

1. Fornitori, gestione degli ordini, smaltimento rifiuti; in un laboratorio di chimica universitario, come gestire e garantire l'attività didattica regolare?
2. L'organizzazione di un laboratorio didattico; contatti, interazioni, modalità operative e relazione con la struttura amministrativa.
3. Il pericolo di incendi in un laboratorio di chimica organica: modalità di prevenzione e di gestione dell'emergenza.

The bottom right corner of the page contains three handwritten signatures. The first is a large, bold signature in black ink. The second is a smaller signature in black ink. The third is a signature in blue ink.

Dato il seguente schema relativo alla sintesi di un estere dall'acido salicilico, descrivere lo schema operativo per la preparazione di una giornata di esperienze didattiche per 50 studenti in chimica del 1° anno di corso.

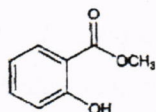
ap



 R.

## 9) ESTERIFICAZIONE DELL'ACIDO SALICILICO (ESSENZA DI GAULTERIA)

**6200. Methyl Salicylate.** 2-Hydroxybenzoic acid methyl ester; wintergreen oil; betula oil; sweet birch oil; teaberry oil.  $C_9H_8O_3$ ; mol wt 152.15. C 63.15%, H 5.30%, O 31.55%. Present in leaves of *Gaultheria procumbens* L., *Ericaceae*, in the bark of *Betula lenta* L., *Betulaceae*, but mostly prep'd by esterification of salicylic acid with methanol. The product of commerce is about 99% pure.



Colorless, yellowish or reddish, oily liq; odor and taste of gaultheria. mp  $-8.6^\circ$ , bp  $220-224^\circ$ ,  $d_{25}^{25}$  1.184, d of the natural ester is  $\sim 1.180$ ,  $n_D^{20}$  1.535-1.538. Flash pt, closed cup:  $210^\circ F$  ( $99^\circ C$ ). Slightly sol in water: one gram in abt 1500 ml; sol in chloroform, ether. Misc with alcohol, g cial acetic acid. LD<sub>50</sub> orally in rats: 887 mg/kg, P. M. J. ner et al., *Food Cosmet. Toxicol.* 2, 327 (1964).

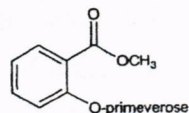
**Caution:** Ingestion of relatively small amounts may cause severe poisoning and death (average lethal dose: 10 ml children, 30 ml in adults). **Symptoms of poisoning:** nausea, vomiting, acidosis, pulmonary edema, pneumonia, convulsions, death, cf., *Clinical Toxicology of Commercial Products*, R. F. Gosselin et al., Eds. (Williams & Wilkins, Baltimore, 4th ed., 1976) Section III, pp 295-303.

USE: In perfumery; for flavoring candies, etc.

THERAP CAT: Counterirritant.

THERAP CAT (VET): Counterirritant.

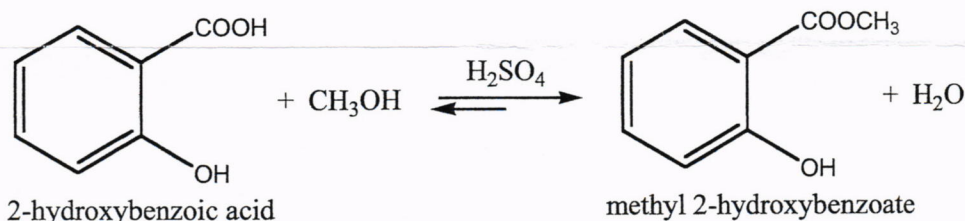
**4384. Gaultherin.** 2-[(6-O-β-D-Xylopyranosyl-β-D-glucopyranosyl)oxy]benzoic acid methyl ester; methyl salicylate-2-glucosylglycoside; methyl salicylate-2-primeveroside; monotropitin; monotropitoside.  $C_{19}H_{26}O_{12}$ ; mol wt 446.41. C 51.12%, H 5.87%, O 43.01%. In the wintergreen plant, *Gaultheria procumbens* L., in *Monotropa hypopitys* L., *Ericaceae* in *Betula lenta* L., *Betulaceae*, in *Spiraea ulmaria* L. and *S. filipendula* L., *Rosaceae*: Bridel, *Compt. Rend.* 177, 642 (1923); 179, 991 (1924); 180, 1421, 1864 (1925); Bridel, Grillon, *ibid.* 187, 609 (1928). Synthesis: Robertson, Waters, *J. Chem. Soc.* 1931, 1881. On hydrolysis with 3%  $H_2SO_4$  gaultherin forms 1 mol methyl salicylate, 1 mol D-glucose and 1 mol D-xylose. Enzymatic hydrolysis gives methyl salicylate and primeverose (glucoxylose).



Needles in star formation from 99% acetone. mp  $180^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$   $-58^\circ$  (c = 2). Sol in water and alcohol, slightly sol in ethyl acetate, acetone. Insol in ether.

**Gaultherioside**,  $C_{13}H_{18}O_{10}$ , ethyl primeveroside. mp  $185^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}$   $-58^\circ$ . Gaultherioside forms glucose, xylose, and EtOH on hydrolysis with 3%  $H_2SO_4$ .

**Note:** The older literature regards gaultherin as methylsalicylate-D-glucoside.



<i>Quantità:</i>	Acido Salicilico	4 g	(PM = 138.12)
	Metanolo	30 mL	
	$H_2SO_4$ conc.	2 mL	
<i>Solvente di estrazione :</i>	$CH_2Cl_2$	75 mL	

*Vetreria:* n° 1 Pallone da 100 mL, Refrigerante a bolle, n° 1 Valvola essiccante al  $CaCl_2$ , Imbuto Separatore con tappo.

In un pallone da 100 mL si mettono 4 g di acido salicilico e 30 ml di metanolo e la miscela viene agitata con movimento rotatorio per disciogliere l'acido salicilico. Aggiungere cautamente alla miscela 2 mL di acido solforico concentrato a piccole porzioni. Dopo ogni aggiunta agitare ruotando il pallone. Si può formare talvolta un precipitato che tuttavia si scioglierà durante il riscaldamento. Aggiungere gli

ebollitori al liquido e inserire il refrigerante a ricadere. Scaldare la miscela con un mantello riscaldante ad ebollizione moderata per 1 ora, agitando di tanto in tanto il pallone con movimento rotatorio. La miscela deve bollire appena appena. Durante il riscaldamento la soluzione si intorbida e alla sommità si separa uno strato.

Raffreddare la miscela a temperatura ambiente e versare il liquido in un beker capiente e basificare con una soluzione di bicarbonato di sodio al 5% controllando bene che il pH sia basico (eventualmente per raggiungere il pH basico aggiungere ulteriore Bicarbonato, anche in forma solida). Quindi la miscela viene versata nell'imbuto separatore ed estratta con 3 x 25 mL di cloruro di metilene unendo tutte le fasi organiche. La fase organica complessiva ottenuta viene di nuovo posta in nell'imbuto e lavata con 25 mL o più di acqua. La fase organica lavata con acqua viene quindi seccata su Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro per almeno ½ ora.

In un pallone tarato viene filtrata su filtro a pieghe la fase organica ed il solvente viene evaporato a secchezza al rotavapor, il cui bagno ad acqua NON deve essere caldo ma appena tiepido (35 °C). Si raccoglie così l'essenza di gaulteria come olio.

Determinare la resa in prodotto grezzo, registrare ed interpretare lo spettro IR. Di alcuni campione si registrerà anche lo spettro <sup>1</sup>H NMR.

