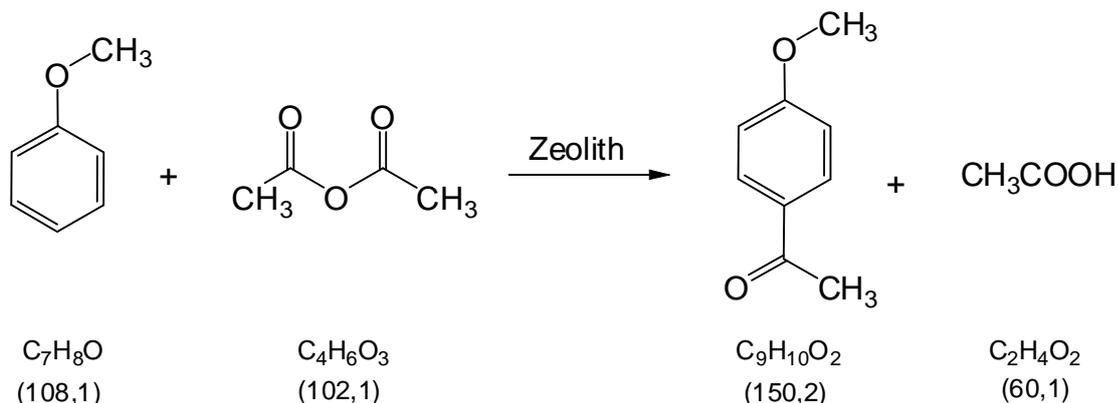


4010 Síntese de *p*-metoxiacetofenona a partir do anisol**Classificação****Tipos de reação e classes de substâncias**

Substituição eletrofílica de aromáticos, acilação de Friedel-Crafts, reação do grupamento carbonila em derivados de ácido carboxílico aromáticos, anidrido de ácido carboxílico, catalisador ácido

Técnicas de trabalho

Aquecimento sob refluxo, agitação com agitador magnético, filtração, evaporação com rotaevaporador, destilação sob pressão reduzida, aquecimento em banho de óleo.

Instruções (escala em batelada de 100 mmol)**Materiais**

Balão de fundo redondo de 50 mL, condensador de refluxo, funil de Büchner ($\varnothing = 6,0$ cm), kitasato, aquecedor com agitador magnético, agitador magnético, rotaevaporador, aparelho de destilação, banho de óleo.

Substâncias de Partida

Anisol (pe 156 °C)	10,8 g (10,9 mL, 100 mmol)
Anidrido acético (bp. 140 °C)	15,3 g (14,2 mL, 150 mmol)
Zeolith H-BEA 25 (Süd-Chemie)	2,88 g
Etanol (bp 78 °C)	20 mL

Reação

10,8 g (10,9 mL, 100 mmol) de anisol, 15,3 g (14,2 mL, 150 mmol) de anidrido acético e 2,88 g de Zeolith H-BEA 25 são colocados em um balão de fundo redondo de 50 mL, com um agitador magnético e acoplado a um condensador de refluxo. A mistura reacional é aquecida sob agitação por 6 horas, a 150 °C.

Etapa final

O catalisador é filtrado usando um funil de Büchner ($\varnothing = 6,0$ cm) e lavado com 20 mL de etanol. O filtrado é concentrado em rotaevaporador.

Rendimento bruto: 16,2 g; pureza por CG de 78% (veja parte analítica)

O produto bruto é fracionadamente destilado sob vácuo a 12 hPa (temperatura do banho óleo de até 165 °C). Rendimento:

Fração 1: pe 45 °C (12 hPa) (reagente)

Fração 2: pe 138 °C (12 hPa) (produto); 11,6 g (77,2 mmol, 77%), sólido branco, pf 36 °C; pureza por CG > 99%

Comentários

Quando quantidades equimolares de anisol e anidrido acético são utilizadas, um tempo reacional mínimo de 20 horas é necessário. Utilizando um excesso de 1,5 equivalentes de anidrido acético, o tempo reacional é reduzido para 6 horas.

Tratamento dos resíduos**Disposição dos resíduos**

Resíduo	Disposição
fração 1 da destilação	solvente orgânico, livre de halogênios
resíduo da destilação	dissolver em uma pequena quantidade de acetona, e eliminar como solvente orgânico, livre de halogênios
etanol usado para lavagem	solvente orgânico, livre de halogênios
resíduos do catalisador	resíduo sólido, livre de mercúrio

Tempo

6 horas para reação, 3 horas para destilação.

Possíveis Intervalos

Após aquecimento sob refluxo e após concentração em rotaevaporador.

Grau de dificuldade

Fácil

Instruções (escala em batelada de 10 mmol)**Materiais**

Balão de fundo redondo de 10 mL, condensador de refluxo, funil de Büchner ($\varnothing = 2,0$ cm), kitasato, aquecedor com agitador magnético, agitador magnético, rotaevaporador, aparelho de destilação modelo *Kugelrohr* ou aparelho de microdestilação, banho de óleo.

Substâncias de Partida

Anisol (pe 156 °C)	1,08 g (1,09 mL, 10,0 mmol)
Anidrido acético (pe. 140 °C)	1,53 g (1,42 mL, 15,0 mmol)
Zeolith H-BEA 25 (Süd-Chemie)	0,29 g

Eanol (pe 78 °C)

15 mL

Reação

1,08 g (1,09 mL, 10,0 mmol) de anisol, 1,53 g (1,42 mL, 150 mmol) de anidrido acético e 0,288 g de Zeolith H-BEA 25 são colocados em um balão de fundo redondo de 10 mL, sob agitação magnética e acoplado a um condensador de refluxo. A mistura reacional é aquecida sob agitação por 6 horas, a 150 °C.

Etapa final

O catalisador é filtrado usando um funil de Buechner ($\varnothing = 2,0$ cm) e lavado com 15 mL de etanol. O filtrado é concentrado em rotaevaporador.

Rendimento bruto: 1,35 g

O produto bruto é destilado em um aparelho de destilação modelo *Kugelrohr* a 25 hPa (temperatura do banho de até 135 °C).

Rendimento: 1,11 g (7,39 mmol, 74%), sólido branco, pf 35,6-37,5 °C

Comentários

Quando quantidades equimolares de anisol e anidrido acético são utilizadas, um tempo reacional mínimo de 20 horas é necessário. Utilizando um excesso de 1,5 equivalentes de anidrido acético, o tempo reacional é reduzido para 6 horas.

Tratamento dos resíduos**Disposição dos resíduos**

Resíduos	Disposição
resíduos da destilação	dissolver em uma pequena quantidade de acetona, eliminar como solvente orgânico, livre de halogênios
etanol usado para lavagem	solvente orgânico, livre de halogênios
resíduos do catalisador	resíduo sólido, livre de mercúrio

Tempo

6 horas para reação, 1,5 horas para destilação.

Possíveis Intervalos

Após aquecimento sobre refluxo e após concentração em rotaevaporador.

Grau de dificuldade

Fácil

Caracterização**Reação monitorada por CG**

Preparação da amostra:

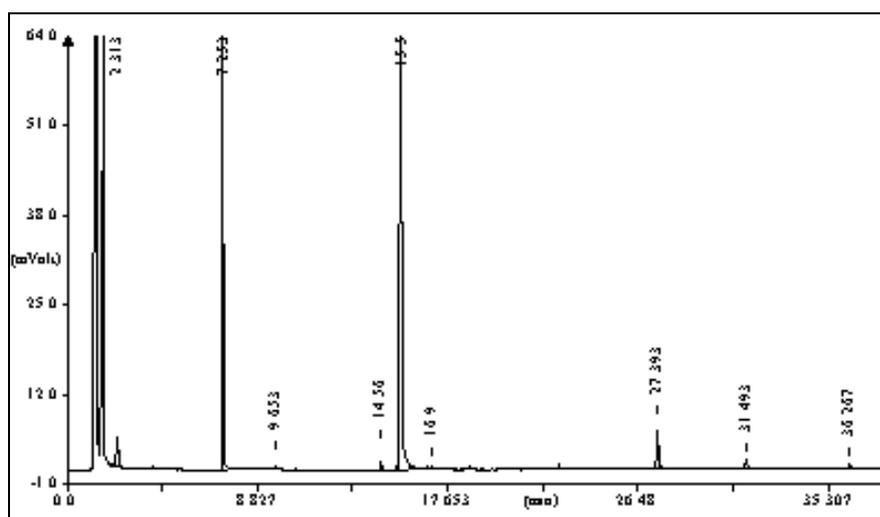
Usando uma pipeta de Pasteur, é tomada uma gota da mistura reacional, diluída com 10 mL de diclorometano e filtrada. A partir do filtrado, 0,2 μ L é injetado.

Condições da CG:

Coluna: DB-1, L=28 m, d=0,32 mm, filme=0,25 μ m
 Injeção: Injeção direta na coluna, volume injetado de 0,2 μ L
 Gás carreador: H₂ (40 cm/s)
 Forno: 40 °C (5 min), 10 °C/min 240 °C (30 min)
 Detector: FID, 270 °C

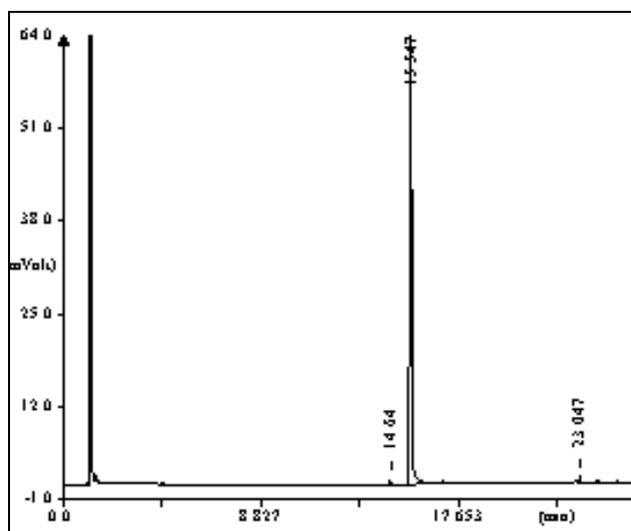
A concentração percentual foi calculada a partir da área dos picos

CG do produto bruto



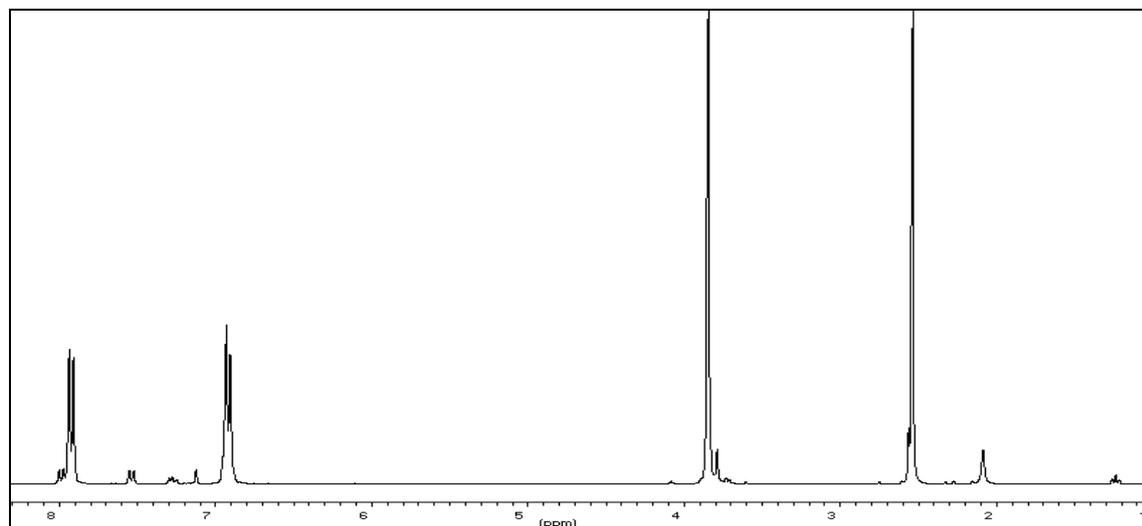
Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
2,31	reagente (anidrido acético)	5,8
7,25	reagente (anisol)	14,4
15,50	produto (<i>p</i> -metoxiacetofenona)	77,8
27,39	produto adicional	0,96

CG do produto puro

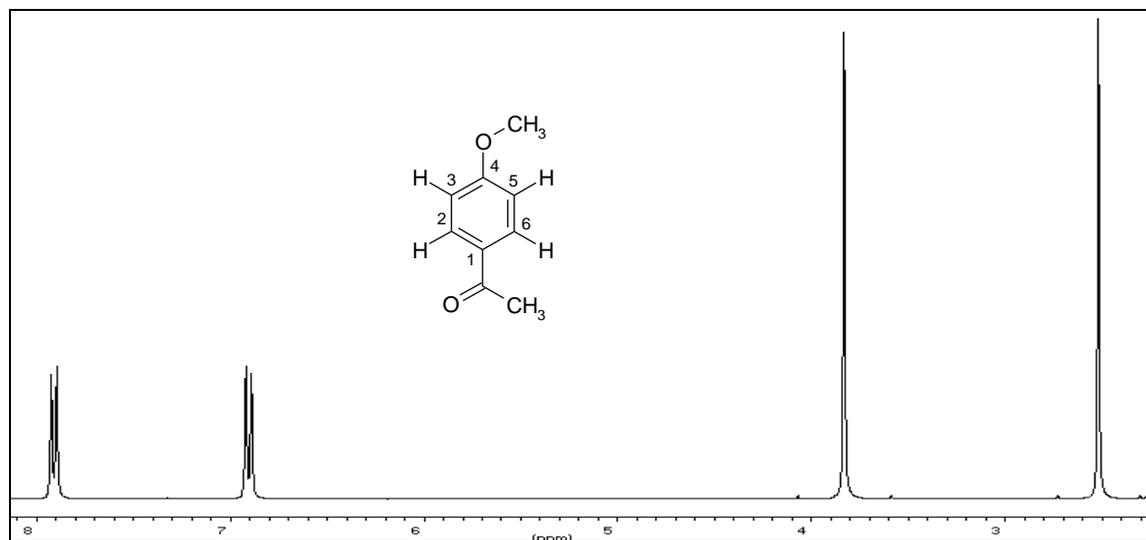


Tempo de retenção (min)	Substância	Área do pico %
15,55	produto (<i>p</i> -metoxiacetofenona)	99,7

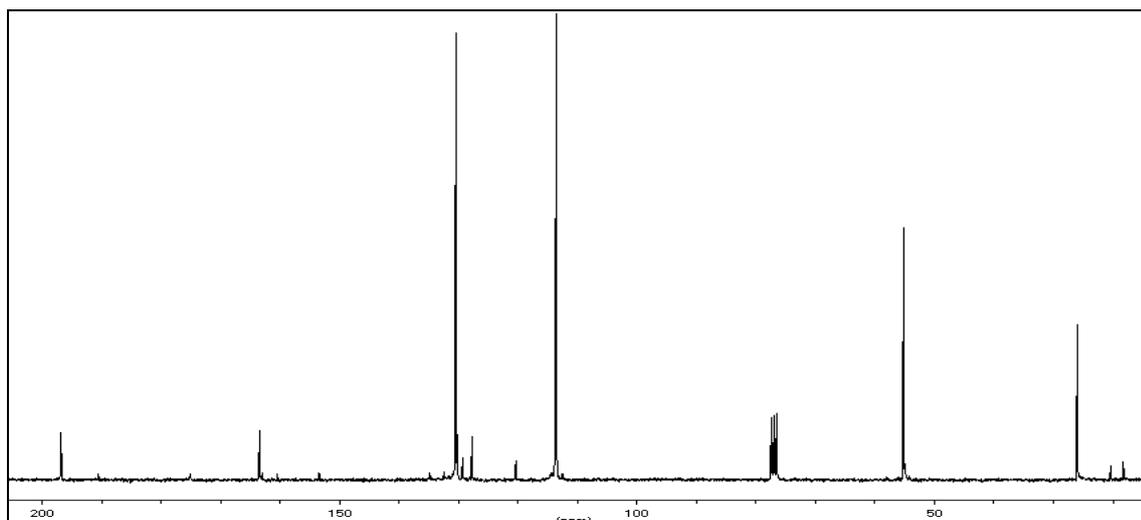
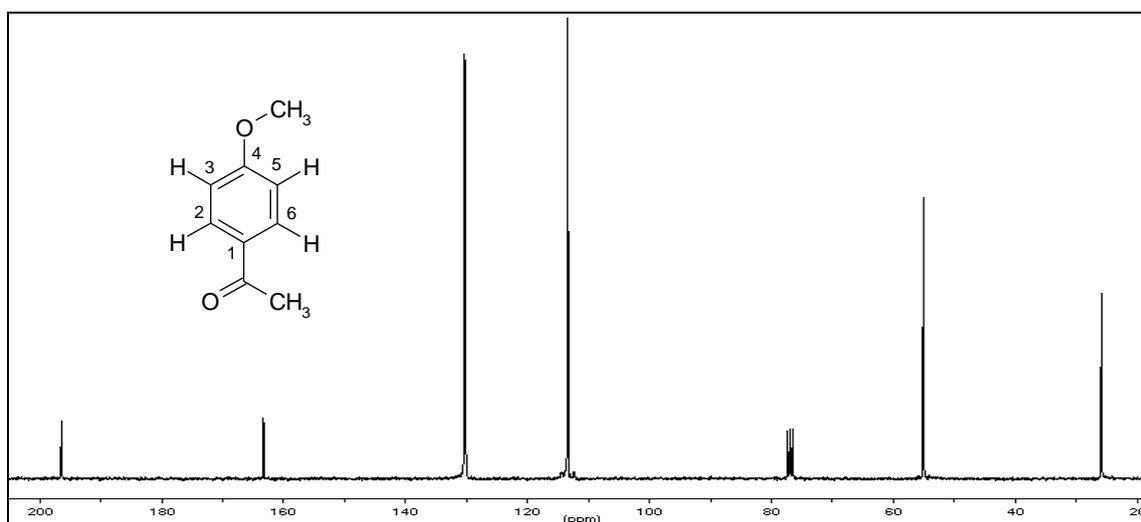
Espectro de RMN ^1H do produto bruto (300 MHz, CDCl_3)



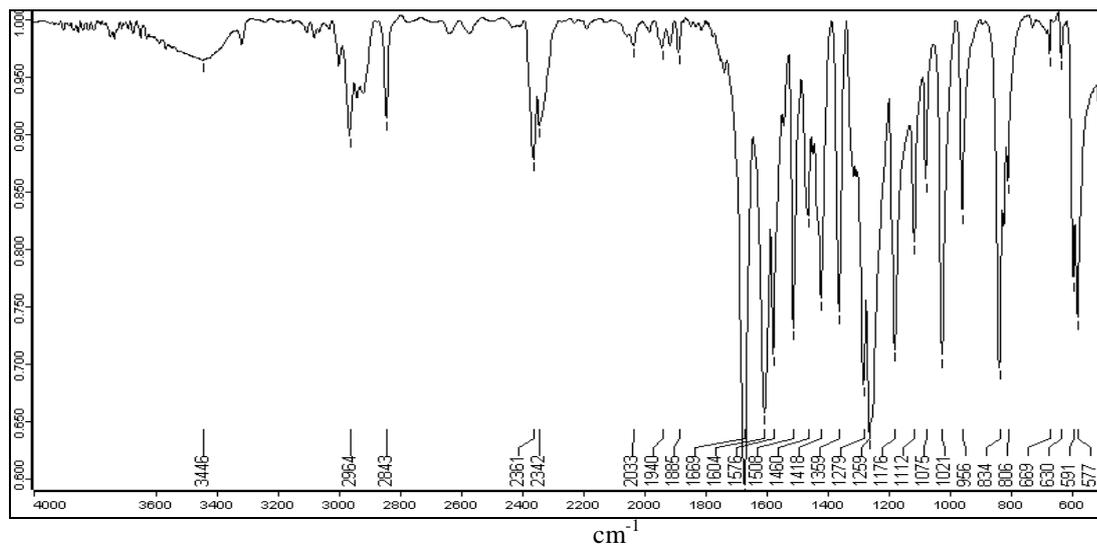
Espectro de RMN ^1H do produto puro (300 MHz, CDCl_3)



δ (ppm)	Multiplicidade	Número de H	Atribuição
2,54	s	3	-CO-CH ₃
3,85	s	3	-O-CH ₃
6,91	m (AA')	2	3-H, 5-H
7,91	m (XX')	2	2-H, 6-H

Espectro de RMN ^{13}C do produto bruto (75,5 MHz, CDCl_3)**Espectro de RMN ^{13}C do produto puro (75,5 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Atribuição
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

Espectro de Infravermelho do produto puro (filme)

(cm ⁻¹)	Atribuição
3000	Estiramento C-H, areno
2964	Estiramento C-H, alcano
2843	Estiramento C-H, alcano, O-CH ₃
1617	Estiramento C=O, cetona
1604, 1576, 1508	Estiramento C=C, areno