

Alogenazione degli alcoli: sintesi del CLORURO DI TERZ-BUTILE

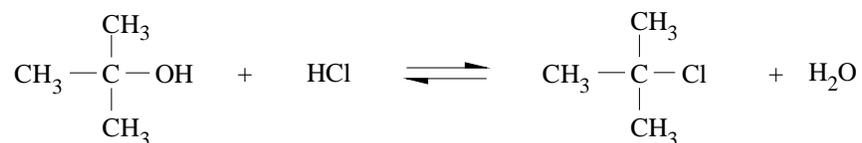
Introduzione:

I cloruri alchilici si possono preparare dagli alcoli con uno dei seguenti metodi:

- 1) per reazione diretta dell'alcol (1°, 2°, 3°) con HCl.
- 2) per reazione dell'alcol (1°, 2°) con SOCl₂, PCl₃ o PCl₅.

La reazione (1) di clorurazione diretta con HCl, sugli alcoli terziari procede velocemente a temperatura ambiente con meccanismo carbocationico SN1. La stessa reazione, con gli alcoli primari e secondari, procede a velocità accettabile solo a caldo e segue un meccanismo SN2. Spesso viene accelerata con l'aggiunta di un acido di Lewis, ZnCl₂, che funge da catalizzatore. Questo, però, favorisce in parte un meccanismo SN1 e il carbocatione intermedio può dare trasposizioni ed eliminazioni formando prodotti collaterali e abbassando la resa.

Con la reazione (2), cioè usando PCl₃ o SOCl₂, questo pericolo non c'è e le rese sono più alte. Questa diversità è dovuta al fatto che l'acqua, il mediocre gruppo uscente della reazione (1), viene trasformata in un buon gruppo uscente: l'anione di un acido forte PO₃³⁻ o l'anidride solforosa SO₂. In questo modo il meccanismo è solo SN2 e non ci sono reazioni collaterali.

Reazione:

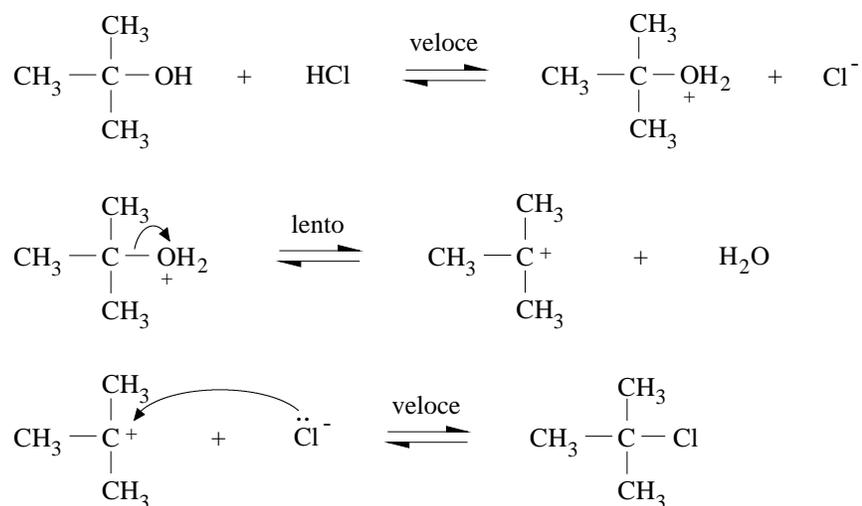
Reagenti: 20 ml alcol terz-butilico (PM 74, d 0,79) 15,8 g 213 mmoli
 50 ml HCl conc. 37% (PM 36, d 1,19) 59,5 g 611 mmoli
 NaHCO₃ soluzione al 5% , Na₂SO₄ anidro

Apparecchiature: imbuto separatore da 250 ml con rubinetto di teflon, pallone da 100 ml, beuta da 100 ml, termometro 0 - 100 °C, colonna di Vigreux, refrigerante di Liebig con raccordi.

Procedimento:

- 1) In un imbuto separatore da 250 ml con rubinetto di teflon si versano 20 ml di alcol terz-butilico e 50 ml di acido cloridrico concentrato 37%.
- 2) Si agita piano occasionalmente la soluzione per 20 minuti tenendo l'imbuto separatore sempre diritto, dato il piccolo volume della soluzione, evitando di bagnare il tappo superiore che va aperto periodicamente per sfiatare la pressione interna dovuta alla formazione di isobutene.
- 3) Si lascia a riposo fino a netta separazione dei due strati, si elimina lo strato acido acquoso inferiore.
- 4) Si lava il cloruro di terz-butile con 20 ml di una soluzione di bicarbonato di sodio NaHCO₃ al 5%. Si agita sfiatando frequentemente la CO₂ che si libera. Si lascia decantare e si elimina lo strato acquoso inferiore. Si ripete il lavaggio con 20 ml di acqua e poi si scarica lo strato acquoso inferiore.
- 5) Si secca con Na₂SO₄ anidro direttamente nell'imbuto separatore per mezz'ora, si decanta il cloruro di terz-butile in un pallone da 100 ml che va tenuto tappato.
- 6) Si monta l'apparato per la distillazione frazionata con colonna di Vigreux e si raccoglie, in una beuta raffreddata con ghiaccio, la frazione che passa a 49 - 51 °C. Si versa il cloruro di t-butile in una fiala tarata munita di tappo a vite.
- 7) Si determinano la resa, il punto di ebollizione (51-52 °C), lo spettro IR, la purezza tramite GC su colonna non polare. Si analizza con GC anche l'alcol terz-butilico di partenza.

Meccanismo:



Esercizi:

- 1) Sintetizzare l'alcol terz-butilico a partire da composti a non più di tre atomi di carbonio.
- 2) Spiegare perché al punto n°3 si ha la separazione di due strati. Perché il cloruro di terz-butile è nello strato soprastante?
- 3) Spiegare perché in questa sintesi si usa HCl a freddo senza ZnCl₂ come catalizzatore. Scrivi il meccanismo della reazione collaterale che porta a isobutene.
- 4) Discuti le differenze tra gli spettri IR di cloruro e alcol terzbutilico.

Spettro IR: