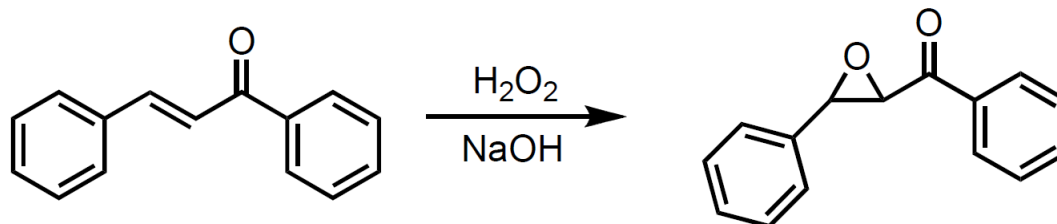
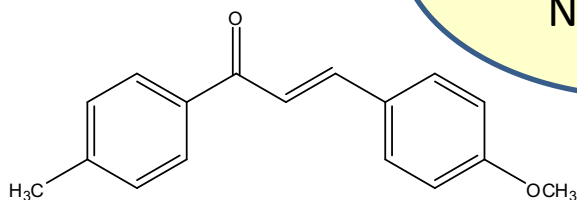


Esperienza 3: Ossidazione del calcone o del 4-metilcalcone

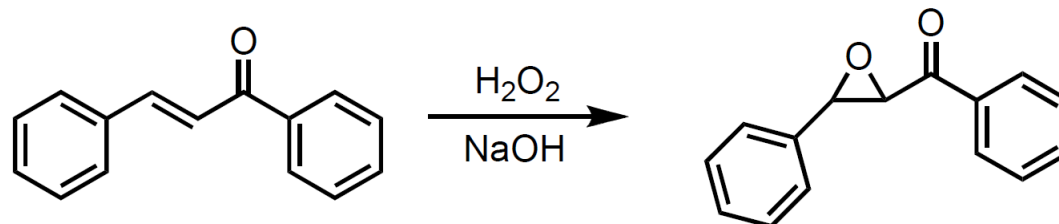


- Ketone α,β -insaturo

H_2O_2
Inexpensive
Environment friendly
Non toxic



Sperienza 3: Ossidazione del calcone

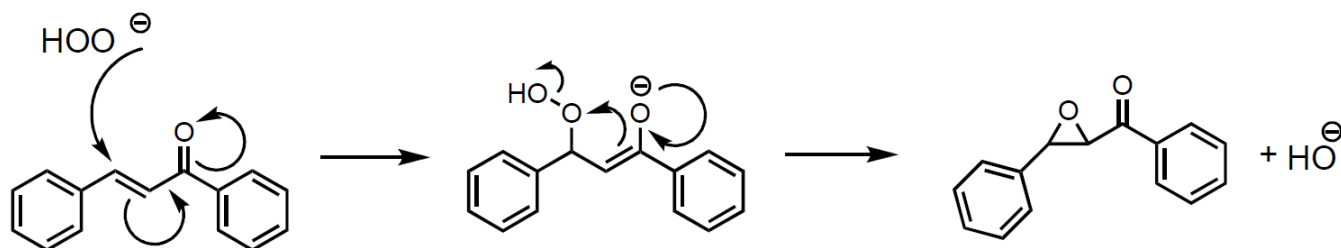
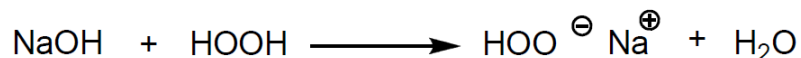


- Ketone α,β -insaturo
- Il doppio legame è elettro deficiente, non può attuare come nucleofilo, non è una adizione elettrofila !!
- Il perossido di idrogeno reagisce solo in presenza di base
- Olefine elettron-ricche non reagiscono



Sperienza 3: Ossidazione del calcone

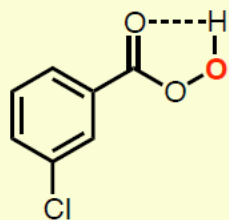
Meccanismo



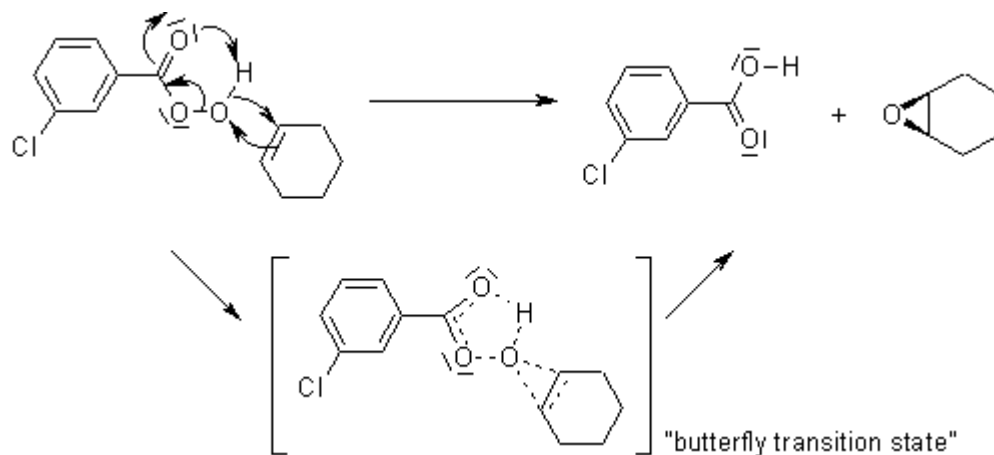
- Meccanismo in due stadi
- Primo stadio: formazione dell'anione idroperossido
- Attacco dell'anione alla posizione 1 con formazione di un enolato
- Attacco sul ossigeno perossidico ed eliminazione di HO^-

Sperienza 3: Ossidazione del calcene

Meccanismo epossidazione con peracidi



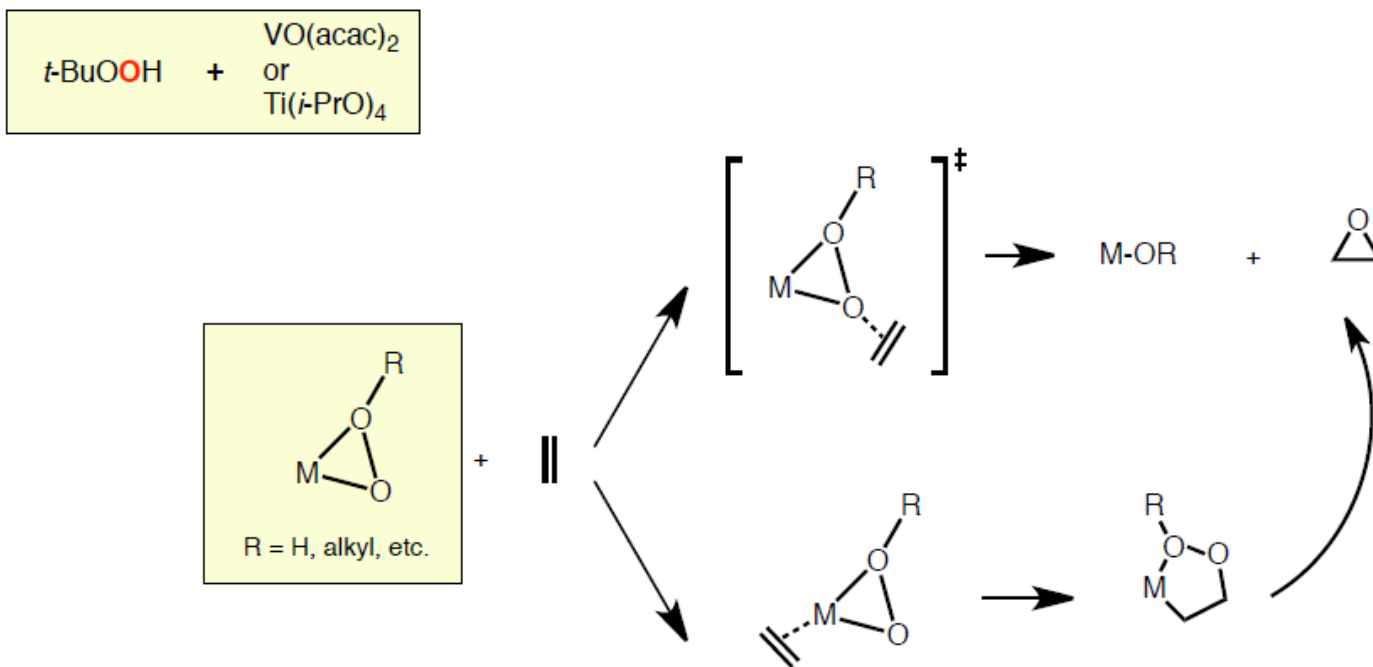
Electrophilic reagent



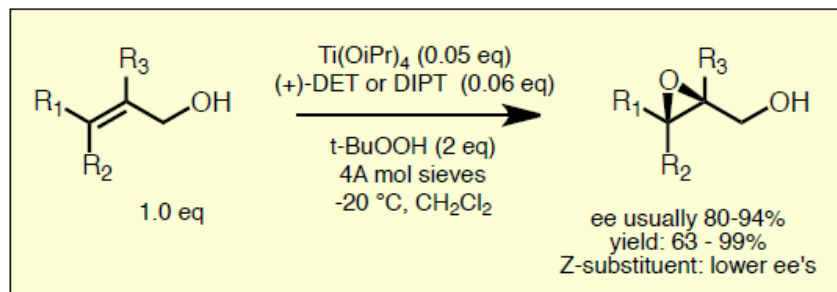
- Il doppio legame attacca come nucleofilo
- Funziona con olefine attivate

Metal-catalyzed epoxidations

Attivazione di perossidi con metalli di transizione



Sharpless epoxidation



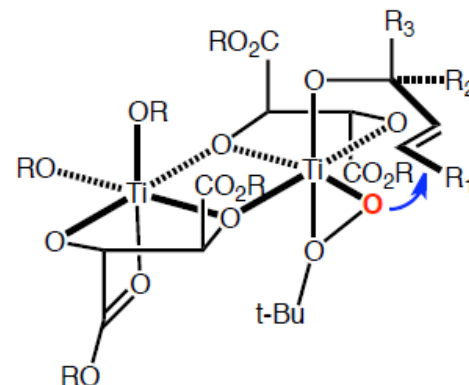
Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5765.

Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1922.

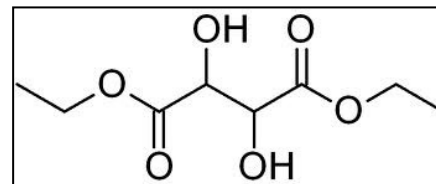
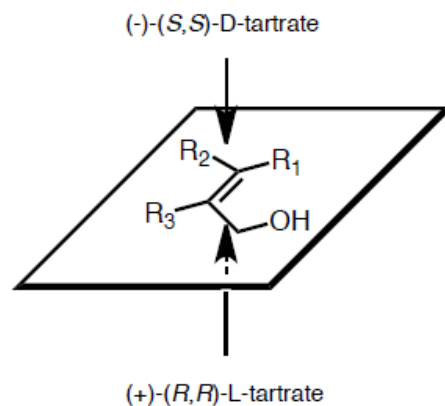
Johnson, R. A.; Sharpless, K. B. *Catalytic Asymmetric Synthesis*. Ojima Ed. p. 103.

Katsuki, T.; Martin, V. S. *Organic Reactions* **1996**, 48, 1-299

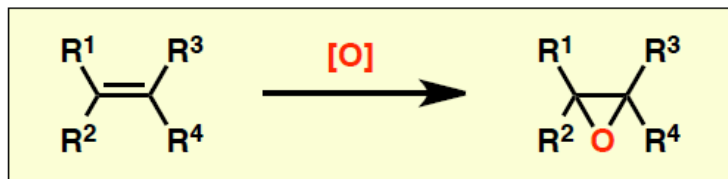
Proposed transition state model:



Mnemonic model:

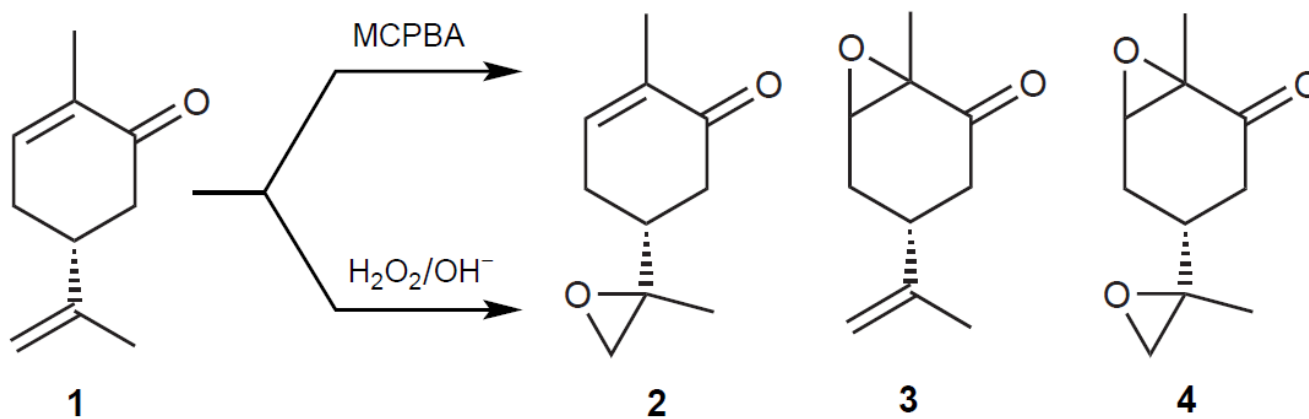


Esperienza 3: Ossidazione del calcone



❖ Electrophilic reagent - electron rich double bonds react faster.

❖ Nucleophilic reagent – conjugate carbonyl derivatives



Scheme I. Possible epoxidation products from (*R*)-(-)-carvone.

Esperienza 3: Ossidazione del calcone

Reagenti usati

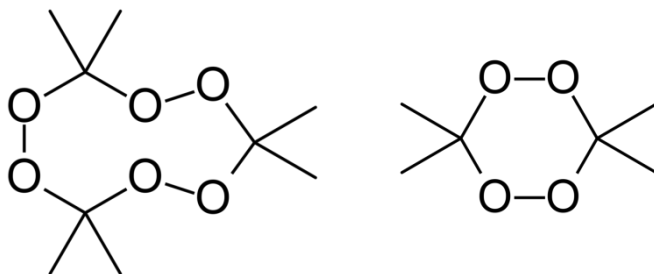
Trans- Calcione		Nocivo se ingerito o inalato, anche al contatto con la pelle. Provoca irritazioni nella pelle e occhi. Possibilità di effetti cancerogeni
Perossido di idrogeno		Provoca irritazione cutanea, grave irritazione oculare, può irritare le vie respiratorie. Nocivo per gli organismi acquatici
Idrossido di sodio		Corrosivo, causa bruciature. Tossico a contatto con la pelle, per ingestione e per inalazione.
Metanolo		Tossico a contatto con la pelle, per ingestione e per inalazione. Provoca danni al cuore e fegato, può provocare cecità. Altamente infiammabile. Provoca danni agli organi. Infiammabile
n-esano		Nocivo se ingerito o inalato, anche al contatto con la pelle. Nocivo per gli organismi acquatici. Infiammabile
Cloruro di metilene		Nocivo se ingerito o inalato, anche al contatto con la pelle. Provoca irritazioni nella pelle e occhi. Possibilità di effetti cancerogeni

Esperienza 3: Ossidazione del calcione

Reagenti usati

Perossido di idrogeno		Provoca irritazione cutanea, grave irritazione oculare, può irritare le vie respiratorie. Nocivo per gli organismi acquatici
-----------------------	---	--

- Non mescolare perossido di idrogeno e acetone in medio acido



Perossido di acetone

La molecola del trimero è molto instabile (come tutti i perossidi organici) ed esplode per urto, frizione o esposizione a fonti di calore. L'esplosione è piuttosto energica e può causare incidenti gravi, anche mortali.



Esperienza 3: Ossidazione del calcene

Reagenti usati

reagente	M.W.	P.E./P.F	d (g/ml)	gr usati	ml usati	moli
	208.26			1	-----	-----
H ₂ O ₂	34		1.1		1.5	-----
prodotto						
calcene epossido	224.26					

Esperienza 3: Ossidazione del calcione

Reagenti usati

Percentage of H ₂ O ₂ (weight-weight)	Density at 25 °C (g/ml)
100.00	1.4067
50.00	1.2000
10.00	1.0300
3.00	1.0000

Calculate the number of moles of hydrogen peroxide in 20.00 ml of 50% hydrogen peroxide solution if the hydrogen peroxide is

- a. (8 points) 50.00% w/w

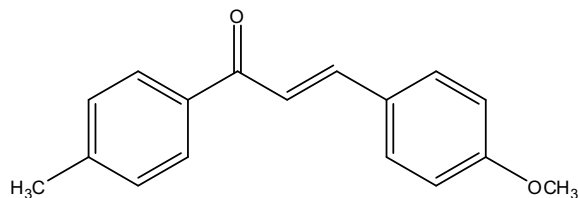
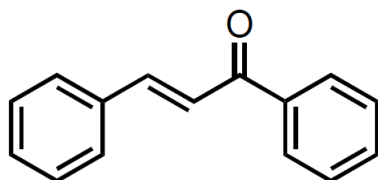
$$\text{wt. of solution} = (20.00 \text{ mL}) \left(\frac{1.2000 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \right) = 24.00 \text{ g}$$

$$\text{wt. of H}_2\text{O}_2 = 24.00 \text{ g} \times 50.00\% = 12.00 \text{ g}$$

$$\text{moles of H}_2\text{O}_2 = (12.00 \text{ g}) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{34.01 \text{ g}} \right) = 0.353 \text{ mol}$$

Esperienza 3: Ossidazione del calcione

Reagenti usati



Esperienza 3: Ossidazione del calcione

Tecniche usate

- ADDIZIONE LENTA A BASSA TEMPERATURA
- FILTRAZIONE SOTTO VUOTO
- ANIDRIFICAZIONE DEL SOLIDO
- RIMOZIONE DEL SOLVENTE ALL'EVAPORATORE ROTANTE

TECNICHE : Evaporatore rotante

Condensatore

Campione

Valvola di sfiato

Pallone di raccolta

Bagno termostatoato



Esperienza 3: Ossidazione del calcene

Tecniche usate

