balão 60 mL de nitrometano através do funil de adição e agite por 10 minutos. Adicione, novamente, através do funil de adição 5,40 g (5,45 mL, 50,0 mmol) de anisol e 5,10 g (4,7 mL, 50,0 mmol) de anidrido acético. A mistura reacional é aquecida com agitação por 6 horas a uma temperatura interna de 50 °C.

Etapa final

Depois que a mistura é esfriada a temperatura ambiente, adicione 150 mL de água e transfira a mistura para um funil de separação. A fase orgânica é separada e a fase aquosa extraída mais duas vezes com 70 mL de éter metil *tert*-butílico. Junte as fases orgânicas e lave com 100 mL de salmoura, e seque sob sulfato de magnésio anidro. O sulfato de magnésio é removido por filtração e o solvente é evaporado através do rotaevaporador para fornecer como produto bruto um resíduo levemente amarelo.

Rendimento do produto bruto: 7.81 g; pureza por análise em CG 96%

O produto bruto é destilado em um equipamento de destilação a vácuo.

Rendimento:

Primeira fração: 0,49 g; p.e. até 100°C (0,6 hPa). CG indicou 2% *orto*-metóxi-acetofenona além do *para*-metóxi-acetofenona.

Segunda fração: 4,46 g (29,7 mmol, 59%); p.e. 110 °C (0,6 hPa); líquido incolor, que solidifica rapidamente; pureza por análise em CG 99%

Resíduo da destilação: 1,24 g de alcatrão

Recuperação do catalisador

Concentre as fases aquosas através de um rotaevaporador o mais rápido possível. O resíduo cristalino remanescente é seco a vácuo (aprox. 1 hPa) a 180°C por 20 horas.

O rendimento do triflato de escândio (III) recuperado é de 3,50 g (70% da quantidade inicial utilizada na reação). Catalisadores de escândio novo e recuperado fornecem os mesmos resultados na reação.

Comentários

De acordo com o espectro de ^1H RMN, o condensado no trap criogênico da bomba de vácuo é composto por nitrometano e anisol

Gerenciamento dos resíduos

Reciclagem

Triflato de escândio (III) é recuperado.

Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
mistura dos solventes evaporados	solventes orgânicos, livre de halogênio
resíduos de destilação	solventes orgânicos, contendo halogênios, contendo metais pesados
sulfato de magnésio	resíduo sólido, livre de mercúrio
água evaporada	esgoto

Tempo

11 horas, sem a recuperação do triflato de escândio (III)

Possível Intervalo

Antes do tratamento e antes da destilação

Grau de dificuldade

Médio

Caracterização**Monitoração da reação**

Neste caso, a CCD não é sensível o suficiente para a monitorar esta reação. Após 1,5 hora de reação, o CCD mostra a conversão completa do anisol, enquanto que a análise em CG do produto bruto detecta anisol até depois de 4 horas de tempo de reação.

CCD

Condições de CCD:

Adsorvente: Folha de Macherey and Nagel Polygram SilG/UV, 0,2 mm

Eluente: *n*-heptano/acetato de etila 9:1

Seque o CCD depois da primeira visualização e coloque novamente para uma segunda visualização no recipiente do eluente para detectar o sub-produto *orto*-metóxi-acetofenona.

R_f	Substância
0,84	anisol
0,42	<i>para</i> -metoxi-acetofenona
0,47	<i>orto</i> -metoxi-acetofenona

CG

Condições de CG:

Coluna: 5CB Low Blend/MS, L=20 m, d=0,32 mm, espessura=0,25 μm

Injetor : injetor 210 °C, injeção split, volume injetado 0,1 μL

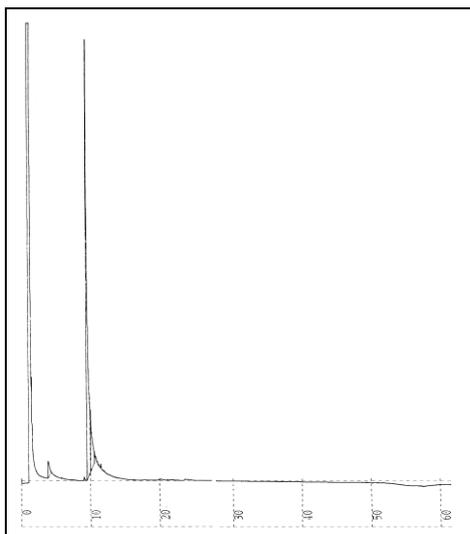
Gás de arraste: H₂, pressão da pré coluna 50 kPa

Forno: 60 °C (2 min), 10 °C/min, isoterma 240 °C (30 min)

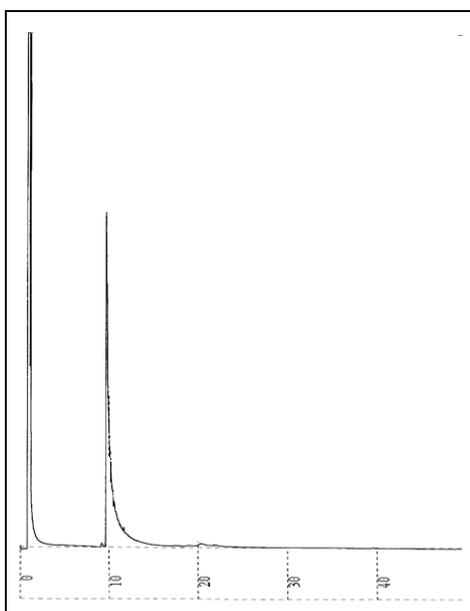
Detector: FID, 310

Integrador: Shimadzu

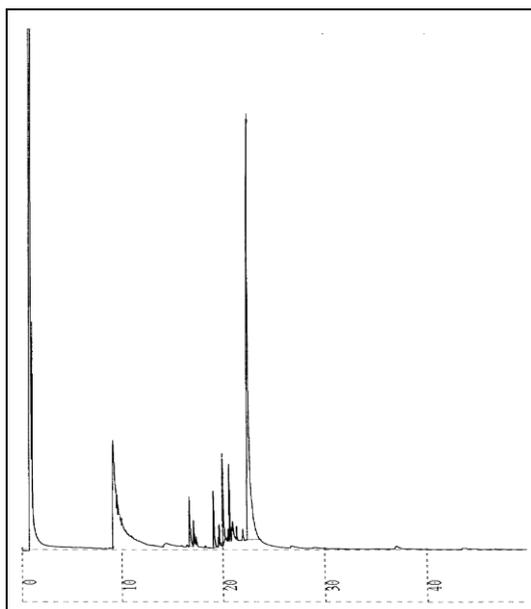
A concentração em porcentagem foi calculada através das áreas dos picos.

CG do produto bruto

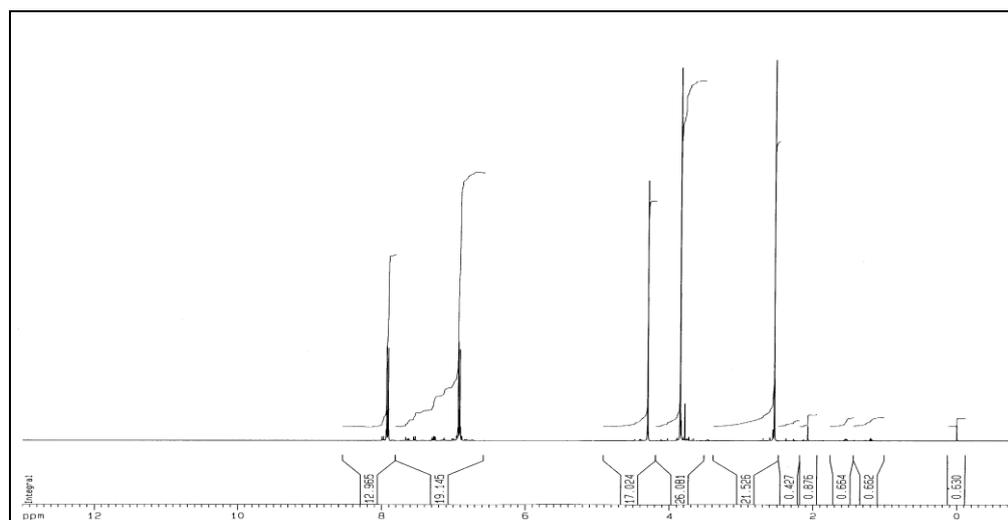
Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico%
3,85	anisol	4
9,54	<i>p</i> -metoxi-acetofenona	96

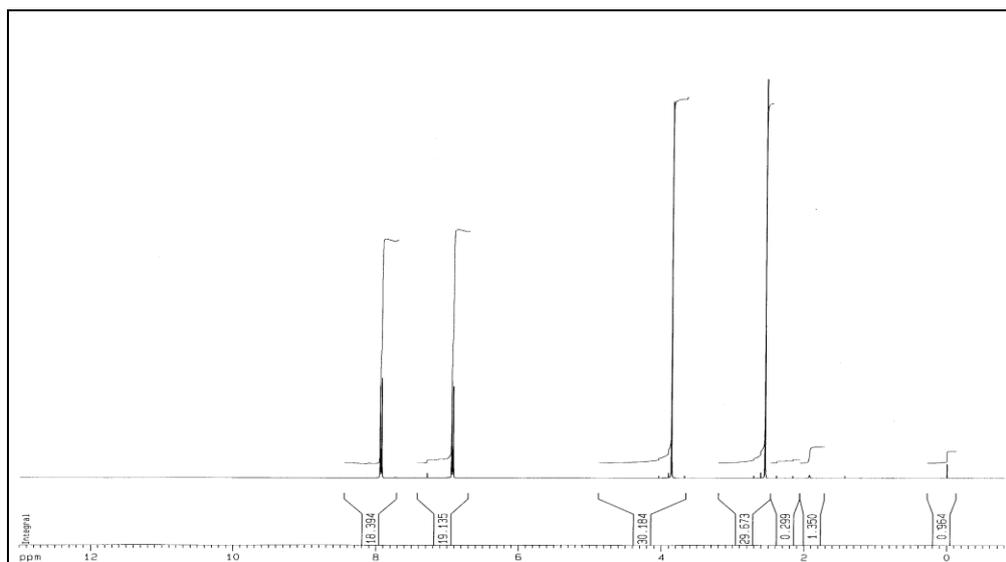
CG do produto puro

Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico%
9,7	<i>p</i> -metoxi-acetofenona	99

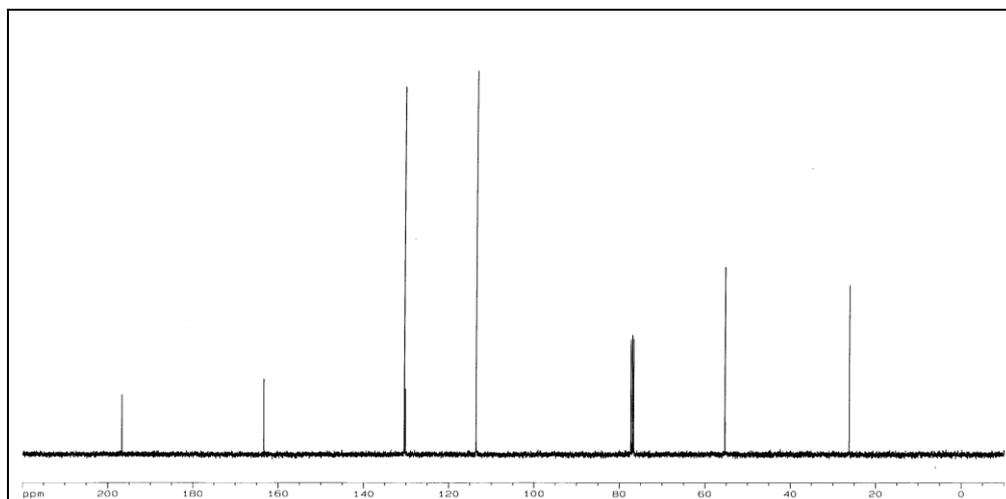
CG do resíduo da destilação

Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico%
9,5	<i>p</i> -metoxi-acetofenona	14,8
19,9 and 22,5	Substâncias com massa 282 , uma possível estrutura:	16,9 e 61,8

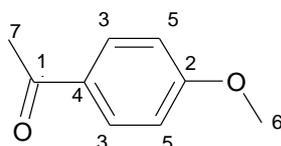
Espectro de RMN ¹H do produto bruto (400 MHz, CDCl₃)

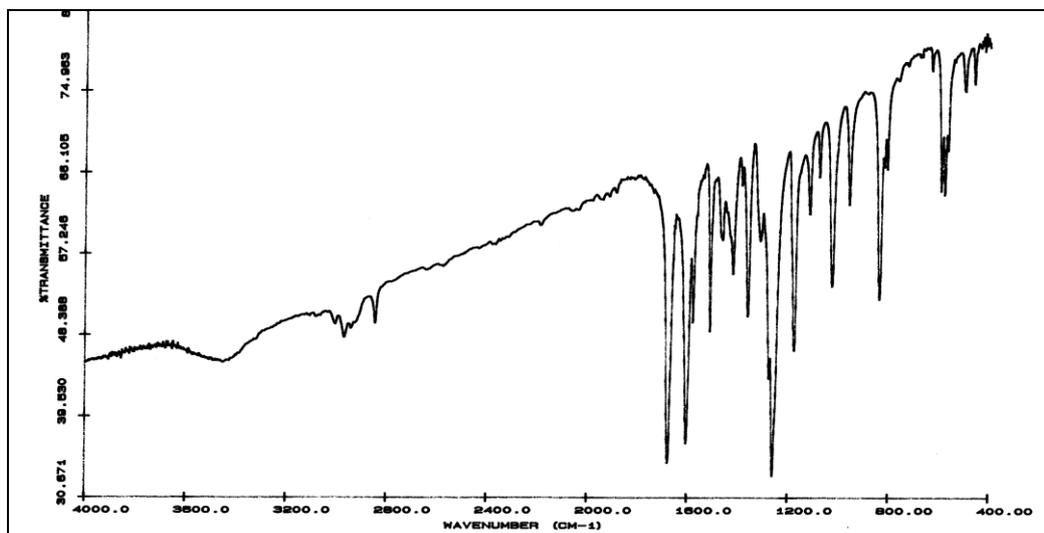
Espectro de RMN ^1H do produto puro (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Multiplicidade	Número do H	Atribuição
2,55	s	3	3-H
3,86	s	3	4-H
6,91 – 6,95	m (AA')	2	2-H
7,91 – 7,95	m (XX')	2	1-H
4,3 (somente no produto bruto)	s		nitrometano

Espectro de RMN ^{13}C do produto puro (100 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
26,2	C-7
55,4	C-6
113,6	C-5
130,2	C-4
130,5	C-3
163,4	C-2
196,7	C-1



Espectro de Infravermelho do produto puro (KBr)

(cm^{-1})	Atribuição
3000	Estiramento C – H, areno
2960	Estiramento C – H, alcano
2840	Estiramento C – H, alcano, O-CH ₃
1675	Estiramento C = O, cetona
1602, 1580, 1500	Estiramento C = C, areno