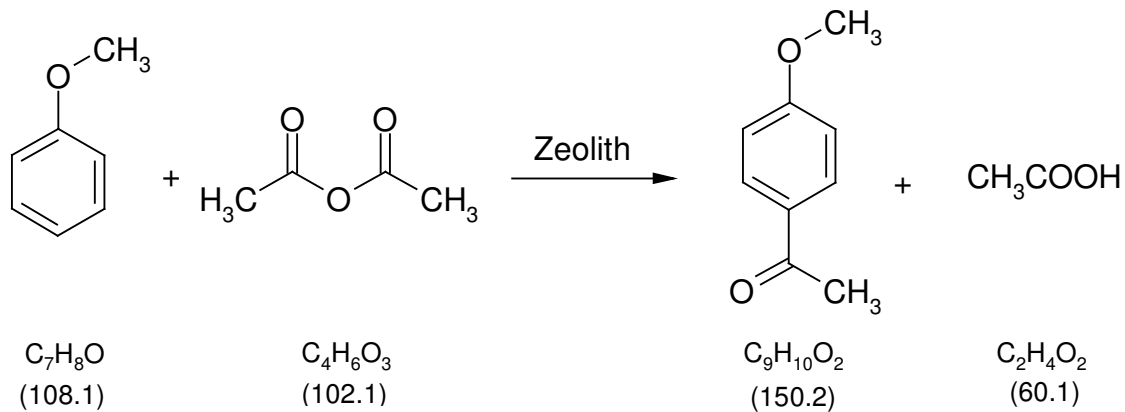


4010 Sintesis *p*-metoksiasetofenon dari anisol



Klasifikasi

Tipe reaksi dan penggolongan bahan

Substitusi elektrofilik aromatis, asilasi Friedel-Crafts, reaksi pada gugus karbonil turunan asam karboksilat

Aromatis, asam karboksilat anhidrida, katalis asam

Tenik Laboratorium

Pemanasan dengan refluks, pengadukan dengan batang pengaduk magnet, penyaringan, evaporasi dengan rotavapor, distilasi pengurangan tekanan, pemanasan dengan penangas minyak

Instruksi (skala *batch* 100 mmol)

Peralatan

Labu alas bulat 50 mL, pendingin refluks, corong Buchner ($\varnothing = 6,0$ cm), labu penghisap, pengaduk magnet dengan pemanas dan batang pengaduk magnet, rotavapor, peralatan distilasi, penangas minyak

Bahan

anisole (td 156 °C)	10,8 g (10,9 mL, 100 mmol)
asetat anhidrida (td. 140 °C)	15,3 g (14,2 mL, 150 mmol)
Zeolit H-BEA 25 (Süd-Chemie)	2,88 g
etanol (td 78 °C)	20 mL

Reaksi

Anisole 10,8 g (10,9 mL, 100 mmol), 15,3 g (14,2 mL, 150 mmol) asetat anhidrida dan 2,88 g Zeolit H-BEA 25 dimasukkan ke dalam labu alas bulat 50 mL yang dilengkapi dengan batang pengaduk magnet dan pendingin refluks. Campuran reaksi dipanaskan dengan pengadukan selama 6 jam hingga 150 °C.

Penyelesaian

Katalis disaring menggunakan corong Buchner ($\varnothing = 6,0$ cm) dan dicuci dengan 20 mL etanol. Filtrat dipisahkan pada rotavapor.

Hasil kotor: 16,2 g; kemurnian GC 78% (lihat analisis)

Produk kotor didistilasi fraksinasi pada kondisi vakum 12 hPa (temperatur penangas minyak hingga 165 °C). Hasil:

Frakasi 1: td 45 °C (12 hPa) (reaktan)

Frakasi 2: td 138 °C (12 hPa) (produk); 11,6 g (77,2 mmol, 77%), padatan putih, tl 36 °C; kemurnian GC > 99%

Komentar

Ketika digunakan perbandingan jumlah molar yang sama antara anisol dan asetat anhidrida, maka dibutuhkan waktu reaksi sekitar 20 jam. Dengan asetat anhidrida 1,5 ekuivalen, waktu reaksi berkurang menjadi 6 jam.

Manajemen limbah**Pembuangan limbah**

Limbah	Pembuangan
Fraksi 1 dari distilasi	pelarut organik, bebas halogen
Residu distilasi	Dilarutkan dalam sedikit aseton, kemudian: pelarut organik, bebas halogen
etanol untuk pencucian	pelarut organik, bebas halogen
Residu dari katalis	Limbah padat, bebas dari merkuri

Waktu

6 jam untuk reaksi, 3 jam untuk distilasi.

Penghentian sementara

Setelah pemanasan dengan refluks dan setelah pemekatan dengan rotavapor.

Tingkat Kesulitan

Mudah

Instruksi (skala *batch* 10 mmol)**Peralatan**

Labu alas bulat 10 mL, pendingin refluks, corong Buchner ($\varnothing = 2,0$ cm), labu penghisap, pengaduk magnet dengan pemanas dan batang pengaduk magnet, rotavapor, peralatan distilasi kugelrohr atau peralatan mikrodistilasi, penangas minyak

Bahan

anisol (td 156 °C)	1,08 g (1,09 mL, 10,0 mmol)
asetat anhidrida (td. 140 °C)	1,53 g (1,42 mL, 15,0 mmol)
Zeolit H-BEA 25 (Süd-Chemie)	0,29 g
etanol (td 78 °C)	15 mL

Reaksi

Anisol 1,08 g (1,09 mL, 10,0 mmol), 1,53 g (1,42 mL, 15,0 mmol) asetat anhidrida dan 0,288 g Zeolit H-BEA 25 dimasukkan ke dalam labu alas bulat 10 mL yang dilengkapi dengan batang pengaduk magnet dan pendingin refluks. Campuran reaksi dipanaskan dengan pengadukan selama 6 jam hingga 150 °C.

Penyelesaian

Katalis disaring menggunakan corong Buchner ($\varnothing = 2,0$ cm) dan dicuci dengan 15 mL etanol. Filtrat dipekatkan pada rotavapor.

Hasil kotor: 1,35 g

Produk kotor didistilasi menggunakan peralatan distilasi kugelrohr pada 25 hPa (temperatur penangas minyak hingga 165 °C).

Hasil: 1,11 g (7,39 mmol, 74%), padatan putih, tl 35,6-37,5 °C

Komentar

Ketika digunakan perbandingan jumlah molar yang sama antara anisol dan asetat anhidrida, maka dibutuhkan waktu reaksi sekitar 20 jam. Dengan asetat anhidrida 1,5 ekuivalen, waktu reaksi berkurang menjadi 6 jam.

Manajemen limbah**Pembuangan limbah**

Limbah	Pembuangan
Residu distilasi	Dilarutkan dalam sedikit aseton, kemudian: pelarut organik, bebas halogen
etanol untuk pencucian	pelarut organik, bebas halogen
Residu dari katalis	Limbah padat, bebas dari merkuri

Waktu

6 jam untuk reaksi, 1,5 jam untuk distilasi.

Penghentian sementara

Setelah pemanasan dengan refluks dan setelah pemekatan dengan rotavapor.

Tingkat Kesulitan

Mudah

Analisis**Pengamatan reaksi dengan GC**

Preparasi sampel:

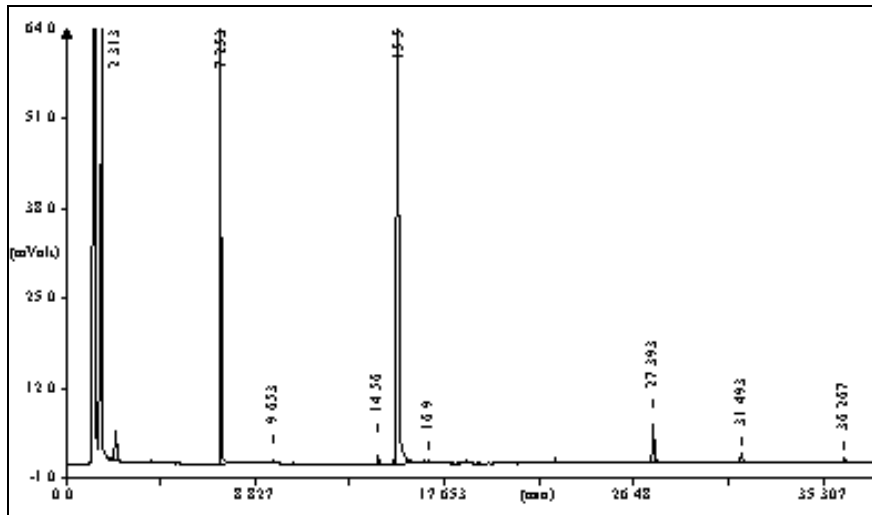
Dengan menggunakan pipet tetes, diambil sebanyak satu tetes campuran reaksi, diencerkan dengan 10 mL diklorometana dan disaring. Dari filtratnya, 0,2 μ L diinjeksikan

Kondisi GC:

kolom: DB-1, L=28 m, d=0,32 mm, film=0,25 μm
 inlet: On-column injection, volume injeksi 0,2 μL
 Gas pembawa: H_2 (40 cm/detik)
 oven: 40 $^\circ\text{C}$ (5 menit), 10 $^\circ\text{C}/\text{menit}$ 240 $^\circ\text{C}$ (30 menit)
 detektor: FID, 270 $^\circ\text{C}$

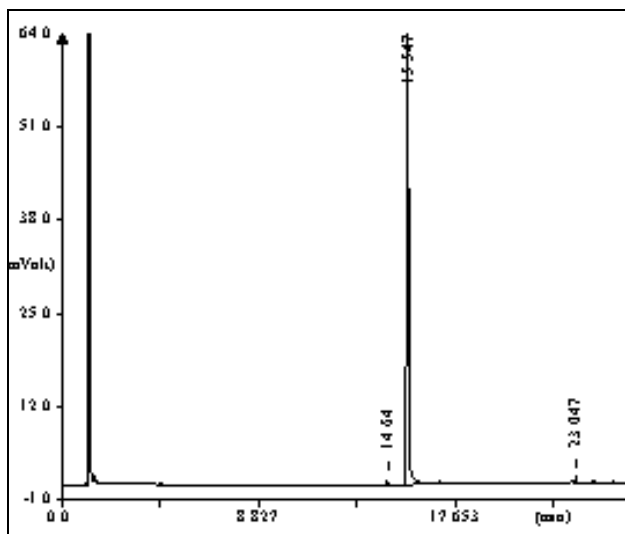
Persen konsentrasi dihitung dari luas puncak

GC Produk kotor

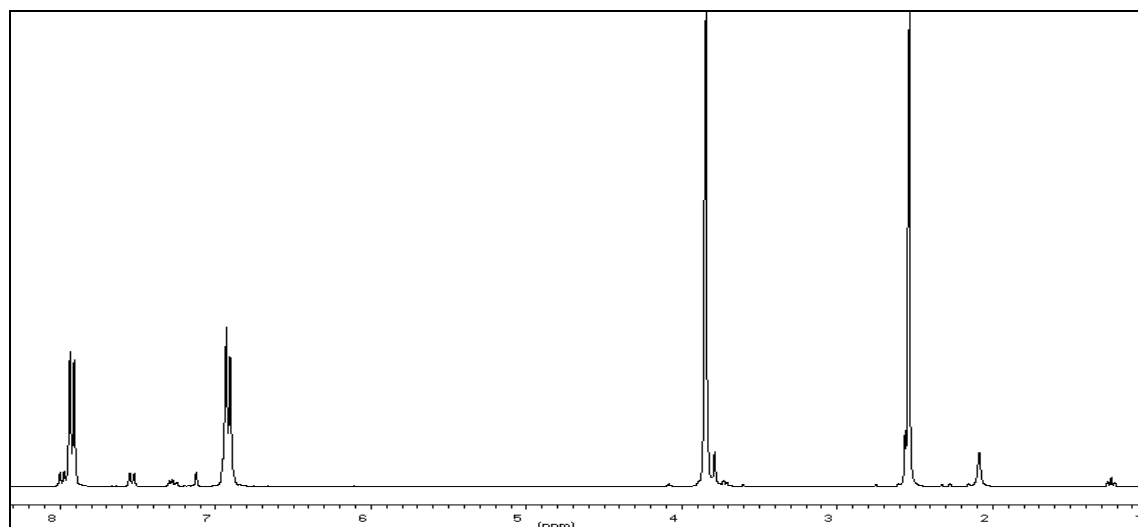
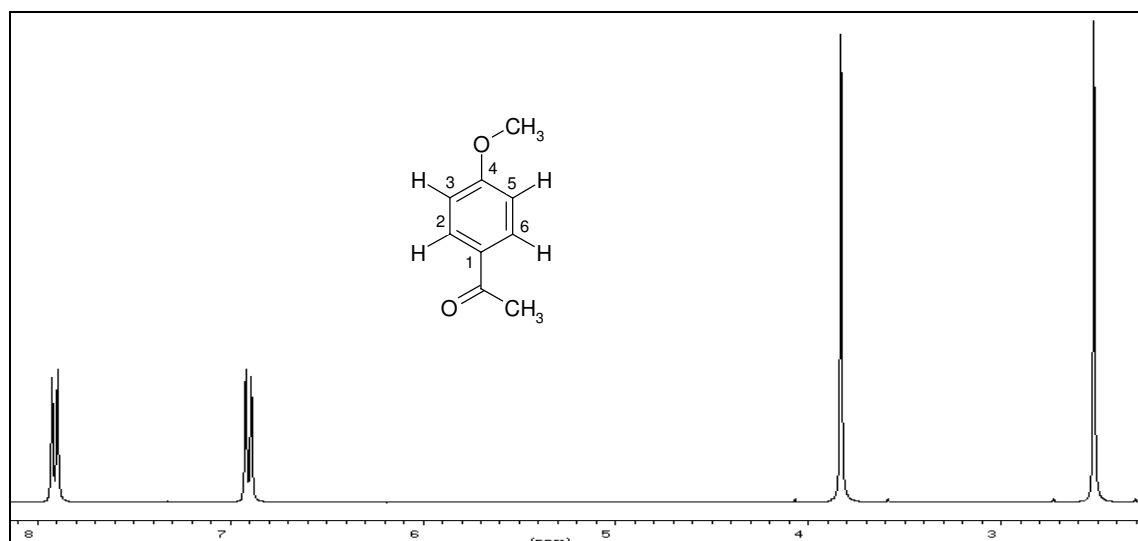


Waktu retensi (menit)	Senyawa	Luas puncak %
2,31	reaktan (asetat anhidrida)	5,8
7,25	reaktan (anisol)	14,4
15,50	produk (<i>p</i> -metoksiasetofenon)	77,8
27,39	Produk samping	0,96

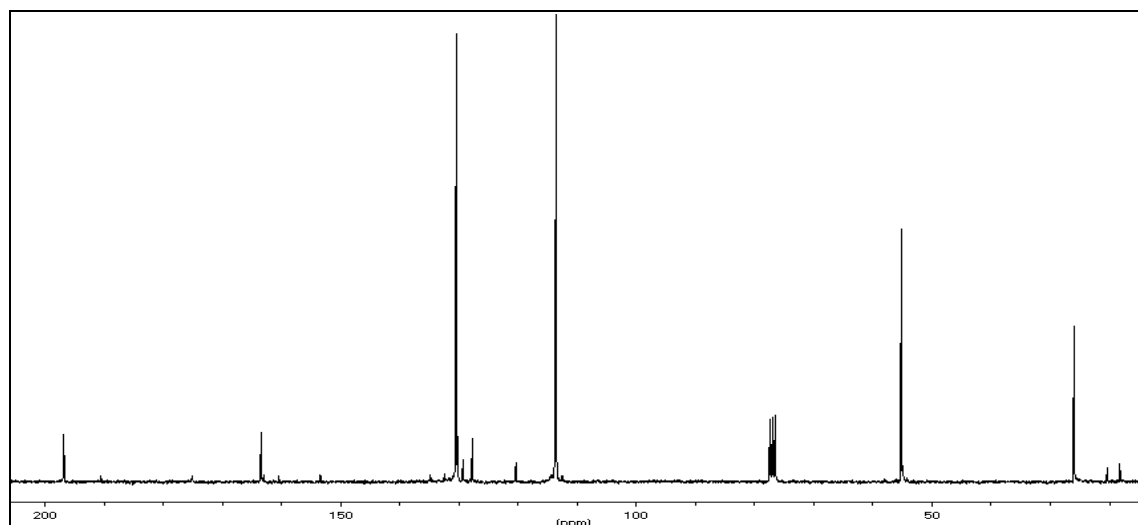
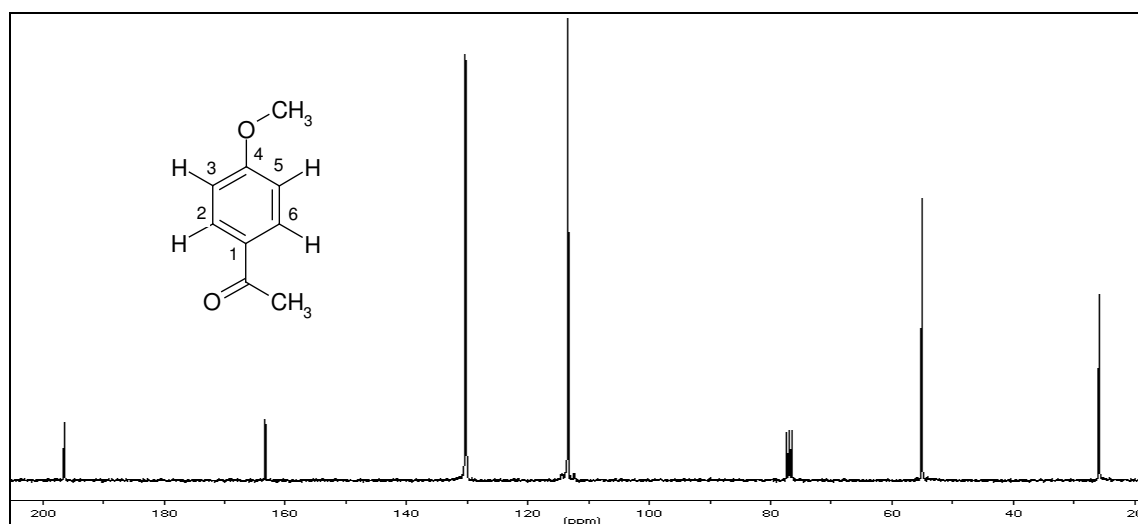
GC produk murni



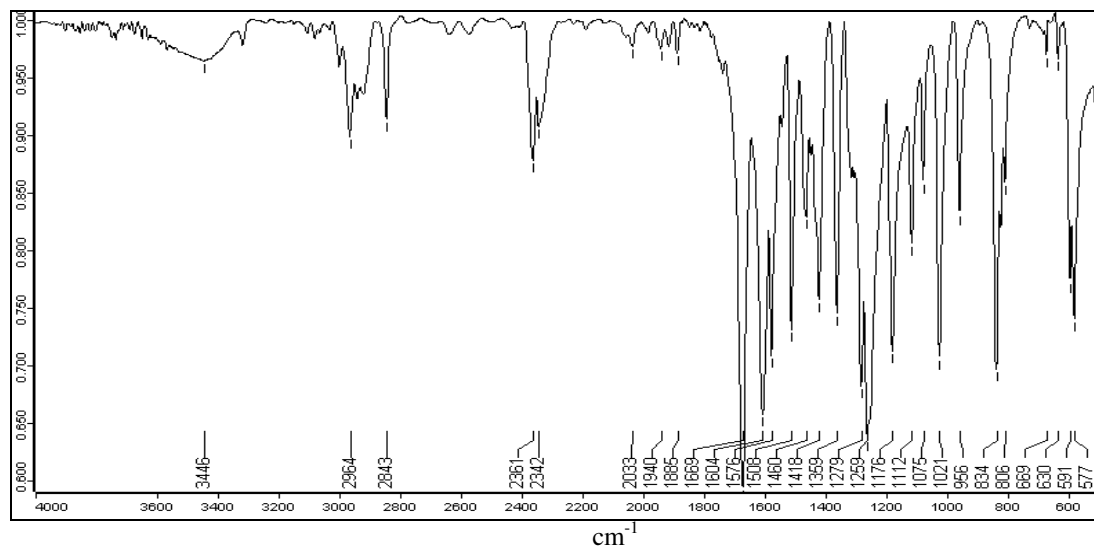
Waktu retensi (menit)	Senyawa	Luas puncak %
15,55	produk (<i>p</i> -metoksiasetofenon)	99,7

Spektrum ^1H NMR produk kotor (300 MHz, CDCl_3)**Spektrum ^1H NMR produk murni (300 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplisitas	Jumlah H	Keterangan
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

Spektrum ^{13}C NMR produk kotor (75,5 MHz, CDCl_3)**Spektrum ^{13}C NMR produk murni (75,5 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Keterangan
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	pelarut

Spektrum IR produk murni (Film)

(cm^{-1})	Keterangan
3000	Ikatan C-H, aromatis
2964	Ikatan C-H, alkana
2843	Ikatan C-H, alkana, O-CH ₃
1617	Ikatan C=O, keton
1604, 1576, 1508	Ikatan C=C, aromatis