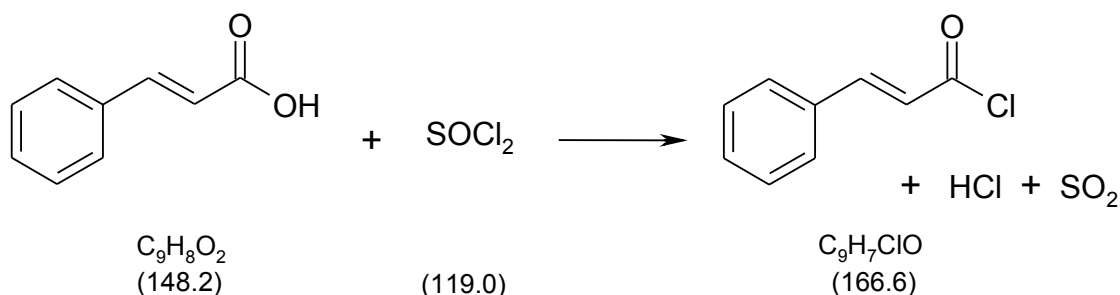


2013 Reacción de ácido cinámico con cloruro de tionilo para formar cloruro de cinamoilo



Clasificación

Tipos de reacción y clases de productos

reacción del grupo carbonilo en ácidos carboxílicos
ácido carboxílico, cloruro de ácido

Métodos o técnicas de trabajo

trabajo en ausencia de humedad, agitación con barra de agitación magnética, salida de gases, trabajo con frascos lavadores, destilación a vacío, calefacción con baño de aceite

Instrucciones (escala 100 mmol)

Equipo

Matraz de tres bocas de 100 mL, refrigerante de reflujo, borboteador, 2 frascos lavadores, aparato de destilación, agitador magnético con calefacción, barra de agitación magnética, pistola de aire caliente, bomba de vacío, baño de aceite

Productos

Ácido <i>trans</i> -cinámico (pf 135-136 °C)	14,8 g (100 mmol)
Cloruro de tionilo (recién destilado) (p eb 76 °C)	17,8 g (10,9 mL, 150 mmol)
Disolución acuosa de hidróxido sódico (20%)	100 mL

Reacción

El montaje de la reacción consta de un matraz de tres bocas de 100 mL equipado con barra de agitación agnética y refrigerante de reflujo. Para evacuar los gases desprendidos HCl y SO₂ se conecta el refrigerante de reflujo de forma consecutiva a un borboteador lleno de aceite de parafina, a un frasco lavador vacío de seguridad y a un frasco lavador conteniendo 100 mL de una disolución acuosa de hidróxido sódico (20%).

El matraz de reacción se llena con 17,8 g (10,9 mL, 150 mmol) de cloruro de tionilo recién destilado. Con agitación constante se añaden, en varias porciones, 14,8 g (100 mmol) de ácido *trans*-cinámico por medio de un embudo de sólidos. Las últimas porciones añadidas son

insolubles al principio, por lo que la agitación con el agitador magnético es temporalmente imposible. Las bocas restantes del matraz se cierran con tapones y, mientras se agita (todo lo posible), se calienta la mezcla de reacción lentamente al principio en un baño de aceite hasta que la temperatura del mismo sea 50 °C (¡fuerte formación de gases!), continuando después la agitación durante otras 2 horas con el baño a una temperatura de 80 °C.

Elaboración

Una vez enfriada la mezcla de reacción, se sustituye el refrigerante de reflujo por un puente de destilación y se elimina el exceso de cloruro de tionilo por destilación a vacío (unos 20 hPa). Para condensar el cloruro de tionilo se emplea una trampa entre el aparato y la bomba de vacío, enfriada con nitrógeno líquido. El residuo es un sólido amarillento.

Rendimiento bruto: 13,5 g (81,0 mmol, 81%); pf 30-33 °C

El cloruro de ácido bruto es suficientemente puro para la mayoría de sus usos, por lo que puede emplearse sin destilarlo posteriormente.

Para una mayor purificación se lleva a cabo una destilación fraccionada a 1 hPa. Se emplea una trampa enfriada con nitrógeno líquido entre el aparato y la bomba de vacío para condensar las últimas trazas de cloruro de tionilo. Para evitar la cristalización del producto en el refrigerante del puente de destilación, sólo se refrigera por aire y, si es necesario, se calienta brevemente el refrigerante con una pistola de aire caliente. El producto es un líquido incoloro, muy refractivo, que cristaliza al enfriar dando un sólido incoloro.

Rendimiento: 12,2 g (73,2 mmol, 73%); p eb 75-80 °C (0,1 hPa), pf 30-33 °C

Residuo de destilación: aproximadamente 1 g de un sólido marrón

Comentarios

En el experimento Número 2017 se usa este compuesto como producto de partida.

Debe calcularse el volumen de disolución de NaOH en el frasco lavador de forma que se absorban completamente los gases de HCl y SO₂ que se formen.

Manejo de residuos

Eliminación de residuos

Residuo	Eliminación
exceso de cloruro de tionilo	disolver en disolución acuosa diluida de NaOH, luego: residuos acuosos, alcalinos
disolución del frasco lavador	residuos acuosos, alcalinos
residuo de destilación	disolver en una pequeña cantidad de acetona, luego: disolventes orgánicos, conteniendo halógenos

Tiempo

Sin destilación unas 4 horas, destilación 1 hora

Pausa

Antes de la destilación del cloruro de tionilo

Grado de dificultad

Medio

Instrucciones (escala 10 mmol)**Equipo**

Matraz de dos bocas de 50 mL, refrigerante de reflujo, borboteador, 2 frascos lavadores, aparato de destilación, agitador magnético con calefacción, barra de agitación magnética, pistola de aire caliente, bomba de vacío, baño de aceite

Productos

Ácido <i>trans</i> -cinámico (pf 135-136 °C)	1,48 g (10,0 mmol)
Cloruro de tionilo (recién destilado) (p eb 76 °C)	1,8 g (1,1 mL, 15 mmol)
Disolución acuosa de hidróxido sódico (20%)	20 mL

Reacción

El montaje de la reacción consta de un matraz de dos bocas de 50 mL equipado con barra de agitación agnética y refrigerante de reflujo. Para evacuar los gases desprendidos HCl y SO₂ se conecta el refrigerante de reflujo de forma consecutiva a un borboteador lleno de aceite de parafina, a un frasco lavador vacío de seguridad y a un frasco lavador conteniendo 20 mL de una disolución acuosa de hidróxido sódico (20%).

El matraz de reacción se llena con 1,8 g (1,1 mL, 15 mmol) de cloruro de tionilo recién destilado. Con agitación constante se añaden, en varias porciones, 1,48 g (10 mmol) de ácido *trans*-cinámico por medio de un embudo de sólidos. Las últimas porciones añadidas son insolubles al principio, por lo que la agitación con el agitador magnético es temporalmente imposible. Las bocas restantes del matraz se cierran con tapones y, mientras se agita (todo lo posible), se calienta la mezcla de reacción lentamente al principio en un baño de aceite hasta que la temperatura del mismo sea 50 °C (¡fuerte formación de gases!), continuando después la agitación durante otras dos horas con el baño a una temperatura de 80 °C.

Elaboración

Una vez enfriada la mezcla de reacción, se sustituye el refrigerante de reflujo por un puente de destilación y se elimina el exceso de cloruro de tionilo por destilación a vacío (unos 20 hPa). Para condensar el cloruro de tionilo se emplea una trampa entre el aparato y la bomba de vacío, enfriada con nitrógeno líquido. El residuo es un sólido amarillento.

Rendimiento bruto: 1,40 g (8,40 mmol, 84%); pf 30-33 °C

El cloruro de ácido bruto es suficientemente puro para la mayoría de sus usos, por lo que puede emplearse sin destilarlo posteriormente. Teniendo en cuenta el aparato usado, la destilación a pequeña escala supone pérdida de producto.

Para una mayor purificación se lleva a cabo una destilación fraccionada a 1 hPa. Se emplea una trampa enfriada con nitrógeno líquido entre el aparato y la bomba de vacío para condensar las últimas trazas de cloruro de tionilo. Para evitar la cristalización del producto en el refrigerante del puente de destilación, sólo se refrigera por aire y, si es necesario, se calienta

brevemente el refrigerante con una pistola de aire caliente. El producto es un líquido incoloro, muy refractivo, que cristaliza al enfriar dando un sólido incoloro.

Rendimiento: 950 mg (5,7 mmol, 57%); Sdp 75-80 °C (0,1 hPa), pf 30-33 °C

Resíduo de destilación: pequeña cantidad de un sólido marrón

Comentarios

En el experimento Número 2017 se usa este compuesto como producto de partida.

Debe calcularse el volumen de disolución de NaOH en el frasco lavador de forma que se absorban completamente los gases de HCl y SO₂ que se formen.

Manejo de residuos

Eliminación de residuos

Resíduo	Eliminación
exceso de cloruro de tionilo	disolver en disolución acuosa diluida de NaOH, luego: residuos acuosos, alcalinos
disolución del frasco lavador	residuos acuosos, alcalinos
resíduo de destilación	disolver en una pequeña cantidad de acetona, luego: disolventes orgánicos, conteniendo halógenos

Tiempo

Sin destilación unas 3,5 horas, destilación 30 minutos

Pausa

Antes de la destilación del cloruro de tionilo

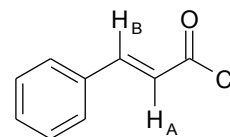
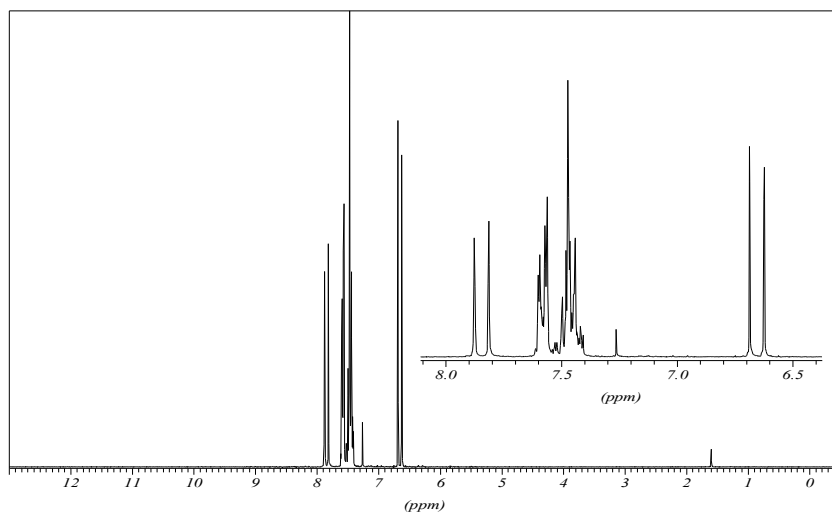
Grado de dificultad

Medio

Analíticas

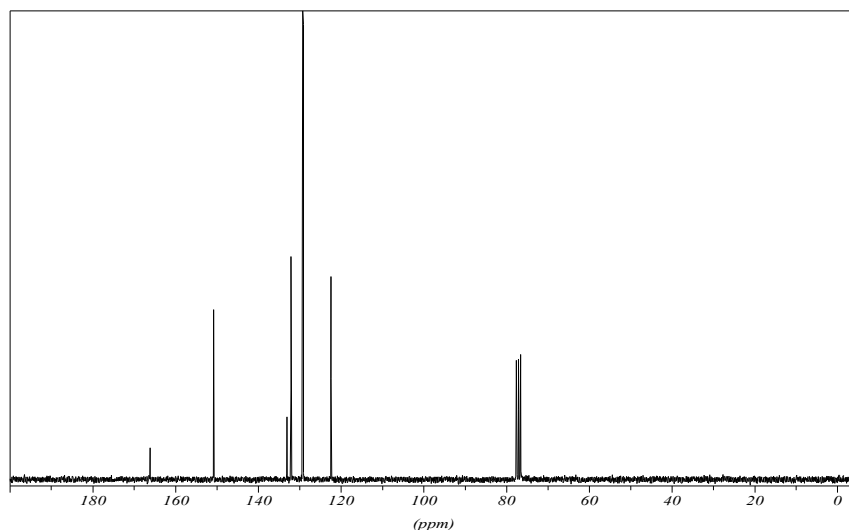
Control de la reacción

El cese en la formación de gases puede considerarse como una primera aproximación del final de la reacción.

Espectro ^1H NMR del producto puro (250 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)	Número de H	Asignación
6,64	d	$J_{AB} = 15.5$	1	H_A
7,39 – 7,61	m		5	CH areno
7,85	d	$J_{AB} = 15.5$	1	H_B

El espectro ^1H NMR del cloruro de ácido sin destilar es idéntico al del producto puro.

Espectro ^{13}C NMR del producto puro (250 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Asignación
122,38	– CH = CH – COCl
129,13	CH aromático
129,28	CH aromático
132,07	CH aromático
133,06	C_{cuat} aromático
150,75	– CH = CH – COCl
166,16	– COCl
76,5-77,5	disolvente