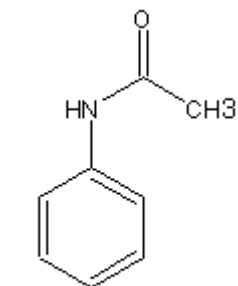


SINTESI DELLA p-NITRO-ACETANILIDE

REAZIONI:

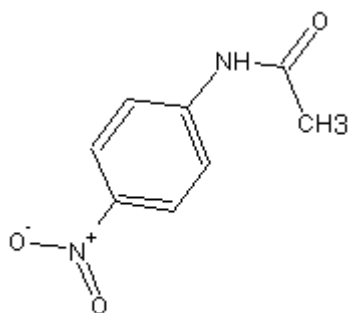
COMPOSTI INIZIALI:



acetanilide

Formula molecolare = C_8H_9NO
Massa molare = 135.163
Indice di rifrazione = 1,575 +/- 0,02
Densità 20°/4° = 1,103 +/- 0,06 g/cm³

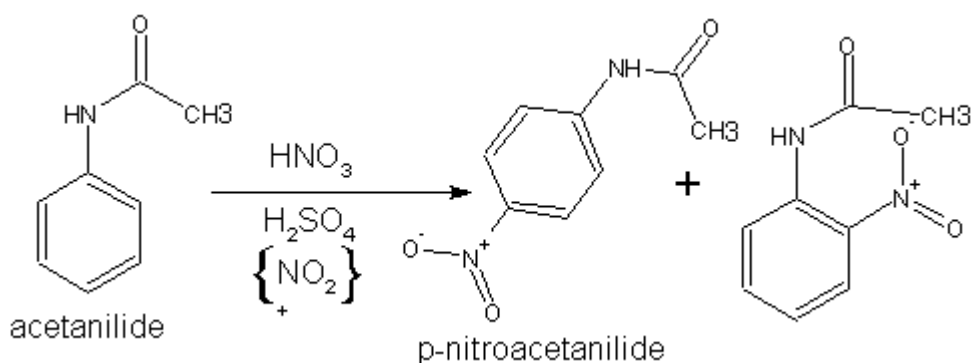
COMPOSTI FINALI:



p-nitroacetanilide

Formula molecolare = $C_8H_8N_2O_3$
Massa molare = 180.161
Indice di rifrazione = 1,617 +/- 0,02
Densità 20°/4° = 1,340 +/- 0,06 g/cm³
p.f. = 214 °C

REAZIONE:



TAVOLE DEI REATTIVI

soluzione di acetanilide

acetanilide	P.M. 135	44,6 mmoli	R20/21/22-36/37/38; S45-26-28-36/38
acido acetico	d 1,05	6 ml	R10-35; S23-26
H ₂ SO ₄ 95%	d 1,83	12 ml	R35; S26-30-45

miscela solfonitrica

H ₂ SO ₄ 95%	P.M. 98; d 1,83	1,8 ml	R35; S26-30-45
HNO ₃ 65%	P.M. 63; d 1,39	38,7 mmoli	R35; S23-26-36-45

CONSIDERAZIONI TEORICHE

Questa sostituzione elettrofila è un chiaro esempio di nitrurazione sull'anello aromatico, il fatto che si parli di sostituzione anziché di addizione trova la spiegazione nella forte stabilità della coniugazione che coinvolge 6 elettroni p greco dell'anello, nonché nella ibridazione sp² dei legami.

L'acetanilide è un derivato dell'anilina molto utile nella chimica aromatica perché permette di ottenere prodotti altrimenti difficilmente sintetizzabili. Per esempio operando una nitrurazione diretta sull'anilina, a causa delle forti condizioni acide, otterremmo la protonazione dell'ammino gruppo. L'effetto di questo sostituente diventa così fortemente disattivante nei confronti dell'anello (effetto -M). Il prodotto che otteniamo da una nitrurazione, in questo caso, orienterebbe in meta.

Nel nostro caso, invece, vogliamo che l'elettrofilo vada prevalentemente in para, per far ciò sfruttiamo il vantaggio derivante dalla acilazione dell'anilina. Oltre ad essere un buon gruppo protettivo il gruppo ammidico è un attivante orto/para orientante, per di più è molto ingombrante e questo fatto limita un eventuale attacco sul C2.

Una importante considerazione da fare sulla nitrurazione è che questa reazione è tipicamente a controllo cinetico ed è influenzata dalla temperatura.

La funzione dell'acido solforico è quella di agente disidratante, inoltre è anche un reagente economico, e con un'alta capacità termica.

In questa esperienza purifichiamo il composto grezzo ottenuto con la nitrurazione per escludere la minima presenza di sottoprodotto (orto-nitroacetanilide). Per far questo abbiamo usato un solvente che mostri particolare affinità nei confronti di tale sottoprodotto, in questo modo cristallizzando a bassa temperatura otteniamo l'isomero desiderato.

Per verificare la qualità della purificazione abbiamo condotto una TLC in cui è mostrata l'eluizione di due standard (acetanilide, p-nitroacetanilide), il grezzo e il prodotto purificato.

Da questa analisi si scopre che l'isomero orto è il primo a venire eluito perché interagisce di meno con la fase stazionaria polare. La diversa affinità è motivata dalla presenza di uno o più legami a idrogeno disponibili a legarsi.

PROCEDIMENTO:

- Preparazione della soluzione di acetanilide: Macinare finemente nel mortaio l'acetanilide e metterla in un pallone da 100 ml a tre colli equipaggiato con gocciolatore, ricadere (senz'acqua) e termometro; aggiungere dapprima l'acido acetico, poi, con cautela l'acido solforico concentrato. Si nota un leggero aumento della temperatura.
- Preparazione della miscela solfonitrica: In un becher mettere l'acido nitrico ed aggiungervi con cautela l'acido solforico concentrato. Travasare la soluzione nell'imbuto gocciolatore.
- Nitrurazione: Raffreddare il pallone contenente l'acetanilide con ghiaccio e sale (il sale ha la funzione di abbassare il punto di congelamento dell'acqua e porta la salamoia a temperature inferiori agli 0 °C) Aggiungere qualche goccia di miscela e verificare l'innescò della reazione (aumento di temperatura). Sotto agitazione (all'inizio difficoltosa), continuare lentamente l'aggiunta mantenendo la temperatura sotto i 10 °C. Terminata l'aggiunta, togliere il bagno e lasciar rinvenire a temperatura ambiente, lasciando agitare per 30 minuti. Versare in

60 ml di acqua e ghiaccio in modo da precipitare la p-nitroacetanilide grezza; agitare bene e filtrare su buchner il solido, lavando più volte con acqua, poi con una soluzione satura di bicarbonato di sodio fino a pH leggermente alcalino e quindi ancora con acqua (pH neutro). Prima di passare alla cristallizzazione conservare una punta di spatola di prodotto da solubilizzare in CH_2Cl_2 per l'analisi TLC

- Cristallizzazione: Travasare il solido grezzo in un pallone da 100 ml aiutandosi con una tramoggia, e coprire quest'ultimo con la minima quantità di EtOH. A questo punto bisogna scaldare su termomanto in modo da aiutare la solubilizzazione del solido. E' essenziale mantenere un ricadere raffreddato ad acqua per tutta la durata del riscaldamento in quanto l'etanolo, che ha un basso punto di ebollizione, potrebbe evaporare. Se il prodotto fatica a sciogliersi si può aggiungere altro alcol dalla cima del ricadere altrimenti non appena si raggiunge una soluzione limpida si deve raffreddare dapprima a temperatura ambiente, poi con un bagno di ghiaccio. Una volta terminata la precipitazione si filtra su buchner e si lava il filtro con le acque madri alcoliche. Con il solido purificato si deve determinare il punto di fusione e fare una TLC comparativa con il grezzo e gli standards.
- Preparazione TLC: Usare una miscela Esano/AcOET 6:4 ed eluire su lastrina al gel di silice il prodotto grezzo, il prodotto puro, e gli standard di acetanilide e di p-nitroacetanilide. Effettuare depositi da 0,5 ml e verificare il risultato su lampada UV.

CONSIDERAZIONI PRATICHE

L'anilina si presenta come un solido bianco granuloso, per questo motivo occorre polverizzarla in mortaio di ceramica. All'aggiunta dell'acido acetico glaciale e dell'acido solforico concentrato si nota la formazione di una soluzione color rosa ciclamino. Questo fatto non ha influito particolarmente sull'andamento degli step successivi della reazione e il solido grezzo presenta caratteristiche tipiche di un prodotto con una lieve percentuale di impurezza (vedere disegno TLC). Il prodotto cristallizzato e purificato presenta un colore rosa pallido. Per contro l'analisi cromatografica e del punto di fusione non hanno mostrato particolari di rilievo, quindi suppongo che la colorazione possa derivare da una impurezza esterna.

Tornando all'analisi cromatografica si può vedere come la forma orto presente nel prodotto grezzo scompaia totalmente nel prodotto purificato, inoltre non è presente alcuna traccia di acetanilide non reagita.

