

Laboratorio di Chimica Organica I

Docente

Prof. Fabrizio Fabris

fabrisfa@unive.it

Collaboratori Tecnici

Dr. Matteo Bertoldini

Dr. Aldo Talon

INDICE

<i>Prima esperienza</i>	Cromatografia su Strato Sottile (TLC)	pag. 3
<i>Seconda esperienza</i>	Cromatografia su Colonna	pag. 6
<i>Terza esperienza</i>	Saggi di Riconoscimento di Alcuni Gruppi Funzionali	pag. 8
<i>Quarta esperienza</i>	Estrazione Liquido-Liquido	pag. 12
<i>Quinta esperienza</i>	Ricristallizzazione	pag. 17
<i>Sesta esperienza</i>	Estrazione Solido-Liquido (Soxhlet)	pag. 21
<i>Settima esperienza</i>	Distillazione Frazionata	pag. 23
<i>Ottava esperienza</i>	Distillazione a Pressione Ridotta	pag. 25
	<i>Nomogramma di Correlazione Pressioni-Temperature</i>	pag. 27
<i>Nona esperienza</i>	Reazione di Diels-Alder (Cicloaddizione)	pag. 28
<i>Decima esperienza</i>	Reazione di Acetalizzazione	pag. 30
<i>Undicesima esperienza</i>	Esterificazione di Fisher	pag. 32
	<i>Lista delle Sostanze Utilizzate nel Corso delle Esperienze</i>	pag. 35

CROMATOGRAFIA SU STRATO SOTTILE (TLC)**Thin Layer Chromatography**

La cromatografia su strato sottile può risultare estremamente utile in chimica organica al fine di stabilire: a) il numero di sostanze presenti in un campione; b) l'identità delle sostanze presenti in un campione; c) la stabilità di un composto sulla silice; d) il miglior eluente per una cromatografia su colonna; e) l'esito di una separazione cromatografica su colonna; f) il grado di avanzamento di una reazione.

Materiale necessario: carta da filtro, barattoli con coperchio a vite, cilindro graduato da 10 mL, pipette Pasteur e tetterelle, solventi (**esano**, **diclorometano**, **dietiletere**, **acetato di etile**, **etanolo**), miscela incognita, sostanze di riferimento (**antracene**, **naftalene**, **2-naftolo**, **acetanilide**, **benzofenone**, **acido benzoico**) provette piccole e portaprovette, capillari, fogli da TLC, pinzette chirurgiche, lampada UV, **iodio**.

Determinazione del numero e dell'identità delle sostanze presenti in un campione incognito

Preparazione della camera di eluizione. Tagliare un rettangolo di carta da filtro di circa 5x10 cm, piegarlo a L e sistemarlo all'interno di un barattolo di vetro con tappo a vite. Con l'ausilio di un cilindretto graduato da 10 mL preparare la miscela di solventi che si intenda utilizzare e versarla nel barattolo. Chiudere col coperchio e agitare in modo da mescolare la soluzione, bagnando bene la carta da filtro e saturando di vapori la camera. Quando si usi una nuova miscela eluente, si versi la precedente nel bidone di recupero dei solventi organici e si asciughi l'interno del barattolo e la carta col phon (sotto cappa). I solventi più comuni possono essere ordinati rispetto alla loro polarità in modo seguente: **esano** < **diclorometano** < **dietiletere** < **etil acetato** < **etanolo**. Come primo approccio generalmente si provano, nell'ordine di polarità le seguenti miscele:



- | | | | |
|---|---|---|--|
| 1 | 100% esano ; | 4 | 50% di acetato di etile in esano ; |
| 2 | 50% di diclorometano in esano ; | 5 | 100% acetato di etile ; |
| 3 | 100% diclorometano ; | 6 | 50% etanolo in acetato di etile . |

In taluni casi, può risultare conveniente variare i rapporti tra i componenti (polare e apolare) al fine di ottimizzare separazione (e.g. 3 : 7 **diclorometano**/**esano**)

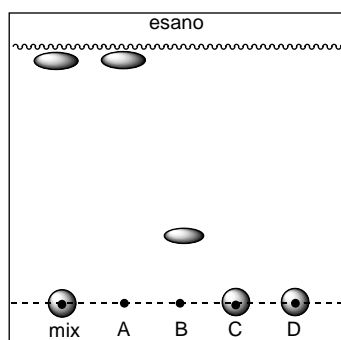
Preparazione della soluzione del campione incognito e dei riferimenti. Prelevare circa 20 mg (una punta di spatola) di sostanza incognita in una provetta pulita e scioglierla in circa 3 mL di diclorometano. Fare altrettanto con le sostanze di riferimento messe a disposizione. Immergere un capillare in ogni provetta (da non scambiarsi!!).

Preparazione della lastrina. Tagliare da un foglio per TLC una striscia di circa 7x5 cm, avendo cura di non toccarla con le dita sulla superficie ricoperta di silice. A poco meno di 1 cm dalla base (lato stretto) tracciare con la matita una linea orizzontale e segnare una serie di punti corrispondenti alla miscela e ai riferimenti messi a disposizione (vedi figura 1). Annotare sotto i punti il nome di ciò che si andrà a eluire (miscela e riferimenti) e sulla sommità della lastrina la composizione della miscela eluente che si andrà a utilizzare. Immergere la punta di un capillare di vetro nella soluzione incognita, toccare con la punta del capillare il punto segnato sulla lastrina corrispondente al riferimento, lasciando depositare il contenuto del capillare sulla silice. Asciugare il solvente soffiando leggermente sulla superficie della lastrina. Ripetere l'operazione per le soluzioni dei riferimenti.

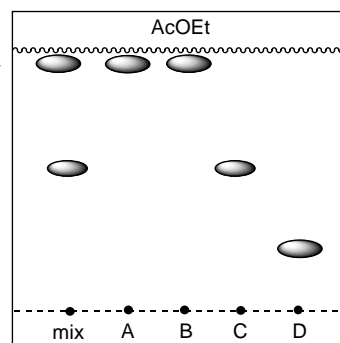
Eluizione. Usando un paio di pinzette, immergere delicatamente la lastrina nella soluzione eluente eappare il barattolo. Lasciare che il solvente arrivi a circa 1/2 cm dall'estremità superiore della lastrina ed estrarre con le pinzette la lastrina. Segnare subito con la matita il livello raggiunto dall'eluente e asciugare rapidamente la superficie soffiando o con un phon.

Visualizzazione. Illuminare la lastrina con la lampada a raggi UltraVioletti (ATTENZIONE! I raggi UV possono portare gravi lesioni alla vista). La superficie della lastrina risulterà illuminarsi di verde lasciando in ombra le zone ove siano presenti sostanze in grado di assorbire la radiazione UV. Segnare con la matita le macchie evidenziate dalla lampada. Le sostanze non mostrate dagli UV potranno essere evidenziate lasciando la lastrina per alcuni minuti in un barattolo contenente **iodio su gel di silice**. Anche in questo caso si segneranno con la matita le macchie imbrunite dallo iodio (il processo è reversibile e dopo poco le macchie scompaiono).

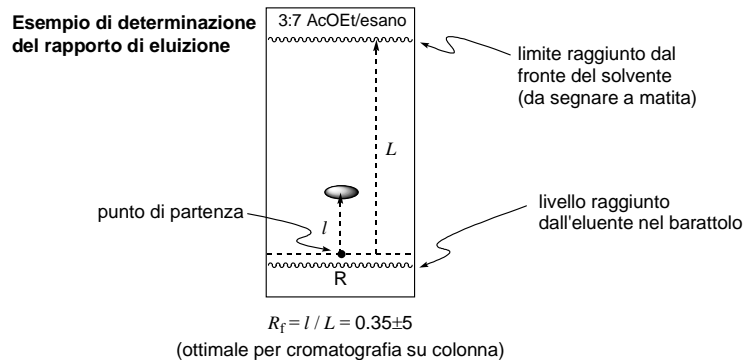
Con questo eluente:
- posso concludere che la miscela contenga A
- posso escludere che la miscela contenga B
- non posso discriminare se contenga C o D



Con questo eluente:
- posso concludere che la miscela contenga C
- posso escludere che la miscela contenga D
- non posso discriminare se contenga A o B



Determinazione del rapporto di eluizione (R_f). Dopo aver evidenziato le macchie, ricavare il rapporto di eluizione delle sostanze di riferimento, per ogni miscela eluente. Tale valore si ottiene dividendo la distanza percorsa dalla macchia per la distanza percorsa dal fronte del solvente, come riportato nell'esempio seguente.



Smaltimento dei materiali: alla fine delle esperienze le miscele di solventi devono essere gettate nel bidone "rosso" dei solventi esausti. Le provettine contenenti i campioni di riferimento vanno lavate con acetone, che v  gettato nel bidone "rosso" dei solventi esausti. I fogli delle TLC usati possono essere gettati nel cestino della carta straccia.

CROMATOGRAFIA SU COLONNA

La cromatografia su colonna permette la purificazione di composti aventi rapporti di eluizione (R_f) sufficientemente differenti, in scala preparativa (dai pochi milligrammi a decine di grammi).

Materiale necessario: due pinze con relativi morsetti, una colonna cromatografica munita di serbatoio, cotone, bacchetta di vetro, beuta, **gel di silice**, **diclorometano**, beacker, imbuto, anello di suberite, provetta grande, miscela di **naftalene** e **2-naftolo**, sabbia, bilancia, pipette Pasteur e tettarelle, provettine piccole e portaprovette, capillari, fogli da TLC, camera di eluizione, lampada UV, pallone da 100 mL a collo largo, rotoevaporatore, capillari chiusi da punto di fusione, apparato per la determinazione del punto di fusione.

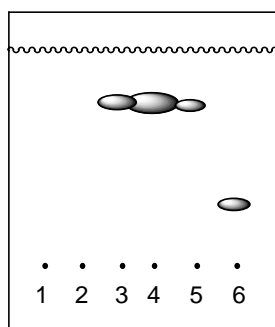
Separazione del **naftalene** dal **2-naftolo** su **gel di silice** come fase stazionaria

Preparazione della colonna. Fissare con due pinze la colonna in modo che risulti ben verticale e a un'altezza tale da poter posizionare sotto il rubinetto una beuta appoggiata su un elevatore. Montare sulla sommità il serbatoio per il solvente e assicurarsi che sul fondo della colonna sia presente una pallina di cotone e che il rubinetto sia chiuso. Pesare 7 g di **gel di silice** in un beacker da 100 mL e aggiungervi 60 mL di **diclorometano**. Mescolare accuratamente la silice con l'eluente, facendo in modo di eliminare bolle di aria eventualmente formate. Versare la miscela nella colonna cromatografica col serbatoio con l'ausilio di un imbuto, recuperando il solido rimasto nel beacker con due aliquote da 10 mL di **diclorometano**. Con un anello di suberite dare nel contempo dei colpetti (delicati!) sulla colonna in modo da far salire le bolle d'aria eventualmente presenti nella colonna. Aprire il rubinetto, raccogliendo il liquido eluito nella beuta, fino a che il livello del liquido avrà raggiunto il livello della silice decantata. Chiudere il rubinetto e rimuovere il serbatoio per il solvente.

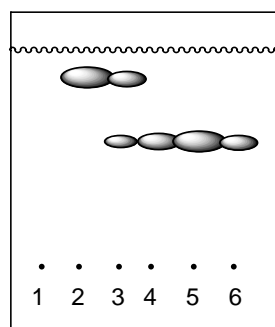
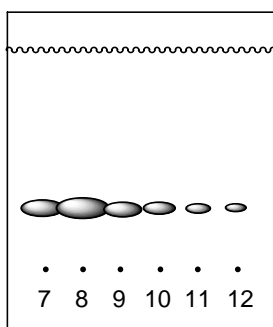
Caricamento della colonna. In una provetta grande sciogliere il campione (300 mg circa) nel minimo volume di **diclorometano** e trasferire la soluzione sulla sommità della silice con l'ausilio di una pipetta Pasteur. Aprire il rubinetto lasciando che la soluzione contenente il campione penetri nella silice. Lavare la provetta contenente il campione con una minima quantità di **diclorometano** e ripetere le operazioni precedenti di trasferimento e penetrazione nella silice. Sostituire la beuta di raccolta con una provettina. Versare sulla sommità della silice un poco di sabbia (1-2 cm) e versare delicatamente l'eluente contenuto nella beuta nella colonna fino al collo della colonna. Riposizionare il serbatoio sulla colonna e versare delicatamente il resto dell'eluente.

Raccolta delle frazioni. Lasciare fluire l'eluente attraverso il rubinetto aperto e raccogliere le frazioni in dodici provette piccole (eventualmente numerate), da riporre ordinatamente nel portaprovette. Aggiungere ulteriore diclorometano se non bastasse.

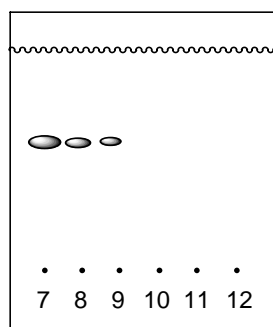
Visualizzazione dell'esito della separazione tramite TLC. Tracciare su due fogli da TLC di 5x7 cm sei punti di semina numerati (1 -> 6 e 7 -> 12). Prelevare col capillare da ogni provetta e depositare sul punto corrispondente. Eluire con lo stesso solvente utilizzato per la cromatografia su colonna ed evidenziare le macchie eluite con la lampada UV, segnando a matita le ombre osservate.



Esempio di separazione ben riuscita.



Esempio di separazione riuscita parzialmente
(la frazione 3 contiene entrambe le sostanze)
presumibilmente per l'utilizzo di un solvente troppo polare



Raccolta dei prodotti eluiti. Le frazioni (pulite) contenenti il primo prodotto eluito sono versate in un pallone da 100 mL a collo largo. Si rimuove il diclorometano tramite rotavapor e si determina il punto di fusione del solido risultante. Analogamente si proceda per il secondo eluito.

Smaltimento dei materiali: alla fine delle esperienze le miscele di solventi devono essere gettate nel bidone “rosso” dei solventi esausti. I campioni solidi di **naftalene** e **2-naftolo** vanno gettati nel bidoncino dei solidi. La colonna contenente il **gel di silice** umida va fissata capovolta sopra un beacker sotto cappa: il **gel di silice** asciugandosi cadrà nel beacker e verrà gettato nel bidoncino dei solidi. Le provettine contenenti i campioni di riferimento e i palloncini vanno lavati con **acetone**, che va gettato nel bidone “rosso” dei solventi esausti. I fogli delle TLC usati possono essere gettati nel cestino della carta straccia.

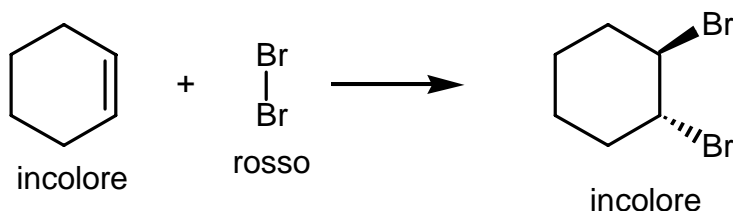
SAGGI DI RICONOSCIMENTO DI ALCUNI GRUPPI FUNZIONALI

I saggi di riconoscimento sono reazioni estremamente semplici e di sicura riuscita, che permettono di confermare la presenza di alcuni gruppi funzionali in un composto incognito: tipicamente l'esito del saggio è reso evidente da marcati cambiamenti di colore o altri segnali facilmente apprezzabili, senza l'ausilio di particolare strumentazione.

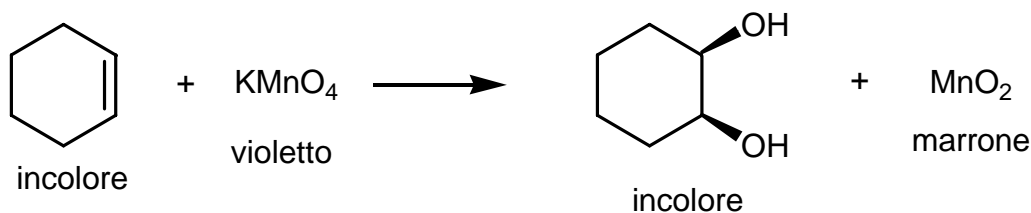
Materiale necessario: provette di varie misure, pipette Pasteur e tettarelle, **cicloesene**, soluzione 0.1 M di **bromo** in **tetracloruro di carbonio**, soluzione all'1% di **permanganato di potassio** acquoso, **1-butanol**, **2-butanol**, **ter-butanol**, **acido cloridrico concentrato**, reattivo di Lucas [**zinco(II) cloruro** (20 g) in **acido cloridrico** concentrato (13 mL)], soluzione al 5% di **argento(I) nitrato**, soluzione al 10% di **idrossido di sodio**, soluzione all'1% di **ammoniaca acquosa**, **benzaldeide**, **esanale**, **acetone**, soluzione acquosa di KI_3 [30 g di **iodio** e 17 g di **potassio ioduro** in 85 mL di acqua].

Riconoscimento di olefine

Con bromo. In una provetta piccola versare circa 0.5 mL di composto incognito (e.g. **cicloesene**) e aggiungere goccia a goccia una soluzione 0.1 M di **bromo** in **tetracloruro di carbonio** (ATTENZIONE!!), osservando l'istantanea decolorazione del **bromo**, dovuta alla formazione del dibromuro (e.g. **trans-1,2-dibromocicloesano**).

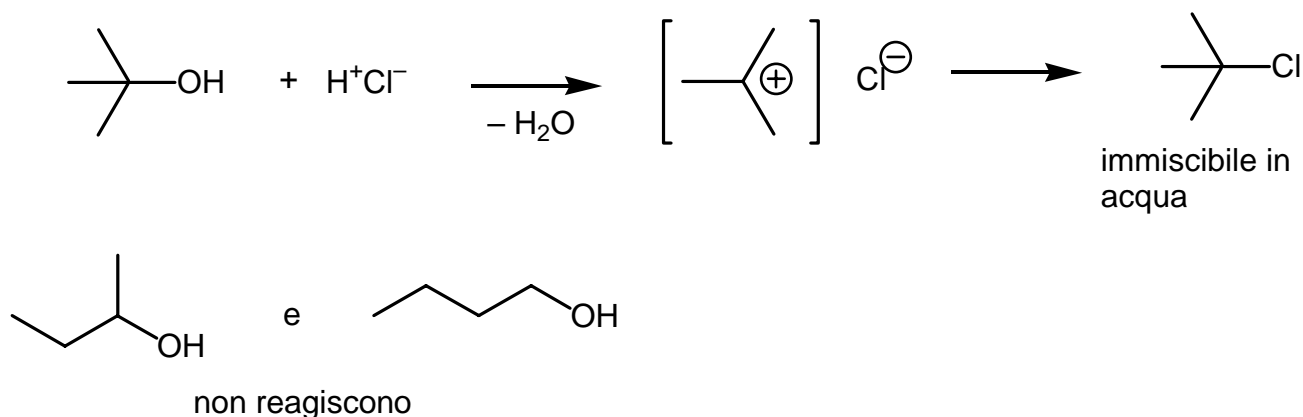


Con permanganato. In una provetta piccola versare circa 0.5 mL di composto incognito (e.g. **cicloesene**) e aggiungere alcune gocce di una soluzione all'1% di **permanganato di potassio** acquoso, agitando la miscela si osserverà il viraggio da viola a marrone, dovuto alla concomitante formazione di **biossido di manganese** e del diolo (e.g. **cis-1,2-cicloesandiolo**).



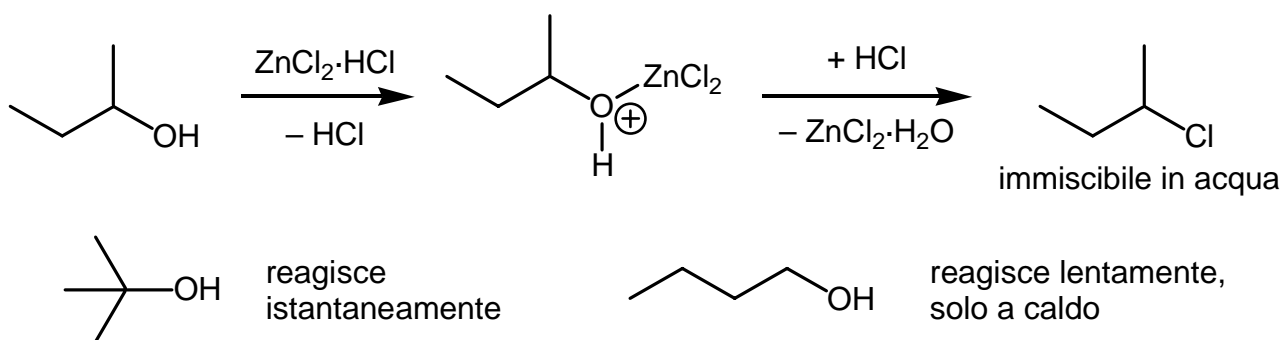
Riconoscimento di alcoli terziari, secondari e primari

Con acido cloridrico. In tre provette versare circa 0.5 mL di alcol primario, secondario e terziario (e.g. 1-butanolo, 2-butanolo, *ter*-butanolo) e aggiungere circa 3 mL di acido cloridrico concentrato: solo l'alcol terziario reagisce mostrando la separazione di due fasi.



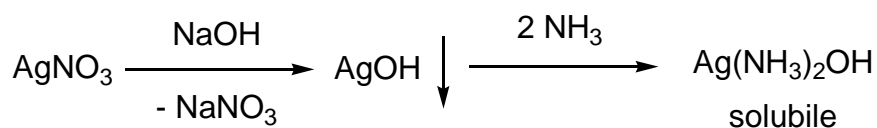
Con reattivo di Lucas. In tre provette versare circa 0.5 mL di alcol primario, secondario e terziario (e.g. 1-butanolo, 2-butanolo, *ter*-butanolo) e aggiungere circa 5 mL di reattivo di Lucas:

- l'alcol terziario reagisce istantaneamente, come evidenziato dalla separazione di due fasi;
- l'alcol secondario reagisce lentamente (10-20 min), dando origine a due fasi distinte;
- l'alcol primario reagisce solo a caldo (bagno-maria), mostrando due fasi immiscibili.



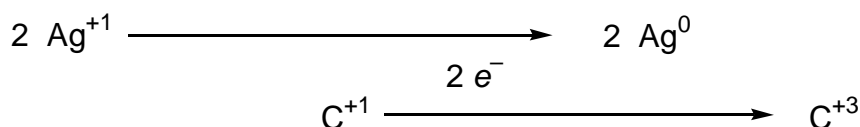
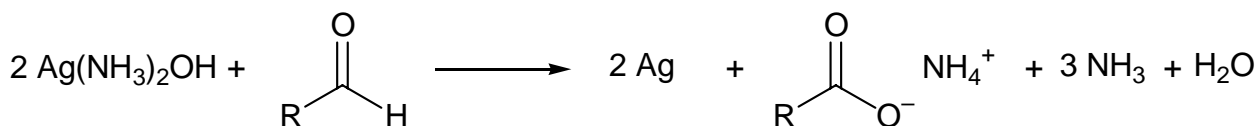
Riconoscimento di aldeidi

Reattivo di Tollens. In una provetta grande si pone 1 mL di una soluzione al 5% di argento(I) nitrato e vi si aggiunge goccia a goccia una soluzione al 10% di idrossido di sodio, fino a che non si formi più nuovo precipitato scuro. Quest'ultimo viene solubilizzato per aggiunta di una soluzione all'1% di ammoniacale acquosa.



In una provetta piccola versare 3 gocce di composto incognito (e.g. benzaldeide, esanale) e aggiungere circa 0.5 mL di reattivo di Tollens: le aldeidi reagiscono riducendo il complesso di argento ad argento

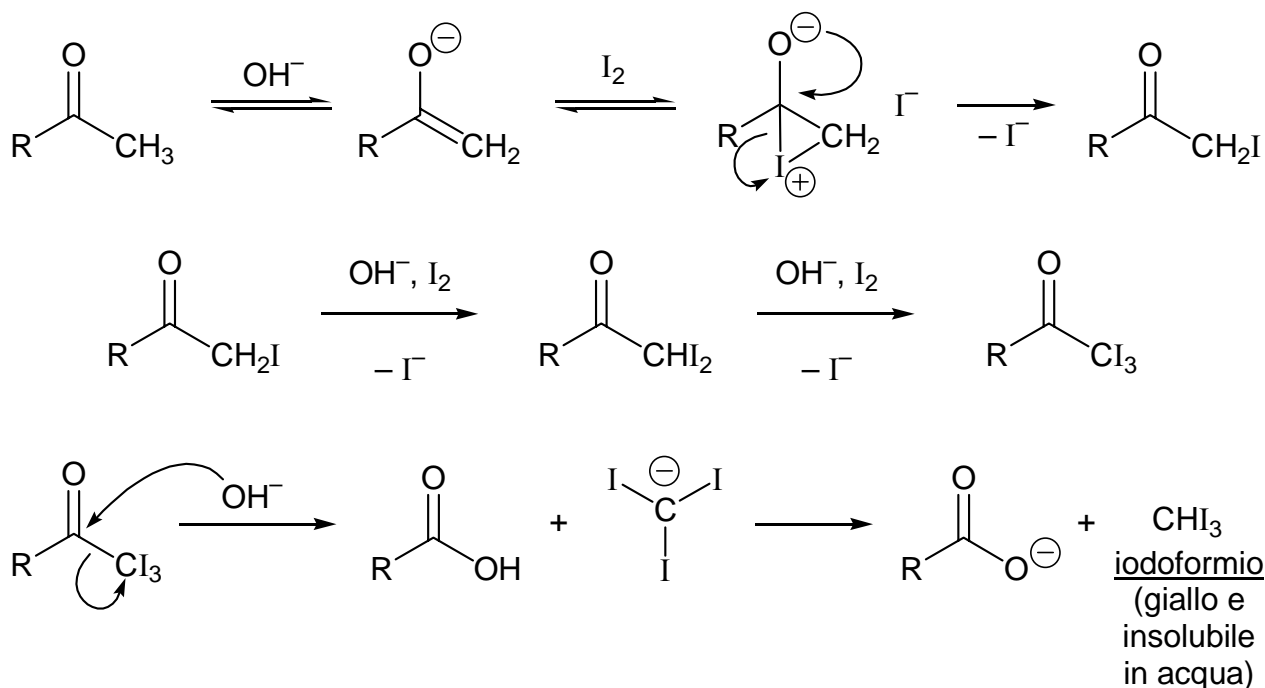
metallico, ossidandosi a loro volta ad acidi carbossilici. I chetoni rimangono inalterati. [preparare due provette contenenti l'aldeide aromatica e quella alifatica]



ATTENZIONE!! Il reattivo di Tollens lasciato asciugare forma composti esplosivi: diluire abbondantemente con acqua le miscele da gettare nel bidone delle “acque di primo lavaggio”.

Riconoscimento di α -metilchetoni

Reazione dello iodoformio. In una provetta grande si pongono 1 mL di α -metilchetone (e.g. **acetone**) in 5 mL di idrossido di sodio al 10%. Si aggiunge lentamente una soluzione acquosa di KI_3 (addotto tra **iodio** e **potassio ioduro**, che aumenta la solubilità dello iodio in acqua), fino a persistente colorazione bruna. Lo **iodoformio** si separa dalla soluzione sotto forma di solido che precipita sul fondo e che può essere filtrato su Gooch, lavato con acqua ed essiccato (il p.f. riportato in letteratura è di 118-120 °C). Il test dà esito positivo con chetoni recanti almeno un α -metile. Consegnare lo **iodoformio** ottenuto al docente.



Smaltimento dei materiali

- alla fine del test di riconoscimento con il **bromo** la provetta va lavata con **acetone**, che va gettato nel bidone “rosso” dei solventi esausti;

- alla fine del test di riconoscimento con il **permanganato di potassio** la provetta v  lavata con abbondante acqua, che va gettata nel bidone “acque di primo lavaggio”, quindi pu  essere buttata nel bidone della vetreria;
- alla fine del test di riconoscimento con **acido cloridrico** e con il reattivo di Lucas le provette vanno lavate con acqua, che va gettata nel bidone “acque di primo lavaggio” e quindi con **acetone**, che va gettato nel bidone “rosso” dei solventi esausti;
- alla fine del test di riconoscimento con il reattivo di Tollens le provette vanno lavate con abbondante acqua, che va gettata nel bidone “acque di primo lavaggio”, quindi possono essere buttate nel bidone della vetreria rotta o conservate per proprio piacere;
- alla fine del test di riconoscimento con **iodoformio** la provetta va lavata con acqua, che va gettata nel bidone “acque di primo lavaggio” e quindi con **acetone**, che va gettato nel bidone “rosso” dei solventi esausti;

ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO

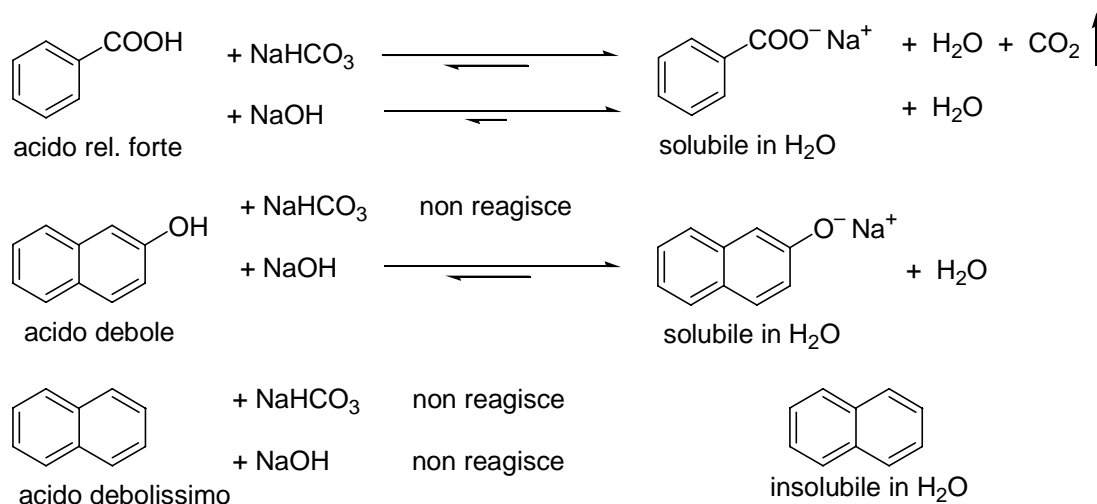
Le sostanze organiche hanno generalmente poca affinità per l'acqua (non formano soluzioni omogenee). Al contrario possono avere molta affinità per i più comuni solventi organici (forniscono soluzioni omogenee). Se il composto organico può essere convertito in un composto di natura ionica (*e.g.* un sale) il suo comportamento si inverte (solubile in acqua e insolubile in solvente organico).

Poiché numerosi solventi organici sono insolubili in acqua, è di fatto possibile “estrarre” selettivamente una sostanza emulsionando la miscela (org. / acq. / sost.) e lasciando separare le due fasi (org.+sost. / acq. oppure org. / acq.+sost.).

Materiale necessario: bilancia, miscela di **naftalene** **2-naftolo** e **acido benzoico**, imbuto separatore con tappo, anello di sostegno e morsetto, **etere etilico**, cilindro graduato da 100 mL, soluzione di **bicarbonato sodico**, soluzione di **idrossido di sodio** 6M (preparata di fresco), 2 beacker da 500 mL, capillari, fogli per TLC, camera di eluizione (barattolo), lampada UV, beuta da 250 mL, pinza con relativo morsetto, **sodio solfato**, elevatore, agitatore magnetico riscaldante, ancorotta magnetica, carta da filtro, imbuto, pallone da 250 mL, rotoevaporatore, capillari chiusi da punto di fusione, pipette Pasteur e tettarelle, soluzione di **acido cloridrico** 6M, cartina con indicatore universale, filtro Buchner, cono di gomma di tenuta, beuta codata da vuoto, tubo di gomma da vuoto, pompa a membrana, essiccatore.

Estrazione selettiva e recupero di sostanze acide da una soluzione organica

Scopo: separazione di tre sostanze (**acido benzoico**, **2-naftolo** e **naftalene**) aventi diverse reattività nei confronti di due basi di forza differente (NaHCO₃: base debole; NaOH: base forte).



Estrazione selettiva dell'acido benzoico e visualizzazione del processo estrattivo.

Prelevare 6.00 grammi di miscela delle tre sostanze e porla in un imbuto separatore. Scioglierla con circa 150 mL di etere etilico.

Ritagliare un foglio da TLC da circa 5x6 cm, segnarvi con la matita quattro punti di semina marcati “0”, “1”, “2”, “3” (vedi figura). La TLC servirà ad evidenziare la diminuzione della sostanza più acida nel corso delle successive estrazioni. Intingere il capillare nella soluzione eterea e depositare nel punto “0”.



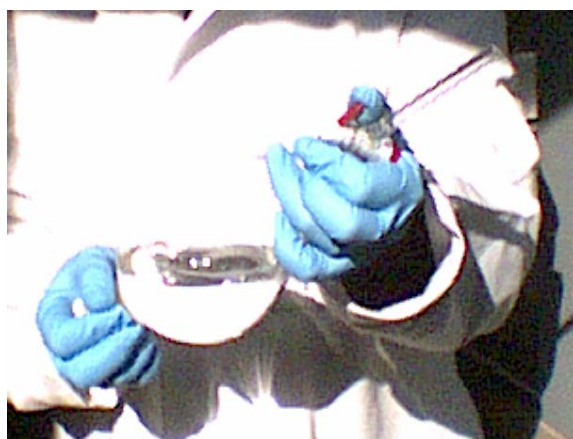
0: soluzione etera prima di estrarre
1: soluzione etera dopo prima estrazione
2: soluzione etera dopo seconda estrazione
3: soluzione etera dopo terza estrazione

- Estrarre la soluzione eterea con 50 mL di bicarbonato di sodio acquoso saturo (ATTENZIONE! si sviluppa anidride carbonica: tenere saldamente il tappo fare sfiatare spesso l'imbuto separatore). Si inserisca l'imbuto separatore nell'apposito sostegno, si rimuova il tappo e si faccia fluire attraverso il rubinetto la soluzione acquosa estratta in un beacker da 500 mL.

Intingere il capillare nella soluzione eterea e depositare nel punto “1”.



Come si tiene l'imbuto separatore



.... e come si sfiata

- Estrarre la soluzione eterea con 50 mL di bicarbonato di sodio acquoso saturo (ATTENZIONE! si può sviluppare ancora anidride carbonica: tenere saldamente il tappo fare sfiatare spesso l'imbuto separatore). Si inserisca l'imbuto separatore nell'apposito sostegno, si rimuova il tappo e si faccia fluire attraverso il rubinetto la soluzione acquosa estratta nel beacker da 500 mL contenente il primo estratto.

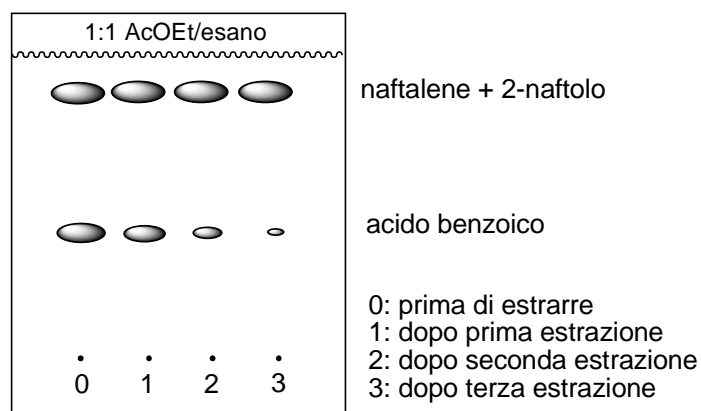
Intingere il capillare nella soluzione eterea e depositare nel punto “2”.

- Estrarre la soluzione eterea con 50 mL di bicarbonato di sodio acquoso saturo (ATTENZIONE! si può sviluppare ancora anidride carbonica: tenere saldamente il tappo fare sfiatare spesso l'imbuto separatore). Si inserisca l'imbuto separatore nell'apposito sostegno, si rimuova il tappo e si faccia fluire

attraverso il rubinetto la soluzione acquosa estratta nel beacker da 500 mL contenente il primo e il secondo estratto.

Intingere il capillare nella soluzione eterea e depositare nel punto “3”.

Eluire la TLC con una miscela 1:1 di **acetato di etile**/esano.



Segnare col pennarello indelebile sul beacker: "primo estratto".

*Estrazione selettiva dell'**acido benzoico** e del **2-naftolo** e visualizzazione del processo estrattivo.*

Ritagliare un foglio da TLC da circa 5x6 cm, segnarvi con la matita quattro punti di semina marcati “0”, “1”, “2”, “3” (vedi figura). Intingere il capillare nella soluzione eterea e depositare nel punto “0”.

- Estrarre la soluzione eterea con 50 mL di **idrossido di sodio** acquoso 6 M. Si inserisca l’imbuto separatore nell’apposito sostegno, si rimuova il tappo e si faccia fluire attraverso il rubinetto la soluzione acquosa estratta in un beacker da 500 mL.

Intingere il capillare nella soluzione eterea e depositare nel punto “1”.

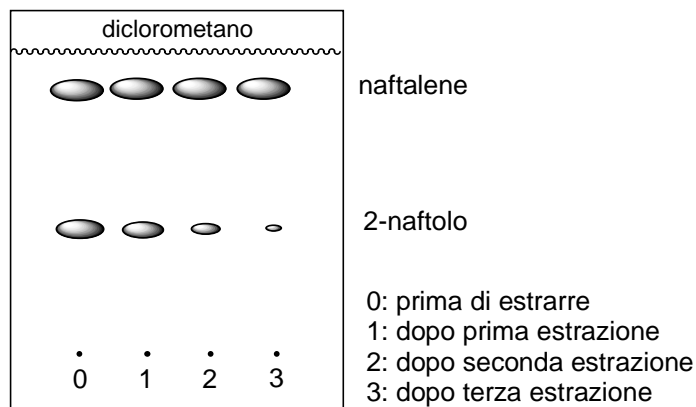
- Estrarre la soluzione eterea con 50 mL di **idrossido di sodio** acquoso 6 M. Si inserisca l’imbuto separatore nell’apposito sostegno, si rimuova il tappo e si faccia fluire attraverso il rubinetto la soluzione acquosa estratta nel beacker da 500 mL contenente il primo estratto.

Intingere il capillare nella soluzione eterea e depositare nel punto “2”.

- Estrarre la soluzione eterea con 50 mL di **idrossido di sodio** acquoso 6 M. Si inserisca l’imbuto separatore nell’apposito sostegno, si rimuova il tappo e si faccia fluire attraverso il rubinetto la soluzione acquosa estratta nel beacker da 500 mL contenente il primo e il secondo estratto.

Intingere il capillare nella soluzione eterea e depositare nel punto “3”.

Eluire la TLC con **diclorometano**.



Segnare col pennarello indelebile sul beacker: "secondo estratto".

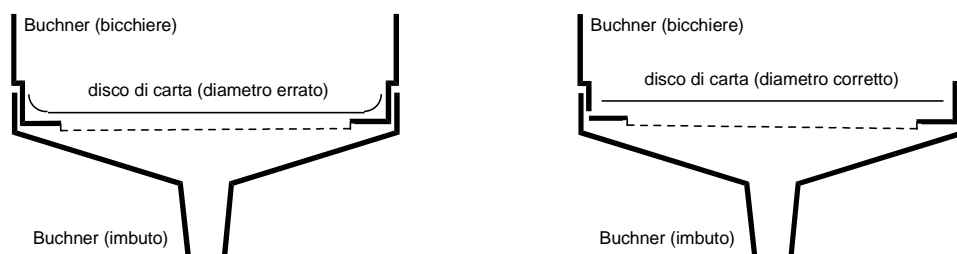
Trasferire la soluzione eterea rimanente in una beuta, aggiungere due o tre cucchiainate di **sodio solfato** anidro agitandola con l'ancoretta magnetica per 5 minuti. Filtrare su filtro a pieghe o su cotone la soluzione eterea in un pallone da 250 mL, lavando il **sodio solfato** con un poco di **dietiletere**. Concentrare la soluzione al rotoevaporatore fino ad ottenere un solido (**naftalene**). Si prenda nota del peso ottenuto e se ne raccolga un piccolo campione in un capillare chiuso da punto di fusione e si determini il medesimo.

Porre il beacker contenente il "primo estratto" dentro un cristallizzatore contenente acqua e ghiaccio posto su un agitatore magnetico. Introdurre una ancoretta magnetica e, mantenendo una vivace agitazione, acidificare la miscela con una soluzione di **acido cloridrico** acquoso 6 M (ATTENZIONE! si sviluppa anidride carbonica: aggiungere lentamente l'acido per evitare che la schiuma debordi). Verificare il pH con la cartina con indicatore universale. Filtrare su filtro Buchner* il solido precipitato (**acido benzoico**), lavandolo con acqua fredda. Trasferire il solido risultante in una beuta contrassegnata come "acido benzoico grezzo", coprirlo con un pezzo di carta fermato con un elastico e porre in essiccatore sotto vuoto. Si prenda nota del peso ottenuto e se ne raccolga un piccolo campione in un capillare chiuso da punto di fusione.

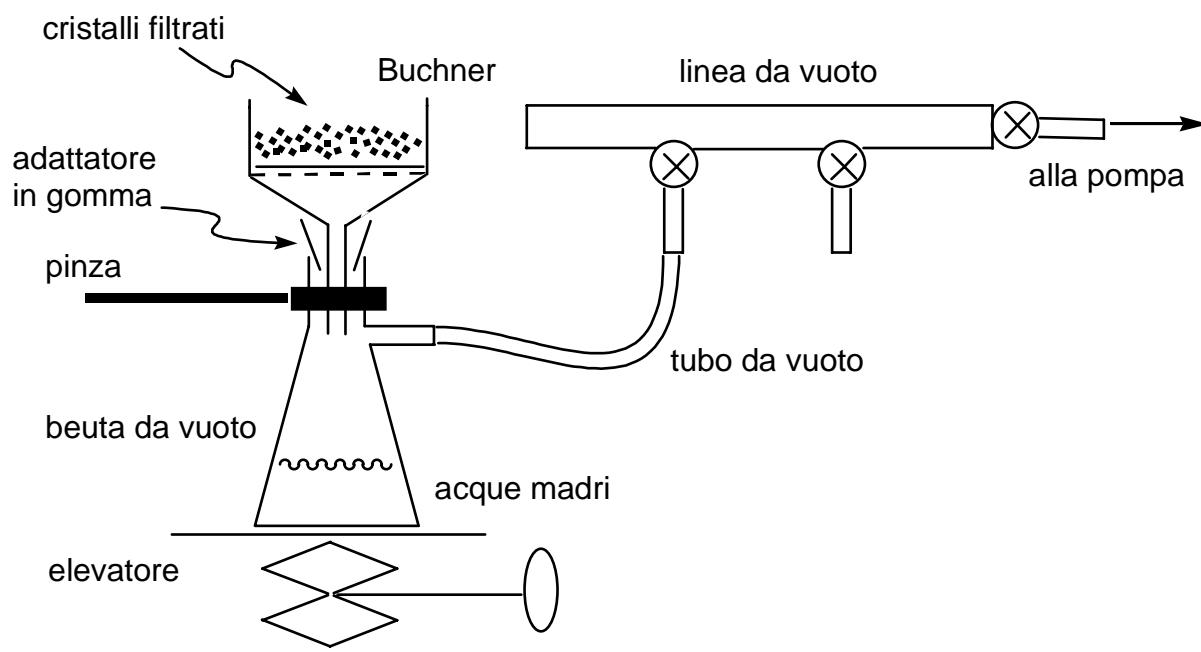
Porre il beacker contenente il "secondo estratto" dentro il cristallizzatore contenente acqua e ghiaccio posto sull'agitatore magnetico e introdurre una ancoretta magnetica. Mantenendo una vivace agitazione acidificare la miscela con una soluzione di **acido cloridrico** acquoso 6 M. Verificare il pH con la cartina con indicatore universale. Filtrare sul filtro Buchner* il solido precipitato (**2-naftolo**), lavandolo con acqua fredda. Trasferire il solido risultante in una beuta contrassegnata come "2-naftolo grezzo", coprirlo con un pezzo di carta fermato con un elastico e porre in essiccatore sotto vuoto. Si prenda nota del peso ottenuto e se ne raccolga un piccolo campione in un capillare chiuso da punto di fusione.

I solidi così ottenuti vengono impiegati per l'esperienza successiva di "Ricristallizzazione".

*: Istruzioni per la filtrazione di un solido su Buchner. Si fissa la beuta da vuoto alla rastrelliera, presso la linea da vuoto, appoggiandola su un elevatore. Si connette il tubo da vuoto al portagomma della beuta e si verifica che tutti i rubinetti delle linee da vuoto siano chiusi. Si accende la pompa a membrana e si apre il rubinetto della linea da vuoto e si verifica che la beuta vada “in vuoto” (basta appoggiare il palmo della mano sul collo della beuta e sentire se lo “aspira”). Mettere sulla beuta da vuoto l'adattatore di gomma, il filtro di Buchner col disco di carta da filtro di diametro opportuno (vedi figura).



Bagnare la carta da filtro con acqua in modo che aderisca al fondo del Buchner e versare nel Buchner la soluzione contenente i cristalli. Lavare il becher contenente eventualmente ancora dei cristalli, con piccole aliquote di acqua, versando solvente e cristalli nel Buchner.



Smaltimento dei materiali: alla fine delle esperienze le soluzioni acquose filtrate da cui vengono precipitati l'acido benzoico e il 2-naftatolo devono essere gettate nel bidone “acidi acquosi”. La vetreria v  lavata con acqua e con **acetone**, che v  gettato nel bidone “rosso” dei solventi esausti. I dischi di carta da filtro usati sul Buchner vanno buttati nel bidoncino dei solidi.

RICRISTALLIZZAZIONE

Una sostanza solida può essere disciolta a caldo in un solvente fino a saturazione (non è più possibile sciogliere altra sostanza in quella soluzione). Facendo raffreddare questa soluzione, l'eccesso di sostanza disciolta (rispetto alla quantità solubile alla nuova temperatura) si separa dalla soluzione sotto forma di cristalli. Le impurezze della sostanza, eventualmente presenti in quantità minori, rimangono disciolte in soluzione. Separando opportunamente la fase solida (cristalli) dalla fase liquida (ovvero "acque madri") si può ottenere un solido più puro di quello iniziale.

Purificazione per ricristallizzazione del naftalene, 2-naftolo e acido benzoico ottenuti per estrazione selettiva

Materiale necessario: provettine piccole, pipette Pasteur, spatola, naftalene, 2-naftolo, acido benzoico (sostanze pure di riferimento), esano, toluene, diclorometano, etere etilico, acetato di etile, etanolo, elevatore, agitatore magnetico riscaldante, ancoretta magnetica, cristallizzatore, 2 beute da 250 mL, imbuto, pinze con relativi morsetti, beuta da vuoto, cilindro graduato da 100 mL, filtro Gooch, cono di gomma di tenuta, beuta codata da vuoto, pompetta ad acqua, trappola, tubi di gomma da vuoto, capillari chiusi da punto di fusione.

Test preliminare di solubilità. Lo scopo del test è quello di trovare il solvente più opportuno per la ricristallizzazione (cattivo solvente a freddo e buon solvente a caldo).

- Si pongono in una provettina circa 50 mg di sostanza pura con circa 0.5 mL di solvente.
- Si agita la miscela per alcuni minuti annotandone la scomparsa (solubile), la diminuzione (parzialmente solubile), o la non visibile diminuzione (insolubile). Gli abbinamenti sostanza/solvente che abbiano portato alla completa dissoluzione del solido non sono adatti alla ricristallizzazione.
- Per le coppie sostanza/solvente risultate parzialmente solubili, o insolubili a freddo si proceda scaldando cautamente la miscela nella provetta in un cristallizzatore o beacker riempito di acqua bollente. Si annoti la scomparsa (solubile), la diminuzione (parzialmente solubile), o la non visibile diminuzione (insolubile). Gli abbinamenti sostanza/solvente che abbiano portato alla completa dissoluzione del solido sono quelli più adatti alla ricristallizzazione. Per ulteriore conferma si dovrà osservare la formazione di cristalli non appena la soluzione si sarà nuovamente raffreddata.

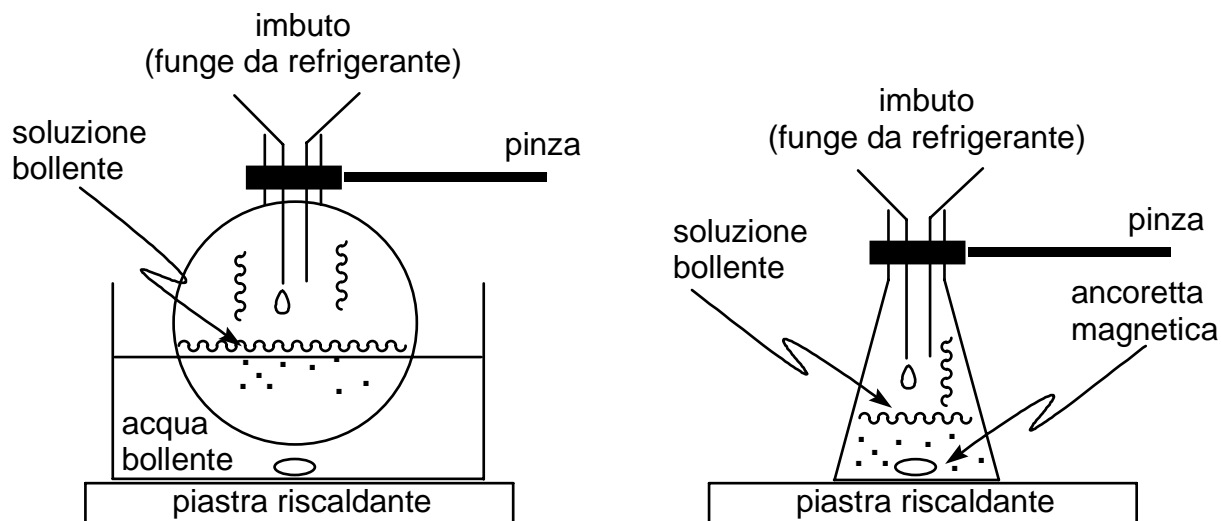
Annotare nella tabella l'effetto dei vari solventi provati a caldo e a freddo

(s = solubile, p = parzialmente, i = insolubile)

	naftalene (soluzione eterea)		acido benzoico (primo estratto)		2-naftolo (secondo estratto)	
SOLVENTE	a freddo	a caldo	a freddo	a caldo	a freddo	a caldo
esano						
toluene						
diclorometano						
etere etilico						
acetato di etile						
etanolo						
acqua						

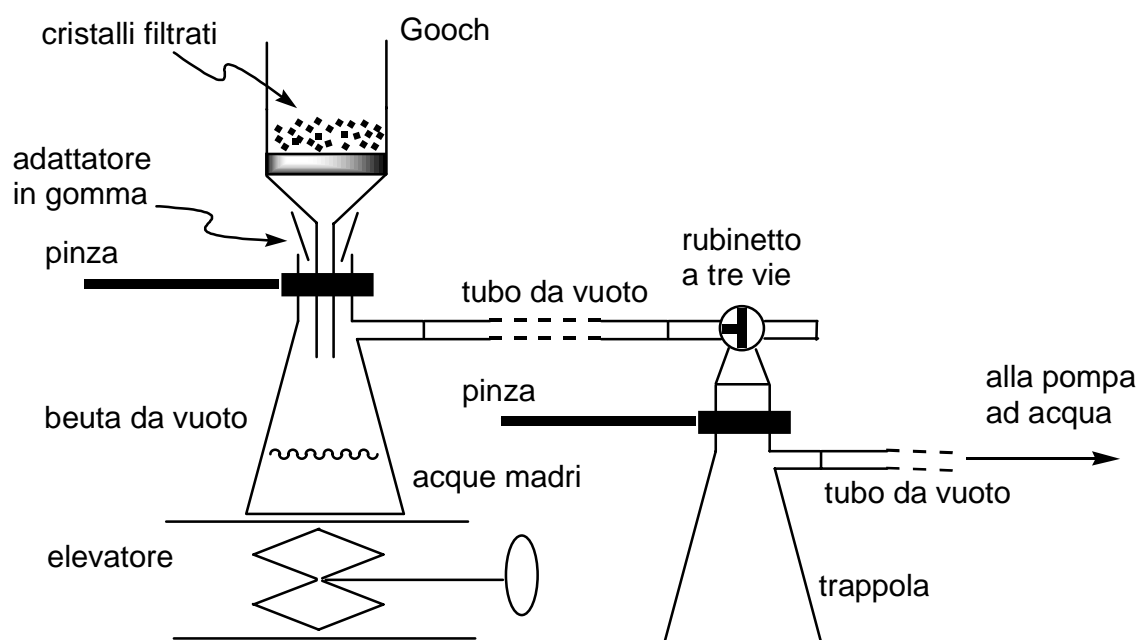
Ricristallizzazione dei grezzi estratti (naftalene). Si fissi il pallone contenente il naftalene grezzo con una pinza e si introduca una quantità minima (circa 15 mL) di solvente determinato in precedenza come ottimale per la ricristallizzazione. Si ponga un imbuto (rudimentale refrigerante) nel collo del pallone. Si scaldi la miscela con l'ausilio di un bagnomaria, fino a ebollizione del solvente. Se il naftalene non risulta completamente disciolto, si aggiunga ancora una piccola quantità di solvente (circa 5 mL) e si attenda nuovamente l'ebollizione della miscela. Aggiungere piccole quantità di solvente, fino a che il solvente all'ebollizione non avrà sciolto tutto il naftalene. Rimuovere il bagnomaria e lasciar raffreddare lentamente la soluzione, senza agitarla.

(2-naftolo e acido benzoico). Si fissi con una pinza la beuta contenente la sostanza da ricristallizzare sopra un agitatore riscaldante posto sopra un elevatore. Si introduca un'ancoretta magnetica e una quantità minima (circa 15 mL) di solvente determinato in precedenza come ottimale per la ricristallizzazione e si ponga un imbuto (rudimentale refrigerante) nel collo della beuta. Si accenda l'agitazione e il riscaldamento (reostato impostato a circa 70 °C) della piastra e si attenda che la miscela cominci a bollire. Se il solido non risulta completamente disciolto, si aggiunga ancora una piccola quantità di solvente (circa 5 mL) e si attenda nuovamente l'ebollizione della miscela. Aggiungere piccole quantità di solvente, fino a che il solvente all'ebollizione non avrà sciolto tutto il naftalene. Rimuovere la piastra con l'ausilio dell'elevatore e lasciar raffreddare lentamente la soluzione, senza agitarla.



Differenti metodi di riscaldamento per il naftalene (in pallone), e per 2-naftolo e acido benzoico (in beuta)

Filtrazione dei cristalli. Si attacca una pompa ad acqua al rubinetto sotto cappa: Si fissa una trappola con una pinza e morsetto alla rastrelliera e la si collega con un tubo da vuoto alla pompa ad acqua, come illustrato in figura. Si fissa la beuta da vuoto alla rastrelliera, appoggiandola su un elevatore. Si connette il tubo da vuoto al portagomma della beuta con la trappola, come illustrato in figura. Si accende l'acqua (al massimo), si gira il rubinetto a tre vie in modo tale da mettere in comunicazione il sistema aspirante con la beuta e si verifica che la beuta vada "in vuoto" (basta appoggiare il palmo della mano sul collo della beuta e sentire se lo "aspira"). Mettere l'adattatore di gomma e il filtro Gooch sulla beuta da vuoto e versare nel Gooch la soluzione contenente i cristalli (eventualmente staccati dalle pareti della beuta o pallone con una spatola). Lavare la beuta o il pallone, contenente eventualmente ancora dei cristalli, con piccole aliquote del solvente utilizzato, versando solvente e cristalli nel Gooch. Trasferire i cristalli su un vetro da orologio, coprire con carta e porre in essiccatore in vuoto. Pesare i cristalli ottenuti e determinarne il punto di fusione.



Assemblaggio di un sistema di filtrazione su Gooch, utilizzando una pompa ad acqua come mezzo aspirante

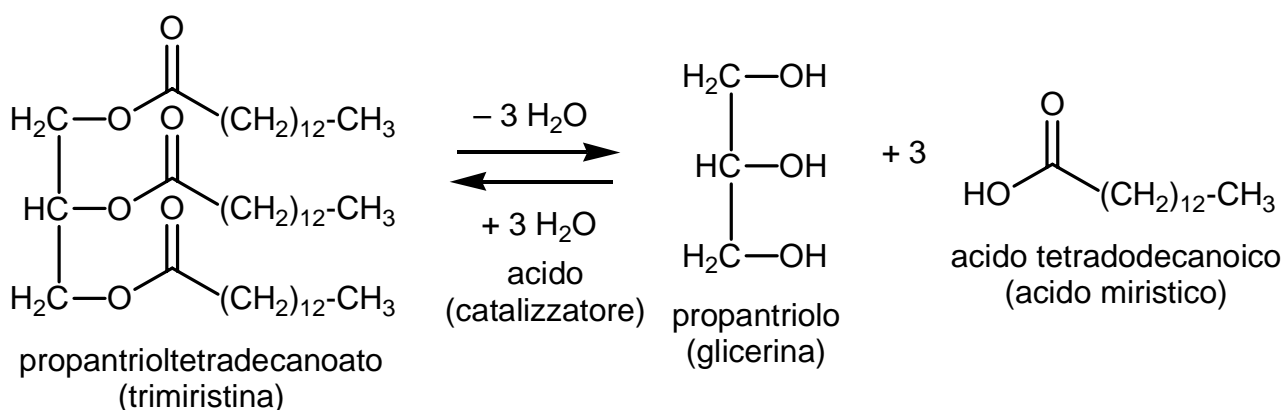
Smaltimento dei materiali: alla fine delle esperienze le soluzioni organiche filtrate devono essere gettate nel bidone bidone “rosso” dei solventi esausti. La vetreria va lavata con **acetone**, che va gettato nel bidone “rosso” dei solventi esausti.

ESTRAZIONE SOLIDO-LIQUIDO (SOXHLET)

L'estrazione di una o più sostanze da una matrice solida ad opera di un liquido è un processo ben noto (caffè, infusi *etc.*). Se si eseguono numerosi processi estrattivi si aumenta l'efficacia del metodo, ma si è costretti ad utilizzare grandi quantità di solvente. Al fine di limitare la quantità di solvente impiegato e di svolgere in sequenza un gran numero di processi estrattivi si utilizza l'apparato di Soxhlet.

Materiale necessario. Un elevatore, un isomantello, un pallone da 250 mL, un apparato di Soxhlet con refrigerante apposito, un ditale di carta, due pinze e due morsetti, due tubi di gomma, moderatore di ebollizione (punta di pipetta Pasteur), noce moscata, cilindro graduato da 250 mL, **etere etilico**, cilindretto graduato da 10 mL, **acetone** (per analisi), pipette Pasteur, cristallizzatore, piastra riscaldante, ancoretta magnetica, imbuto, tettarelle, cotone, provetta grande.

Estrazione della "trimiristina" (**propantrioltetradecanoato**) dalla noce moscata



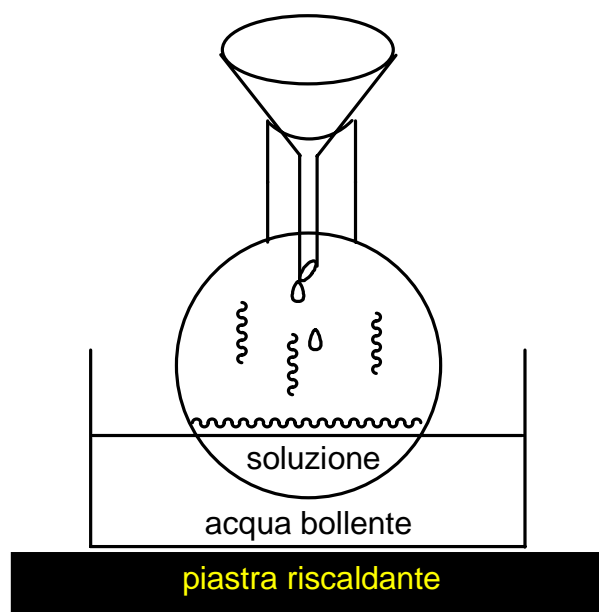
La "trimiristina" è il trigliceride ottenibile per tripla esterificazione della glicerina con l'acido tetradodecanoico

Estrazione con apparato di Soxhlet. Si estende l'elevatore a circa 20 cm di altezza, vi si colloca l'isomantello e si fissa alla rastrelliera il pallone con una pinza e morsetto in modo che giaccia nell'incavo del mantello riscaldante (senza esserne peraltro in contatto). Si introduce nel pallone una punta di pipetta Pasteur (per rendere regolare l'ebollizione). Si inserisce l'apparato di Soxhlet sul pallone e si fissa con una pinza, facendo attenzione che i coni siano ben connessi. Si pongono nel ditale di carta 8.00 g di noce moscata macinata e si inserisce il ditale all'interno del Soxhlet. Si introducono lentamente attraverso il ditale 250 mL di **etere etilico** (si osserverà il sifonamento del liquido). Si monta quindi il refrigerante munito di tubi di gomma opportunamente collegati al rubinetto e allo scarico. Si apre l'acqua (non troppo!!!) e il riscaldamento dell'isomantello (la seconda tacca dovrebbe essere più che sufficiente!!). Si mantiene a riflusso per 1.5 ore, quindi si rimuove l'isomantello e si

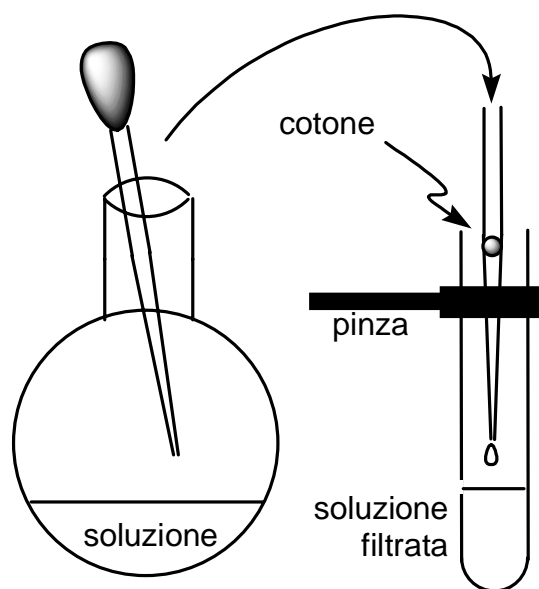


lascia raffreddare il sistema. Si rimuove il refrigerante e si estrae il ditale, lasciando filtrare l'**etere etilico** nel Soxhlet. Si sfila il pallone dal Soxhlet e si rimuove il moderatore di ebollizione (la punta di pipetta Pasteur). Si concentra la soluzione estratta al rotoevaporatore, quindi si aggiunge l'**etere etilico** rimasto nel Soxhlet e si concentra nuovamente al rotoevaporatore.

Ricristallizzazione della trimiristina. Si scioglie l'olio residuo a caldo (bagnomaria) con 6-10 mL di **acetone** (per analisi), mantenendo un imbuto nel pallone (rudimentale refrigerante). Se la soluzione risultasse torbida si filtra su cotone in una pipetta Pasteur, facendo passare il liquido filtrato in una provetta grande. La trimiristina cristallizza lentamente sotto forma di piccoli aghi giallini. Si rimuovono le acque madri con una pipetta Pasteur e si lasciano asciugare all'aria i cristalli. Determinare la resa e il punto di fusione dei cristalli ottenuti. Il punto di fusione riportato in letteratura per la trimiristina pura è 55-56 °C. Consegnare la trimiristina ottenuta al docente.



Dissoluzione a caldo



Filtrazione su cotone in pipetta Pasteur

Smaltimento dei materiali: alla fine dell'esperienza il ditale del Soxhlet va lasciato asciugare sotto cappa, quando sarà completamente asciutto (esperienza successiva) si vuoti il contenuto nel cestino della carta straccia e si riconsegna il ditale al docente. Il soxhlet e il refrigerante si lascia asciugare dall'**etere etilico** sotto cappa, quando sarà completamente asciutto (esperienza successiva) va riconsegnato al docente. Le acque madri devono essere gettate nel bidone "rosso" dei solventi esausti. La vetreria (pallone e provetta) va lavata con acqua e con **acetone**, che va gettato nel bidone "rosso" dei solventi esausti.

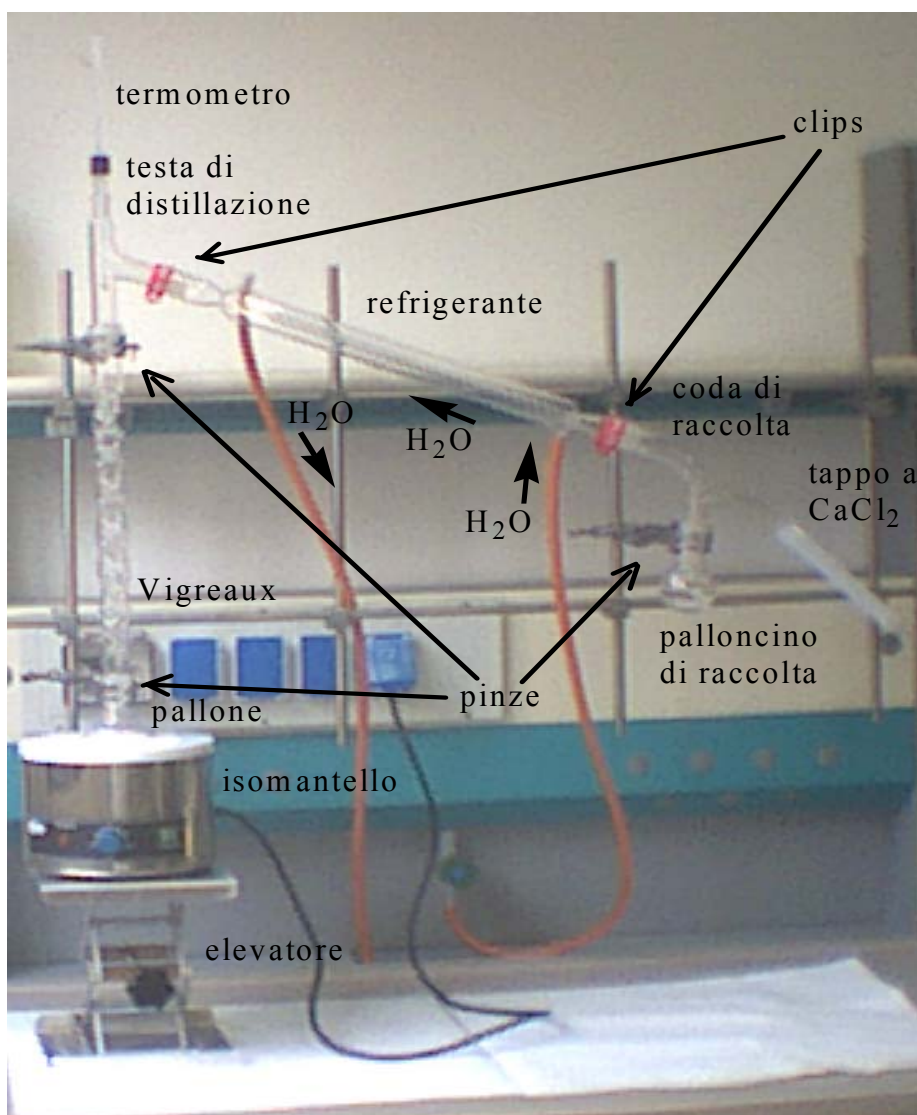
DISTILLAZIONE FRAZIONATA

La distillazione frazionata permette di separare due o più composti volatili, in virtù dei loro differenti punti di ebollizione: i componenti basso-bollenti vengono raccolti per primi e quelli più alto-bollenti per secondi.

Distillazione di una miscela binaria di solventi (etil acetato/toluene oppure cicloesano/toluene)

Materiale necessario: un elevatore, un isomantello, un pallone da 250 mL, miscela di solventi A o B, una colonna di rettificazione (Vigreux), tre pinze e tre morsetti, una testa di distillazione, un termometro, un refrigerante di Liebig, due tubi di gomma, un raccordo di raccolta, un cilindro graduato da 100 mL, elastici, una beuta con tappo, moderatori di ebollizione (palline di vetro o punta di pipetta Pasteur).

Assemblaggio dell'apparato di distillazione. Si riempie il pallone con 200 mL di miscela da distillare. Si estende l'elevatore a circa 20 cm di altezza, vi si colloca l'isomantello e si fissa alla rastrelliera il pallone con una pinza e morsetto in modo che giaccia nell'incavo del mantello riscaldante. Con l'ausilio dell'elevatore si abbassa di circa 1 cm l'altezza dell'isomantello. Si introduce nel pallone una punta di pipetta Pasteur (per rendere regolare l'ebollizione). Si inserisce la colonna di rettificazione assicurandola alla sommità con una pinza alla rastrelliera (non occorre stringere la pinza). Si montano quindi la testa di distillazione e il termometro, fissando questi ultimi con un elastico alla sommità della Vigreux. Si infilano i tubi di gomma nelle prese del refrigerante e si collega al rubinetto quello corrispondente alla presa vicina al cono maschio (inferiore); l'estremità dell'altro tubo si mette nello



scarico del lavandino. Si collega il refrigerante alla testa di distillazione, fissandolo con degli elastici o con una clip. Si connette la coda di distillazione alla fine del refrigerante e la si sostiene con una pinza alla rastrelliera. Si pone il cilindro graduato sotto la coda di distillazione.

Distillazione. Si apre l'acqua del refrigerante e si collega la spina dell'isomantello alla presa di corrente e si posiziona il reostato alla posizione più bassa. Se dopo una decina di minuti il liquido non mostra segni di ebollizione si può aumentare di un'altra tacca il riscaldamento, si ripete questa operazione fino a che non si osserva l'ebollizione del liquido. Quando la prima goccia di liquido condensato cade nel pallone di raccolta si annota la temperatura segnata dal termometro. La velocità di distillazione va mantenuta intorno a una goccia di distillato al secondo (aumentando di una mezza tacca il reostato dell'isomantello o abbassando lievemente lo stesso tramite l'elevatore). Si raccolga il distillato nel cilindro graduato: ogni 20 mL di distillato si annoti la temperatura segnata dal termometro e si lo si trasferisca in una beuta per effettuare la misura dell'indice di rifrazione. Si aumenti eventualmente gradualmente la potenza dell'isomantello in modo da favorire l'ebollizione del secondo componente. La distillazione si protrae fino a che il secondo liquido (temperatura di ebollizione costante) smette di condensare (ne rimarrà una certa quantità nella colonna e nel pallone).

Si mettano in diagramma le temperature rilevate (ordinata) contro i volumi prelevati (ascissa).

Si mettano in diagramma gli indici di rifrazione rilevati (ordinata) contro i volumi prelevati (ascissa).

acetato di etile: p.e. 77 °C, n_D^{20} 1.370

cicloesano: p.e. 81 °C, n_D^{20} 1.423

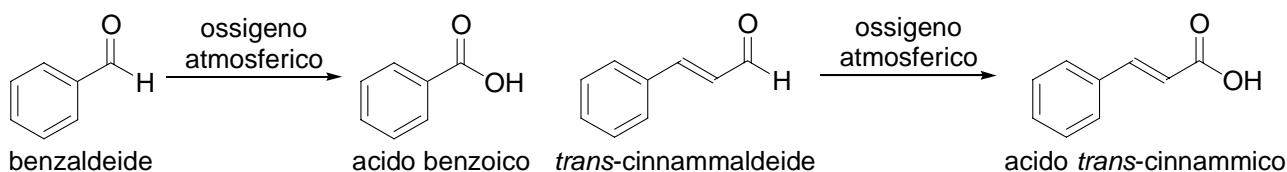
toluene: p.e. 110 °C), n_D^{20} 1.497

Disassemblaggio dell'apparato di distillazione. Si abbassa l'elevatore e si rimuove il mantello riscaldante, riponendolo lontano da solventi o reagenti. Si chiude l'acqua e si scollega il tubo dal rubinetto, l'acqua contenuta nel refrigerante defluirà, rapidamente da quel tubo stesso. Si rimuovono quindi i pezzi nell'ordine inverso al montaggio. Si lava con un poco di **acetone** la caldaia (il pallone da 250 mL), che può contenere residui non volatili.

DISTILLAZIONE A PRESSIONE RIDOTTA

La temperatura di ebollizione di sostanze di elevato peso molecolare (o molto polari) risulta molto alta. A tali temperature ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) è possibile che gran parte del composto si decomponga nel corso della distillazione. Al fine di limitare questa degradazione, si può condurre la distillazione a pressione ridotta, che permette di abbassare la temperatura di ebollizione della sostanza.

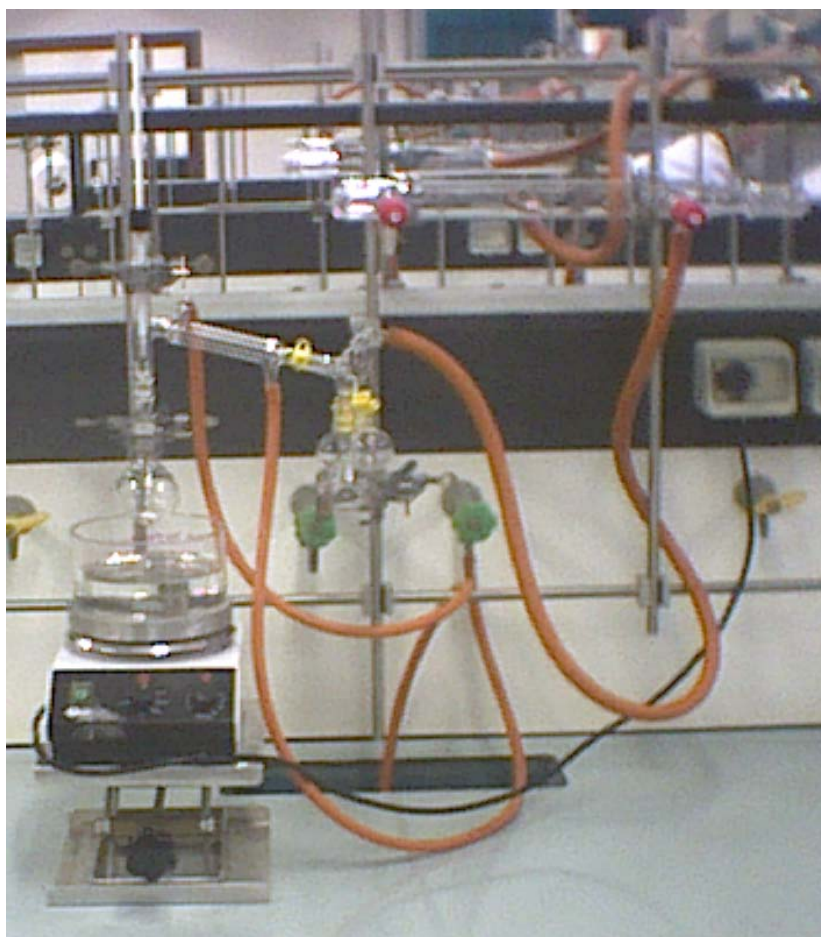
Purificazione della benzaldeide o cinnamaldehyde dai relativi acidi



La benzaldeide e la cinnamaldehyde si ossidano facilmente all'aria, quindi risulta necessario purificarle.

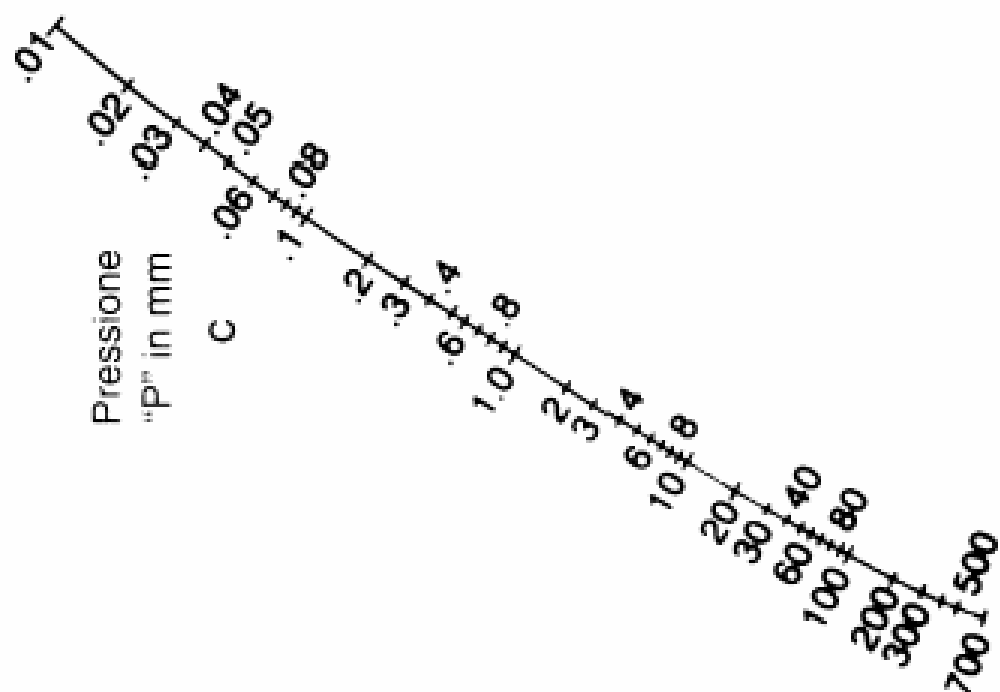
Materiale necessario: Un elevatore, un agitatore magnetico riscaldante, un bagno a olio di silicone, un pallone da 100 mL a collo piccolo, ancoretta, tre pinze e tre morsetti, grasso di silicone per giunti, una testa di distillazione con Vigreux, un termometro con adattatore, due tubi di gomma, un ragno di raccolta, tre palloni da 20 mL a collo piccolo, clips ed elastici, una linea da vuoto.

Assemblaggio dell'apparato di distillazione. Si riempie il pallone da 100 mL a collo piccolo con 50 mL di benzaldeide (o cinnamaldehyde) da purificare e si introduce un'ancoretta magnetica (quella piccola). Si estende l'elevatore a circa 20 cm di altezza, vi si colloca l'agitatore magnetico col bagno a olio. Si fissa il pallone con una pinza e morsetto alla rastrelliera, su di esso si posiziona la testa di distillazione col cono ingrassato. Si monta quindi sulla testa di distillazione il termometro con l'adattatore ingrassato. Sul cono terminale del condensatore opportunamente



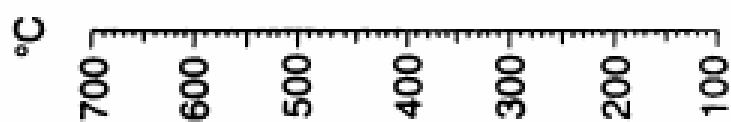
ingrassato si colloca la coda di distillazione tripla (ragno) e la si fissa con una clip o con un elastico. Si infilano i tubi di gomma nelle prese del refrigerante collegando al rubinetto quella corrispondente alla presa inferiore, l'estremità dell'altro tubo si mette nello scarico del lavandino. Si ingrassano i coni maschi delle code di distillazione e si inseriscono i tre palloncini di raccolta (il cui peso sia stato preventivamente scritto a matita all'interno del cono smeriglio) che vengono fissati con clips o con elastici. Si collega la codina di sfogo al tubo in gomma collegato alla linea da vuoto.

Distillazione e disassemblaggio dell'apparecchiatura. Si apre l'acqua del refrigerante, si mette in vigorosa agitazione l'agitatore magnetico e si accende la pompa, verificando che tutti i rubinetti sulle linee siano chiusi. Si apre cautamente il rubinetto corrispondente al proprio apparato di distillazione e si immerge il pallone nel bagno a olio. Si porta il reostato dell'agitatore riscaldante sulla posizione 120 °C (o di più, se risulti necessario) e si osserva la formazione e l'ascesa dell'anello di riflusso fino a raggiungere la testa di distillazione. Si fraziona opportunamente il distillato osservando e annotando le temperature segnate dal termometro nel corso della distillazione e la pressione segnata dal vacuometro. Quando non distilla più alcun liquido, si chiude il rubinetto della linea da vuoto, si abbassa l'elevatore, lasciando raffreddare il pallone e permettendo all'olio di silicone di gocciolare nel cristallizzatore. Una volta raffreddato si pulisce con un pezzo di carta l'esterno del pallone e si scollega (cautamente) l'apparato di distillazione dal tubo di gomma collegato alla linea da vuoto. Si pulisce l'interno dei coni smerigli dei palloncini di raccolta con della carta, eventualmente inumidita di etere etilico, e si pesano i contenuti. Si versano le frazioni contenenti la cinnammaldeide o la benzaldeide pulita nelle bottiglie fornita dal docente. I coni smerigli si puliscono con della carta, ed eventualmente con un poco di etere etilico. Si lava l'apparato con acetone, versando i liquidi di lavaggio nella tanica dei solventi organici.



P.eb. corretto
a 760 mm

B



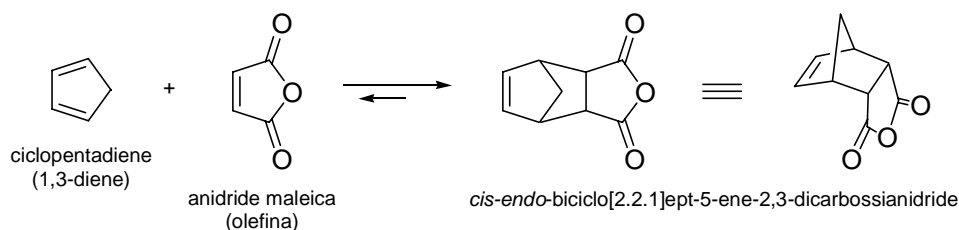
P.eb. osservato
a P.

A



REAZIONE DI DIELS-ALDER (CICLOADDIZIONE)

La reazione di Diels-Alder (che prende il nome da coloro che per primi la studiarono) è una reazione estremamente utile in sintesi organica. La reazione consiste nella formazione di un ciclo a sei atomi di carbonio recante un doppio legame, attraverso l'addizione di un diene coniugato con un'olefina.



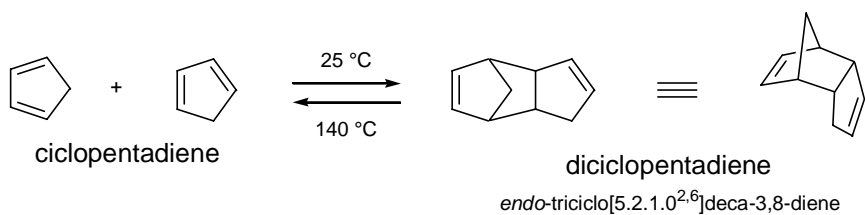
Materiale necessario: Un elevatore, un agitatore magnetico riscaldante, un cristallizzatore, un pallone da 250 mL, **anidride maleica**, **acetato di etile**, ancoretta magnetica, bilancia, cilindro graduato da 100 mL, due pinze e due morsetti, un imbuto gocciolatore, **ciclopentadiene** distillato di fresco,* **etere di petrolio**, pipetta graduata da 10 mL, propipetta, tappo a cloruro di calcio con adattatore, un refrigerante a bolle, due tubi di gomma, beuta da vuoto, cono adattatore in gomma, filtro Gooch, due tubi da vuoto, trappola, pompetta ad acqua.

Nota importante: il **ciclopentadiene*** è una sostanza “poco salutare” e di odore sgradevole. Tutte le operazioni (prelievo, reazione, filtrazione) andranno svolte sotto cappa e tutta la vetreria utilizzata andrà lavata (solo con **acetone**) sotto cappa, utilizzando un beacker da 500 mL per raccogliere le soluzioni di lavaggio. Queste ultime verranno convenientemente versate nel bidone dei solventi a fine giornata.

Sintesi della **cis-endo-biciclo[2.2.1]ept-5-ene-2,3-dicarbossianidride**

In un pallone da 250 mL munito di ancoretta magnetica si scioglie l'**anidride maleica** (15.0 g, 153 mmol) in **acetato di etile** (50 mL). Sul pallone si posiziona un imbuto gocciolatore contenente il **ciclopentadiene** (12.0 mL, 184 mmol) disciolto in **etere di petrolio** (50 mL). Si colloca un tappo a cloruro di calcio sulla sommità dell'imbuto gocciolatore, quindi si pone il pallone in un bagno di acqua e ghiaccio. Si gocciola lentamente il **ciclopentadiene** sulla soluzione di **anidride maleica** mantenuta in agitazione. Terminata l'aggiunta si mantiene la miscela a temperatura ambiente per 15 minuti, osservando la formazione di un solido incolore. Si sostituisce l'imbuto gocciolatore con un refrigerante a bolle e si scalda a bagnomaria la sospensione (fino a parziale solubilizzazione del solido precipitato e si lascia rinvenire lentamente a temperatura ambiente. Si filtrano su Gooch i cristalli formati, lavandoli con un poco di **etere di petrolio** (o esano). Si copre il Gooch con un pezzo di carta, fissandolo con un elastico, e si rimuove il solvente residuo a pressione ridotta in essiccatore. Si determina la resa e il punto di fusione (la temperatura riportata in letteratura è 164-165 °C). Si consegna la **cis-endo-biciclo[2.2.1]ept-5-ene-2,3-dicarbossianidride** al docente.

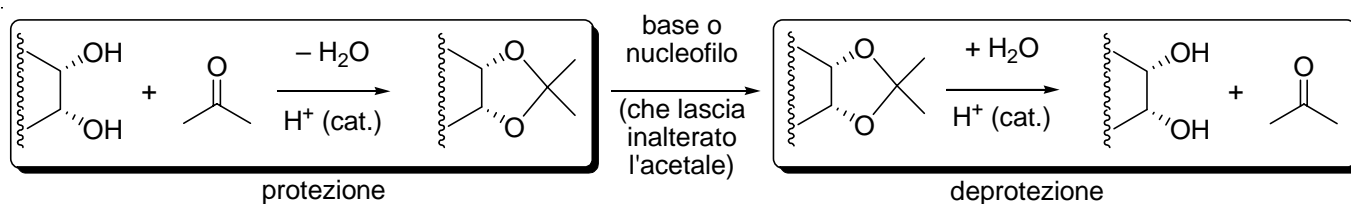
*: Il ciclopentadiene puro non è commercialmente disponibile: si ottiene dal suo dimero per reazione di retro-Diels-Alder ad alta temperatura. Tuttavia il ciclopentadiene dimerizza facilmente a temperatura ambiente per reazione di Diels-Alder. Al fine di rallentare la formazione di dimero si mantiene a 0 °C, oppure si diluisce in un solvente.



Per quanto concerne i dati di Pericolo/Rischio/Sicurezza del ciclopentadiene si è fatto riferimento al suo dimero commerciale.

REAZIONE DI ACETALIZZAZIONE

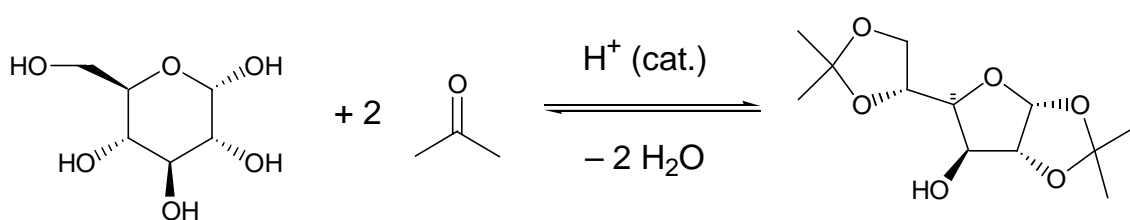
Nel corso di una sequenza sintetica su un substrato contenente più gruppi funzionali può capitare di dover utilizzare reagenti che reagiscano con funzionalità che si vogliono mantenere inalterate. Per ovviare a tale inconveniente, si trasformano preliminarmente i gruppi funzionali che si vogliono mantenere in funzionalità inerti al reattivo (protezione), e che successivamente possano ripristinare la funzionalità originaria (deprotezione). Alcoli e composti carbonilici risultano molto reattivi nei confronti di basi e nucleofili, ma possono essere condensati reversibilmente, tramite catalisi acida, in acetali che risultano sostanzialmente inerti alle basi e ai nucleofili.



Concetto di "gruppo protettivo" per una molecola recante due ossidrili vicinali

Materiale necessario: Un elevatore, un agitatore magnetico, un cristallizzatore, un pallone da 250 mL, ancoretta magnetica, bilancia, cilindro graduato da 100 mL, **D-glucosio**, **acetone**, **zinco(II) cloruro**, due pinze e due morsetti, pipetta graduata da 1 mL, propipetta, **acido fosforico** all'85%, tappo, beuta da vuoto, cono adattatore in gomma, due tubi da vuoto, trappola, pompetta ad acqua, imbuto Buchner, carta da filtro, beacker da 500 mL, **idrossido di sodio**, imbuto separatore, beuta da 250 mL, **diclorometano**, **sodio solfato**, rotoevaporatore.

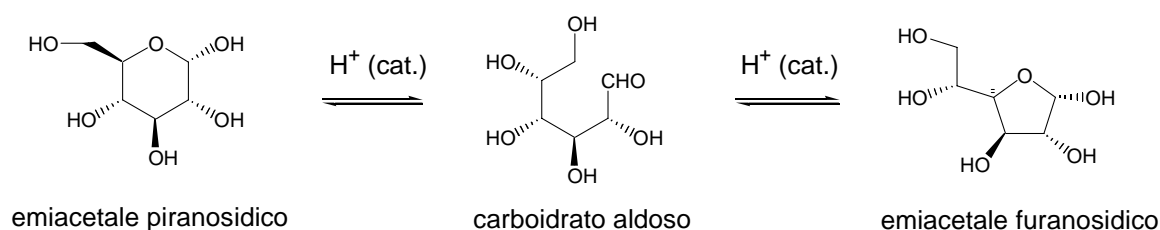
Sintesi dell'1:2-5:6-diisopropiliden-D-glucosio



In un pallone da 250 mL, ad una sospensione di **D-glucosio** (25.0 g, 138.9 mmol) in **acetone** per analisi (150 mL), mantenuta in agitazione tramite ancoretta magnetica, si aggiunge in sequenza lo **zinco dicloruro** (20.0 g, 146.8 mmol) e l'**acido fosforico** all'85% (0.74 mL, 10.8 mmol). La miscela risultante viene lasciata in agitazione per un fine settimana, quindi viene filtrata su imbuto Buchner per eliminare il glucosio non reagito (che va pesato per determinare la conversione), che viene lavato con **acetone** per analisi (tre aliquote da circa 20 mL). Il liquido filtrato viene lentamente versato in un beacker contenente una soluzione di **idrossido di sodio** (14.2 g, 355 mmol) in acqua (15 mL) agitata tramite ancoretta magnetica. Si forma immediatamente un precipitato costituito da sali inorganici ($Zn(OH)_2$, NaCl e Na_3PO_4). La miscela viene filtrata su imbuto Buchner, lavando il solido con **acetone** per analisi (tre

aliquote da circa 20 mL). Il liquido filtrato viene concentrato al rotoevaporatore e il residuo viene ripartito in un imbuto separatore tra acqua (circa 50 mL) e **diclorometano** (circa 50 mL), recuperando la fase organica sottostante in una beuta. Si estrae la fase acquosa ulteriormente per due volte con **diclorometano** (circa 50 mL), trasferendo ogni volta le fasi organiche nella beuta. La fase acquosa viene scartata e le fasi organiche riunite sono trasferite nell'imbuto separatore e lavate con acqua (circa 50 mL), trasferite nella beuta ed essiccate con **sodio solfato** (circa due cucchiaini). La soluzione è filtrata su carta in un pallone da 250 mL, concentrata al rotoevaporatore per fornire un residuo solido che va pesato per determinare la resa del grezzo e di cui va determinato il punto di fusione. Il grezzo di **1:2-5:6-diisopropiliden-D-glucosio** ottenuto va consegnato al docente.

NB: in questo esperimento sono fondamentali gli equilibri:

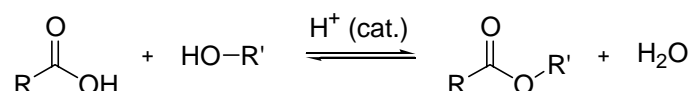


Smaltimento dei materiali: la vetreria va lavata con acqua che va versata nel bidone grande “acque di primo lavaggio” quindi con **acetone**, che va gettato nel bidone “rosso” dei solventi esausti. I dischi di carta da filtro usati sul Buchner vanno buttati nel bidoncino dei solidi.

ESTERIFICAZIONE DI FISHER

(distillazione azeotropica, cromatografia su strato sottile, estrazione liquido-liquido e distillazione a pressione ridotta)

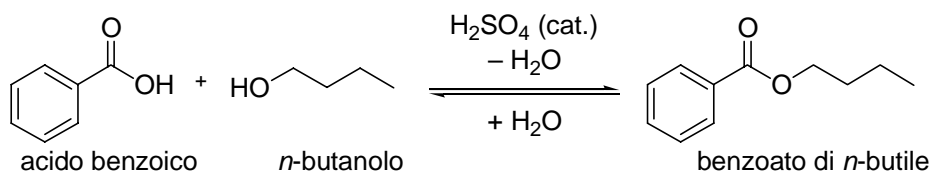
La sintesi di un estere secondo la metodologia di Fisher comporta la condensazione di un acido carbossilico con un alcol in presenza di un catalizzatore acido. La reazione è di equilibrio e si ha la concomitante formazione di una molecola di acqua. La rimozione dell'acqua formata permette di spostare l'equilibrio verso la formazione dell'estere.



Nel caso in cui l'alcol impiegato sia il *n*-butanolo è possibile utilizzare una trappola di Dean-Stark per rimuovere l'acqua attraverso la formazione dell'azeotropo binario *n*-BuOH/H₂O 56:64, p.e. 93 °C; H₂O 100 °C; *n*-BuOH 118 °C (dati tratti dall'*Handbook of Chemistry and Physics*).

Materiale necessario: un elevatore, un agitatore magnetico, un bagno a olio di silicone, tre pinze e tre morsetti, un pallone da 250 mL, ancorotta magnetica, bilancia, cilindro graduato da 100 mL, **acido benzoico**, ***n*-butanolo**, pipetta graduata da 10 mL, propipetta, **acido solforico** concentrato, trappola di Dean-Stark, condensatore a bolle, due tubi per acqua, tappo a **cloruro di calcio**, fogli TLC, barattolo con coperchio a vite, cilindro graduato da 10 mL, pipette Pasteur, tettarelle, **acetato di etile**, **esano**, imbuto separatore, anello di sostegno, tappo, soluzione satura di **bicarbonato di sodio**, soluzione satura di **cloruro di sodio**, rotavapor, un pallone da 100 mL a cono piccolo, grasso di silicone per giunti, una testa di distillazione con Vigreux, un termometro con adattatore, un ragno di raccolta, tre palloni da 20 mL a collo piccolo, clips ed elastici, una linea da vuoto.

Sintesi del **benzoato di *n*-butile**



Prima giornata

Esterificazione. In un pallone da 250 mL contenente un'ancoretta magnetica, si introducono **acido benzoico** (35.0 g, 287 mmol), ***n*-butanolo** (150 mL) e **acido solforico** concentrato (1.6 mL, 29 mmol). Sul pallone si posiziona una trappola di Dean-Stark, fissando con una pinza il cono superiore, sul quale si colloca un refrigerante a bolle munito di tappo a cloruro di calcio sulla sommità. Si immerge il pallone in un bagno a olio a 150 °C (posizionare il reostato dell'agitatore magnetico sulla tacca intermedia tra i 150 e i 200 °C). Mantenere la soluzione a riflusso per 1.5-2 ore, osservando la separazione di goccioline di

acqua nel ditale del Dean-Stark (è possibile monitorare l'avanzamento della reazione misurando il volume di acqua separata nella trappola). Spegnerne il riscaldamento, abbassare l'agitatore lasciando gocciolare l'olio di silicone nel bagno e lasciare raffreddare la miscela. Nel frattempo smontare il refrigerante e il Dean-Stark, proteggendo la miscela di reazione dall'umidità atmosferica con il tappo a **cloruro di calcio**.

Cromatografia su strato sottile (facoltativo). Eseguire una TLC della miscela di reazione al fine di verificare il grado di avanzamento della reazione, con **acido benzoico** come riferimento (eluente **acetato di etile/esano** 1:3).

Spegnimento del catalizzatore. Versare la miscela di reazione in un imbuto separatore e lavare per due volte con circa 50 mL di una soluzione satura di **sodio bicarbonato** (ATTENZIONE! Si sviluppa CO₂: fare sfiatare spesso) e con una soluzione di **cloruro di sodio** saturo (circa 50 mL). Trasferire la soluzione alcolica in un pallone da 250 mL e concentrare al rotavapor (temperatura del bagno a circa 90 °C).

Seconda giornata

Distillazione a pressione ridotta. Trasferire con una pipetta Pasteur l'olio residuo in un pallone da 100 mL a cono piccolo, si introduce un'ancoretta magnetica (quella piccola). Si estende l'elevatore a circa 20 cm di altezza, vi si colloca l'agitatore magnetico col bagno a olio. Si fissa il pallone con una pinza e morsetto alla rastrelliera, su di esso si posiziona la testa di distillazione col cono ingrassato. Si monta quindi sulla testa di distillazione il termometro con l'adattatore ingrassato. Sul cono terminale del condensatore opportunamente ingrassato si colloca la coda di distillazione tripla (ragno) e la si fissa con una clip o con un elastico. Si infilano i tubi di gomma nelle prese del refrigerante collegando al rubinetto quella corrispondente alla presa inferiore, l'estremità dell'altro tubo si mette nello scarico del lavandino. Si ingrassano i coni maschi delle code di distillazione e si inseriscono i tre palloncini di raccolta (il cui peso sia stato preventivamente scritto a matita all'interno del cono smeriglio) che vengono fissati con clips o con elastici. Si collega la codina di sfogo al tubo in gomma collegato alla linea da vuoto. Si apre l'acqua del refrigerante, si mette in vigorosa agitazione l'agitatore magnetico e si accende la pompa, verificando che tutti i rubinetti sulle linee siano chiusi. Si apre cautamente il rubinetto corrispondente al proprio apparato di distillazione e si immerge il pallone nel bagno a olio. Si porta il reostato dell'agitatore riscaldante a circa 170 °C e si osserva la formazione e l'ascesa dell'anello di riflusso fino a raggiungere la testa di distillazione. Si fraziona opportunamente il distillato osservando e annotando le temperature segnate dal termometro nel corso della distillazione e la pressione segnata dal vacuometro. Quando non distilla più alcun liquido, si chiude il rubinetto della linea da vuoto, si abbassa l'elevatore, lasciando raffreddare il pallone e permettendo all'olio di silicone di gocciolare nel cristallizzatore. Una volta raffreddato si pulisce con un pezzo di carta l'esterno del pallone e si scollega (cautamente) l'apparato di

distillazione dal tubo di gomma collegato alla linea da vuoto. Si pulisce l'interno dei coni smerigli dei palloncini di raccolta con della carta, eventualmente inumidita di etere etilico, e si pesano i contenuti. Si versano le frazioni pulite di *n*-butil benzoato nella bottiglia fornita dal docente. I coni smerigli si puliscono con della carta, ed eventualmente con un poco di etere etilico. Si lava l'apparato con acetone, versando i liquidi di lavaggio nella tanica dei solventi organici.

N.B.: il p.e. del *n*-butil benzoato a pressione ordinaria è 250 °C.

Smaltimento dei materiali: la vetreria che non sia venuta a contatto con la soluzione di **bicarbonato** o di **cloruro sodico** v'è lavata con **acetone**, che v'è gettato nel bidone "rosso" dei solventi esausti. La vetreria (imbuto separatore, palloni, o quant'altro) che sia venuta a contatto con la soluzione di **bicarbonato** o di **cloruro sodico** v'è lavata con **acetone**, che v'è gettato nel bidone "rosso" dei solventi esausti, con acqua che va versata nel bidone grande "acque di primo lavaggio" e nuovamente con **acetone**, che v'è gettato nel bidone "rosso" dei solventi esausti.

Sostanza	numero CAS	Simbolo di pericolo	Frasi di Rischio	Frasi di Sicurezza
Acido benzoico	65-85-0	Xn Nocivo	22, 37/38, 41, 42/43 Nocivo per ingestione. Irritante per le vie respiratorie e la cute. Rischio di gravi lesioni oculari. Può provocare sensibilizzazione per inalazione o a contatto con la pelle	22, 26, 36/37/39, 45 Non inalare le polveri. In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Indossare indumenti protettivi, guanti e protezione per occhi/volto appropriati. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta)
Acido <i>trans</i> -cinnammico	140-10-3	Xi Irritante	36/37/38 Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle	26, 36 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Usare indumenti protettivi adatti
Acido cloridrico concentrato	7647-01-0	C Corrosivo	34, 37 Provoca ustioni. Irritante per le vie respiratorie	26, 36/37/39, 45 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Indossare indumenti protettivi, guanti e protezione per occhi/volto appropriati. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta)
Acido fosforico	7664-38-2	C Corrosivo	34 Provoca ustioni	26, 36/37/39, 45 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Indossare indumenti protettivi, guanti e protezione per occhi/volto appropriati. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta)
Acido solforico	7664-93-9	C Corrosivo	35 Provoca gravi ustioni	26, 30, 45 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Non aggiungere mai acqua al presente prodotto. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta)

Sostanza	numero CAS	Simbolo di pericolo	Frasi di Rischio	Frasi di Sicurezza
Acetanilide	103-84-4	Xn Nocivo	22, 36/37/38 Nocivo per ingestione. Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle	22, 26, 36 Non inalare le polveri. In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Usare indumenti protettivi adatti
Acetone	67-64-1	F Xi Facilmente infiammabile Irritante	11, 36, 66, 67 Facilmente infiammabile. Irritante per gli occhi. Una esposizione ripetuta può causare aridità o screpolatura della pelle. I vapori possono provocare sonnolenza e vertigini	9, 16, 26. Conservare il recipiente in luogo ben ventilato. Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico
Ammoniaca acquosa	1336-21-6	C N Corrosivo Pericoloso per l'ambiente	34, 50 ustioni. Molto tossico per gli organismi acquatici	26, 36/37/39, 45, 61 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Indossare indumenti protettivi, guanti e protezione per occhi/volto appropriati. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta). Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza
Anidride maleica	108-31-6	C Corrosivo	22, 34, 42/43 Nocivo per ingestione. Provoca ustioni. Può provocare sensibilizzazione per inalazione o a contatto con la pelle	22, 26, 36/37/39, 45 Non inalare le polveri. In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Indossare indumenti protettivi, guanti e protezione per occhi/volto appropriati. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta)
Antracene	120-12-7	Xi N Irritante Pericoloso per l'ambiente	36/37/38, 50/53 Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle. Molto tossico per gli organismi acquatici. Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico	26, 60, 61. In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Questo materiale ed il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza

Sostanza	numero CAS	Simbolo di pericolo	Frasi di Rischio	Frasi di Sicurezza
Argento(I) nitrato	7761-88-8	C N Corrosivo Pericoloso per l'ambiente	34, 50/53 Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle. Molto tossico per gli organismi acquatici. Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico	26, 60, 45, 61 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Questo materiale ed il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza
Benzaldeide	100-52-7	Xn Nocivo	22 Nocivo per ingestione	24 Evitare il contatto con la cute
Benzoato di <i>n</i> -butile	136-60-7	Xn Nocivo	22, 36/37/38 Nocivo per ingestione. Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle	26, 36 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Usare indumenti protettivi adatti
Benzofenone	119-61-9	Xi N Irritante Pericoloso per l'ambiente	36/37/38, 50/53 Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle. Molto tossico per gli organismi acquatici. Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico	26, 36, 60, 61 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Usare indumenti protettivi adatti. Questo materiale ed il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza.
<i>cis-endo</i> -Biciclo[2.2.1]ept-5-ene-2,3-dicarbossianidride	2746-19-2	Xn Nocivo	41, 42/43 Rischio di gravi lesioni oculari. Può provocare sensibilizzazione per inalazione o a contatto con la pelle	22, 24, 26, 37/39 Non inalare le polveri. Evitare il contatto con la cute. In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Indossare guanti e protezione per occhi/volto appropriati
Biossido di manganese	1313-13-9	Xn Nocivo	20/22 Nocivo per inalazione ed ingestione	25 Evitare il contatto con gli occhi

Sostanza	numero CAS	Simbolo di pericolo	Frasi di Rischio	Frasi di Sicurezza
Bromo	7726-95-6	T+ C N Altamente tossico Corrosivo Pericoloso per l'ambiente	26, 35, 50 Molto tossico per inalazione. Provoca gravi ustioni. Molto tossico per gli organismi acquatici	7/9, 26, 45, 61 Conservare il contenitore ben chiuso ed in luogo ben ventilato. In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta). Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza
1-Butanolo	71-36-3	Xn Nocivo	10, 22, 37/38, 41, 67 Infiammabile. Nocivo per ingestione. Irritante per le vie respiratorie e la cute. Rischio di gravi lesioni oculari. I vapori possono provocare sonnolenza e vertigini	7/9, 13, 26, 37/39, 46 Conservare il contenitore ben chiuso ed in luogo ben ventilato. Conservare lontano da alimenti o mangimi e bevande. In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Indossare guanti e protezione per occhi/volto appropriati. In caso di ingestione consultare immediatamente un medico e mostrargli il contenitore o l'etichetta.
2-Butanolo	78-92-2	Xn Nocivo	10, 36/37, 67 Infiammabile. Irritante per gli occhi e le vie respiratorie. I vapori possono provocare sonnolenza e vertigini	7/9, 13, 24/25, 26, 46 Conservare il contenitore ben chiuso ed in luogo ben ventilato. Conservare lontano da alimenti o mangimi e bevande. Evitare il contatto con occhi e con la cute. In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. In caso di ingestione consultare immediatamente un medico e mostrargli il contenitore o l'etichetta
ter-Butanolo	75-65-0	F Xn Facilmente infiammabile Nocivo	11, 20 Facilmente infiammabile. Nocivo per inalazione	9, 16 Conservare il recipiente in luogo ben ventilato. Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare
ter-Butilcloruro	507-20-0	F Facilmente infiammabile	11 Facilmente infiammabile	7/9, 16, 29, 33 Conservare il contenitore ben chiuso ed in luogo ben ventilato. Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. Non gettare I residui nelle fognature. Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche

Sostanza	numero CAS	Simbolo di pericolo	Frasi di Rischio	Frasi di Sicurezza
Cicloesano	110-82-7	F Xn N Facilmente infiammabile Nocivo Pericoloso per l'ambiente	11, 38, 50/53, 65, 67 Facilmente infiammabile. Irritante per la pelle. Molto tossico per gli organismi acquatici. Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico. Nocivo: può danneggiare i polmoni se ingerito I vapori possono provocare sonnolenza e vertigini	9, 16, 33, 60, 61, 62 Conservare il recipiente in luogo ben ventilato. Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche. Questo materiale ed il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza. Se ingerito, non indurre il vomito: consultare immediatamente un medico e mostrargli il recipiente o l'etichetta
<i>trans</i> -Cinnamaldeide	14371-10-9	Xi Irritante	37/38, 41 Irritante per le vie respiratorie e la cute. Rischio di gravi lesioni oculari	26, 39 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Indossare una protezione per occhi/volto
Cicloesene	110-83-8	F Xn Facilmente infiammabile Nocivo	11, 21/22 Facilmente infiammabile. Nocivo a contatto con la pelle e per ingestione	16, 29, 33, 36/37 Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. Non gettare I residui nelle fognature. Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche. Usare indumenti protettivi e guanti adatti
1-Clorobutano	109-69-3	F Facilmente infiammabile	11 Facilmente infiammabile	9, 16, 29 Conservare il recipiente in luogo ben ventilato. Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. Non gettare I residui nelle fognature
2-Clorobutano	78-86-4	F Facilmente infiammabile	11 Facilmente infiammabile	7/9, 16, 29 Conservare il contenitore ben chiuso ed in luogo ben ventilato. Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. Non gettare I residui nelle fognature
Cloruro di calcio	10043-52-4	Xi Irritante	36 Irritante per gli occhi	22, 24 Non respirare le polveri. Evitare il contatto con la cute

Sostanza	numero CAS	Simbolo di pericolo	Frasi di Rischio	Frasi di Sicurezza
Diciclopentadiene	77-73-6	F Xn N Facilmente infiammabile Nocivo Pericoloso per l'ambiente	11, 20/22, 36/37/38, 51/53 Facilmente infiammabile. Nocivo per inalazione ed ingestione. Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle. Tossico per gli organismi acquatici. Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico	36/37, 61 Usare indumenti protettivi e guanti adatti. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza
Diclorometano	75-09-2	Xn Nocivo	40 Possibilità di effetti cancerogeni - prove insufficienti	23, 24/25, 36/37 Non respirare i vapori (termini appropriati da precisare da parte del produttore). Evitare il contatto con occhi e con la cute. Usare indumenti protettivi e guanti adatti
Dietiletere	60-29-7	F+ Xn Altamente infiammabile. Nocivo	12, 19, 2,2 66, 67 Estremamente infiammabile. Può formare perossidi esplosivi. Nocivo per ingestione. Una esposizione ripetuta può causare aridità o screpolatura della pelle. I vapori possono provocare sonnolenza e vertigini	9, 16, 29, 33 Conservare il recipiente in luogo ben ventilato. Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. Non gettare i residui nelle fognature. Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche
Esano	110-54-3	F, Xn, N Facilmente infiammabile. Nocivo. Pericoloso per l'ambiente	11, 38, 48/20, 51/53, 62, 65, 67 Facilmente infiammabile. Irritante per la pelle. Nocivo: pericolo di gravi danni per la salute in caso di esposizione prolungata per inalazione. Tossico per gli organismi acquatici. Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico. Possibile rischio di ridotta fertilità. Nocivo: può danneggiare i polmoni se ingerito I vapori possono provocare sonnolenza e vertigini	9, 16, 29, 33, 36/37, 61, 62 Conservare il recipiente in luogo ben ventilato. Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. Non gettare I residui nelle fognature. Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche. Usare indumenti protettivi e guanti adatti. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza. Se ingerito, non indurre il vomito: consultare immediatamente un medico e mostrargli il recipiente o l'etichetta
Etanolo	64-17-5	F Facilmente infiammabile	11 Facilmente infiammabile	7, 16 Conservare il recipiente ben chiuso. Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare

Sostanza	numero CAS	Simbolo di pericolo	Frasi di Rischio	Frasi di Sicurezza
Etere di petrolio	101316-46-5	F, Xn, N Facilmente infiammabile. Nocivo. Pericoloso per l'ambiente	11, 38, 48/20, 51/53, 62, 65, 67 Facilmente infiammabile. Irritante per la pelle. Nocivo: pericolo di gravi danni per la salute in caso di esposizione prolungata per inalazione. Tossico per gli organismi acquatici. Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico. Possibile rischio di ridotta fertilità. Nocivo: può danneggiare i polmoni se ingerito I vapori possono provocare sonnolenza e vertigini	9, 16, 29, 33, 36/37, 61, 62 Conservare il recipiente in luogo ben ventilato. Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. Non gettare I residui nelle fognature. Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche. Usare indumenti protettivi e guanti adatti. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza. Se ingerito, non indurre il vomito: consultare immediatamente un medico e mostrargli il recipiente o l'etichetta
Etil acetato	141-78-6	F Xi Facilmente infiammabile. Irritante	11, 36, 66, 67 Facilmente infiammabile. Irritante per gli occhi. Una esposizione ripetuta può causare aridità o screpolatura della pelle. I vapori possono provocare sonnolenza e vertigini	16, 26, 33 Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche
Gel di silice	112926-00-8			22, 24/25 Non inalare le polveri. Evitare il contatto con occhi e con la cute
Idrossido di sodio	1310-73-2	C Corrosivo	35 Provoca gravi ustioni	26, 37/39, 45 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Indossare guanti e protezione per occhi/volto appropriati. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta)
Iodio	7553-56-2	Xn N Nocivo Pericoloso per l'ambiente	20/21, 50 Nocivo per inalazione e contatto con la pelle. Molto tossico per gli organismi acquatici	23, 25, 61 Non respirare i vapori (termini appropriati da precisare da parte del produttore). Evitare il contatto con gli occhi. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza
Iodoformio	75-47-8	Xn Nocivo	20/21/22, 36/37/38 Nocivo per inalazione, contatto con la pelle ed ingestione. Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle	26, 36/37 In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico. Usare indumenti protettivi e guanti adatti

Sostanza	numero CAS	Simbolo di pericolo	Frasi di Rischio	Frasi di Sicurezza
Naftalene	91-20-3	Xn N Nocivo. Pericoloso per l'ambiente	22, 50/53. Nocivo per ingestione. Molto tossico per gli organismi acquatici. Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico	36/37, 60, 61 Usare indumenti protettivi e guanti adatti. Questo materiale ed il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza
2-Naftolo	135-19-3	Xn N Nocivo. Pericoloso per l'ambiente	20/22, 50 Nocivo per inalazione ed ingestione. Molto tossico per gli organismi acquatici	24/25, 61 Evitare il contatto con occhi e con la cute. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza
Permanganato di potassio	7722-64-7	O Xn N Comburente Nocivo Pericoloso per l'ambiente	8, 22, 50/53. Il contatto con prodotti combustibili può provocare un incendio. Nocivo per ingestione. Molto tossico per gli organismi acquatici. Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico	60, 61 Questo materiale ed il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza
Tetracloruro di carbonio	56-23-5	T N Tossico. Pericoloso per l'ambiente	23/24/25, 40, 48/23, 52/53, 59 Tossico per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione. Possibilità di effetti cancerogeni - prove insufficienti. Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione. Nocivo per gli organismi acquatici. Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico. Pericoloso per lo strato di ozono	23, 36/37, 45, 59, 61 Non respirare i vapori (termini appropriati da precisare da parte del produttore). Usare indumenti protettivi e guanti adatti. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta). Per informazioni su recupero/riciclaggio consultare il produttore/fornitore. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza
Toluene	108-88-3	F Xn Facilmente infiammabile, Nocivo	11, 20 Facilmente infiammabile. Nocivo per inalazione	16, 25, 29, 33 Conservare lontano da fiamme e scintille - Non fumare. Evitare il contatto con gli occhi. Non gettare i residui nelle fognature. Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche

Sostanza	numero CAS	Simbolo di pericolo	Frasi di Rischio	Frasi di Sicurezza
Zinco(II) cloruro	7646-85-7	C N Corrosivo Pericoloso per l'ambiente	34, 50/53 Provoca ustioni. Molto tossico per gli organismi acquatici. Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico	7/8, 28, 45, 60, 61 Conservare il contenitore ben chiuso ed al riparo dall'umidità. In caso di contatto cutaneo, lavare immediatamente con abbondante acqua e sapone. In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente il medico (se possibile, mostrargli l'etichetta). Questo materiale ed il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi. Evitare il rilascio nell'ambiente. Fare riferimento ad istruzioni speciali/ schede di sicurezza

Le seguenti sostanze sono state omesse per mancanza di dati o per risaputa assenza di pericoli nel loro utilizzo

Sostanza	numero CAS	Simbolo di pericolo	Frasi di Rischio	Frasi di Sicurezza
Bicarbonato di sodio	144-55-8			
Cloruro di sodio	7647-14-5			
D-Glucosio	50-99-7			
D-Glucosio diacetone	582-52-5			
Propantrioltetradecanoato	555-45-3			
Solfato di sodio	7757-82-6			