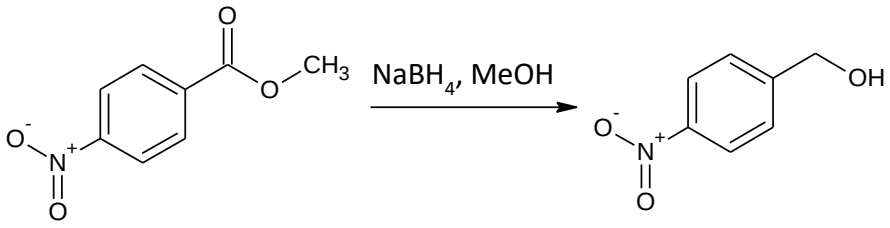
ESPERIENZA 7

RIDUZIONE DEL p-NITROBENZOATO DI METILE

Scopo: Riduzione della funzione esterea del p-nitrobenzoato di metile per trattamento con $NaBH_4$



paranitrobenzoato di metile alcol paranitrobenzilico

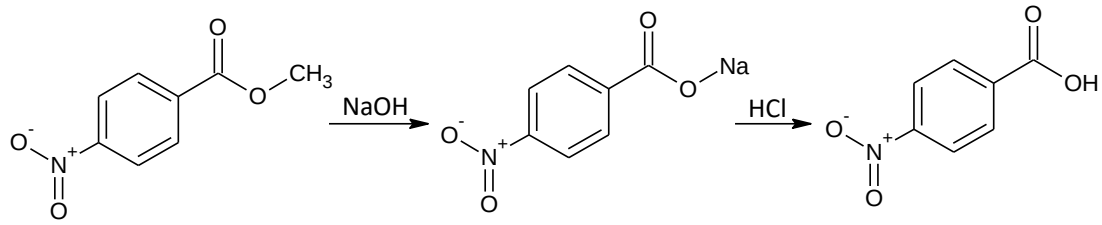
Procedimento:

1) Pesare 3g di p-nitrobenzoato di metile e trasferire in un pallone di reazione a 2 colli da 250 mL.
2) Aggiungere 40 mL di tetraidrofurano (THF) e porre in agitazione sotto cappa con ancoretta magnetica.
3) Pesare 2,5 g di $NaBH_4$ e aggiungere il riducente a piccole porzioni mantenendo l'agitazione.
4) Terminate le aggiunte collegare il pallone al refrigerante e portare la miscela a riflusso con mantello riscaldante per 15 min.
5) Lasciare raffreddare sotto cappa.
6) Aggiungere 40 mL di metanolo tramite imbuto gocciolatore raffreddando in bagno di ghiaccio se necessario.
7) Terminata l'aggiunta lasciare reagire per un'ora a temperatura ambiente.
8) Controllare la reazione tramite TLC (petrolio/acetato). Il riferimento di paranitrobenzoato va sciolto in poco metanolo. Il prodotto di riduzione dovrebbe avere un Rf inferiore a quello del reagente.
9) Porre il pallone in bagno di ghiaccio e aggiungere 25 mL di HCl 2M goccia a goccia sotto agitazione. Controllare al termine che il pH sia acido.
10) Concentrare al rotavapor per eliminare THF e MeOH.
11) Procedere con un'estrazione con EtOAc (3x20 mL) diluendo il residuo dell'evaporazione con 30 mL di acqua deionizzata. Riunire le fasi organiche e anidrificare su Na_2SO_4. Portare a secco la fase organica.
12) Cristallizzare sciogliendo in etanolo (10 mL) e aggiungendo 50 mL di acqua calda.
13) Una volta ottenuta la soluzione (scaldare se necessario) raffreddare a temperatura ambiente per facilitare la precipitazione.
14) Raffreddare in bagno di ghiaccio prima di filtrare.
15) Lasciare asciugare il solido in stufa e calcolare resa e punto di fusione.

ESPERIENZA 8

SAPONIFICAZIONE DEL p-NITROBENZOATO DI METILE

Scopo: Saponificazione della funzione esterea del p-nitrobenzoato di metile per trattamento con NaOH



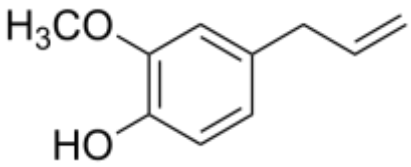
Paranitrobenzoato di metile Paranitrobenzoato di sodio Acido paranitrobenzoico

Procedimento:

1) Trasferire 50 mL di acqua deionizzata in un pallone di reazione da 250 mL.
2) Pesare 3g di p-nitrobenzoato di metile e 1,33 g di NaOH e aggiungere i reagenti nel pallone di reazione.
3) Porre la miscela a riflusso per 30 minuti.
16) Controllare la reazione mediante TLC (petrolio/acetato). Si dovrebbe osservare una macchia con Rf inferiore a quello del reagente.
4) Raffreddare a temperatura ambiente.
5) Raffreddare in bagno di ghiaccio 40 mL di HCl 6M (40 mL). Aggiungere l'acido freddo alla miscela di reazione posta sotto agitazione in bagno di ghiaccio. Controllare al termine che il pH sia acido.
6) Lasciare il bagno di ghiaccio per favorire la precipitazione e filtrare.
7) Una volta seccato, il solido va cristallizzato da EtOH (20 mL) tramite metodica caldo/freddo.
8) Dopo completa solubilizzazione lasciare raffreddare prima a temperatura ambiente poi in bagno di ghiaccio e filtrare.
9) Lasciare asciugare il solido in stufa e calcolare resa e punto di fusione.

ESPERIENZA 9

ESTRAZIONE DELL'EUGENOLO DAI CHIODI DI GAROFANO



Procedimento 1 (ESTRAZIONE SOLIDO-LIQUIDO CON CH_2Cl_2):

1) Pesare 4 g di chiodi di garofano e trasferirli in mortaio. Polverizzare finemente tutti i chiodi e trasferire la polvere ottenuta in un pallone da 100 mL.
2) Prelevare 50 mL di CH_2Cl_2 e aggiungerli alla polvere.
3) Porre la miscela in agitazione con ancoretta magnetica e scaldare a 40°C per 15 minuti dall'inizio del riflusso.
4) Filtrare con Gooch e Celite oppure con Buchner. Eseguire una TLC sul filtrato (acetato/petrolio) ponendo come riferimento l'eugenolo commerciale sciolto in poco diclorometano.
5) Evaporare il filtrato al rotavapor in un pallone tarato e calcolare il recupero %.

Procedimento 2 (ESTRAZIONE SOLIDO-LIQUIDO CON Et_2O):

1) Pesare 4 g di chiodi di garofano e trasferirli in mortaio. Polverizzare finemente tutti i chiodi e trasferire la polvere ottenuta in un pallone da 100 mL.
2) Prelevare 50 mL di Et_2O e aggiungerli alla polvere.
3) Porre la miscela in agitazione con ancoretta magnetica e scaldare a 50°C per 15 minuti dall'inizio del riflusso.
4) Filtrare con Gooch e Celite oppure con Buchner. Eseguire una TLC sul filtrato (acetato/petrolio) ponendo come riferimento l'eugenolo commerciale sciolto in poco diclorometano.
5) Evaporare il filtrato al rotavapor in un pallone tarato e calcolare il recupero %.

Procedimento 3 (ESTRAZIONE SOLIDO-LIQUIDO CON CH_2Cl_2 seguita da estrazione basica):

1) Pesare 4 g di chiodi di garofano e trasferirli in mortaio. Polverizzare finemente tutti i chiodi e trasferire la polvere ottenuta in un pallone da 100 mL.
2) Prelevare 50 mL di CH_2Cl_2 e aggiungerli alla polvere.
3) Porre la miscela in agitazione con ancoretta magnetica e scaldare a 40°C per 15 minuti dall'inizio del riflusso.
4) Filtrare con Gooch e Celite oppure con Buchner. Eseguire una TLC di conferma sul filtrato (acetato/petrolio) ponendo come riferimento l'eugenolo commerciale sciolto in poco diclorometano.

5) Procedere quindi con un’estrazione del filtrato con 20 mL di NaOH al 5%. Controllare tramite TLC di aver estratto tutto l’eugenolo. Se necessario ripetere l’estrazione.
6) Acidificare la fase acquosa con HCl al 10%.
7) Trasferire la fase acquosa acida in imbuto separatore ed estrarre con CH_2Cl_2 (3x15 mL).
8) Riunire, anidrificare ed evaporare le fasi organiche in un un pallone tarato e calcolare il recupero %.

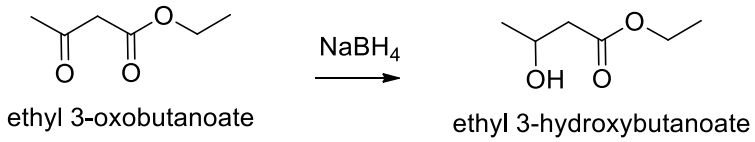
Terminati i tre procedimenti eseguire una TLC di confronto caricando eugenolo commerciale come riferimento e i 3 estratti proveniente dalle diverse metodiche. Sviluppare con permanganato.

Sul quaderno riportare le dovute conclusioni derivanti dal confronto delle tre metodiche estrattive (quale ha consentito un maggiore recupero %, quale ha portato ad un prodotto più puro?).

ESPERIENZA 10

RIDUZIONE CHIMICA DELL'ACETOACETATO DI ETILE

Scopo: Sintesi del β-idrossibutirrato di etile (o 3-idrossibutanoato di etile) mediante riduzione dell'acetoacetato di etile con $NaBH_4$



ethyl 3-oxobutanoate ethyl 3-hydroxybutanoate

1) Pesare 0,300 g di NaBH4 e trasferirli in un pallone da 100 mL contenente etanolo anidro (8 mL). Aggiungere goccia a goccia una soluzione di 3-oxobutirrato (2 g, d = 1.02 g/cm3) in etanolo anidro (8 mL) mantenendo la miscela in agitazione a 0°C.
2) Lasciare in agitazione per 2 ore a temperatura ambiente.
3) Effettuare una TLC di controllo (etere etilico/etere di petrolio) caricando: 1) Acetoacetato di etile come confronto (C). Si prepara il campione sciogliendone una piccola aliquota in 1 mL di etere etilico in una provetta da saggio; 2) La miscela di reazione da controllare (R). Si preleva una piccola aliquota della miscela di reazione e si trasferisce in provetta da saggio. A questa si aggiungono 1 mL di acqua deionizzata e 1 mL di etere etilico. Agitare energicamente la provetta poi lasciare stratificare. Si deve depositare su lastra solo la fase eterea che risulterà in alto nella provetta. Trattare la TLC con KMnO4 e scaldarla con i phon.
4) Aggiungere 30 mL di acqua raffreddando la miscela se necessario.
5) Concentrare la frazione etanolica al rotavapor ed eseguire un'estrazione con diclorometano (3x15 mL).
6) Lavare gli estratti organici riuniti con Brine, anidrificare, filtrare e portare a secco in un pallone tarato.
7) Calcolare la resa di reazione.