

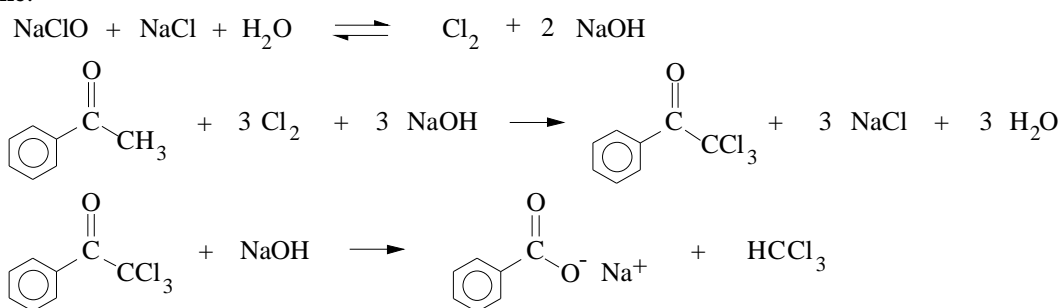
Reazione aloformio dei metilchetoni: sintesi dell' ACIDO BENZOICO

Introduzione:

La reazione aloformio consiste nella alogenazione in ambiente basico di un metilchetone con produzione dell'acido carbossilico con un carbonio in meno e di aloformio, per questo è anche considerata una ossidazione. In ambiente basico i metilchetoni vengono alogenati tre volte sul metile, il carbonio in alfa meno sostituito. La reazione non si può fermare alla mono-alogenazione dato i prodotti parzialmente alogenati si alogenano molto più velocemente del metilchetone iniziale. Questo viene spiegato osservando che l'intermedio di reazione è un enolato, e i prodotti parzialmente alogenati formano enolati molto più stabili a causa dell'effetto induttivo dell'alogeno.

Quando l'ossidante è I_2 , la reazione può essere sfruttata a scopo analitico, infatti la produzione di iodoformio giallo è indicativa della presenza di un metilchetone. Quando l'ossidante è Cl_2 , la reazione è usata a fini preparativi come in questa sintesi dell'acido benzoico dall'acetofenone.

Reazione:



Reagenti: 3,0 mL acetofenone (PM 120, d 1,03) 3,1 g, 26 mmoli
 120 mL ipoclorito sodico NaClO 5% (varecchina commerciale) (PM 74) 6 g, 81 mmoli
 0,75 g Na_2SO_3 (PM 126,04) 6 mmoli
 HCl conc.
 eluente per TLC: cicloesano - acetone - acido acetico 14 : 6 : 1.

Apparecchiature: pallone da 250 mL a fondo piatto, condensatore a bolle, agitatore magnetico, imbuto di Buchner, beuta codata, beuta da 250 mL.

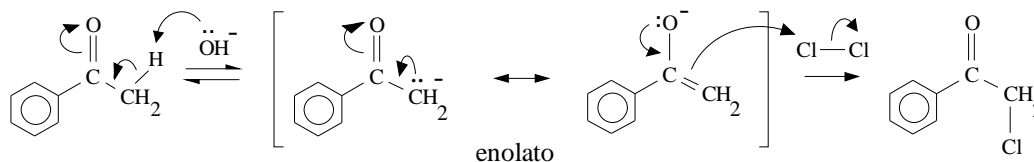
Procedimento:

- 1) In un pallone da 250 mL a fondo piatto si versano 3 mL di acetofenone e 120 mL di NaClO al 5%. Si introduce un'ancoretta magnetica e si monta il condensatore a bolle. Si pone l'apparecchiatura sulla piastra riscaldante di un agitatore magnetico e si porta all'ebollizione sotto agitazione moderata. Si lascia reagire per 30 minuti.
- 3) Al termine della reazione si allontana la piastra riscaldante, si raffredda in bagno d'acqua si aggiungono 0,75 g di Na_2SO_3 per eliminare l'eccesso di ossidante.
- 5) Si acidifica lentamente la soluzione acquosa con HCl conc. Quando il pH diventa acido si osserva la formazione di un precipitato bianco di acido benzoico. Si controlla il pH con cartina universale. Si raffredda in bagno a ghiaccio.
- 6) Si filtra sotto vuoto con imbuto di Buchner l'acido benzoico precipitato. Si lava 2 volte con 5 mL di acqua molto fredda.

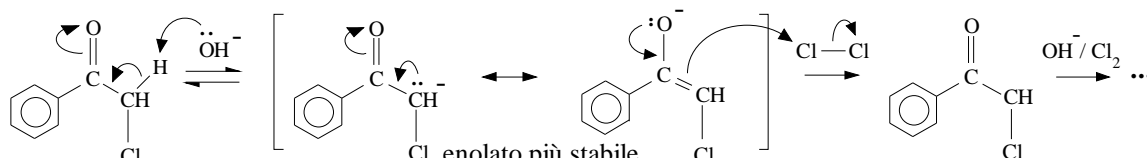
7) Si ricristallizza l'acido benzoico nel minimo volume di acqua (circa 50 mL) scaldandolo a ricadere in una beuta da 250 mL. Si raffredda dapprima lentamente, poi in bagno a ghiaccio, si filtra sotto vuoto. Si secca in stufa a 80°C, si raccoglie in un contenitore tarato.

8) Si determinano la resa, il punto di fusione, lo spettro IR, la purezza e l'R_f con TLC.

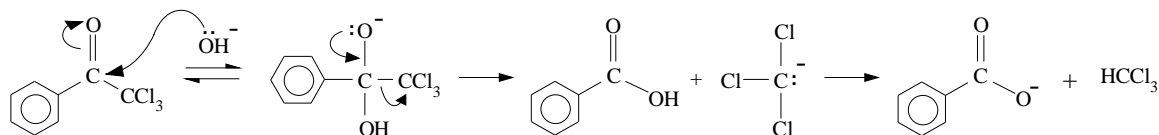
Meccanismo:



Questo primo alogenuro si alogena più velocemente dell'acetofenone di partenza perché dà luogo ad un enolato più stabile per la presenza del Cl che stabilizza la carica (-) per effetto induttivo.



La terza alogenazione è ancora più veloce della seconda e produce il triclora derivato dell'acetofenone. L'effetto induttivo dei tre atomi di cloro è ora così forte che la molecola non è stabile in ambiente basico. Il gruppo CCl_3^- è un buon gruppo uscente e si forma acido benzoico.



Esercizi:

- 1) Sotto quale forma si trova l'acido benzoico nelle varie fasi di questa preparazione? Perché al punto 4 è solubile e al punto 5 è precipitato?
- 2) Scrivere la reazione alformio per il propil metil chetone. Giustificare la direzione della alogenazione.
- 3) Discuti le differenze tra gli spettri IR dell'acido benzoico e dell'acetofenone

Spettro IR: