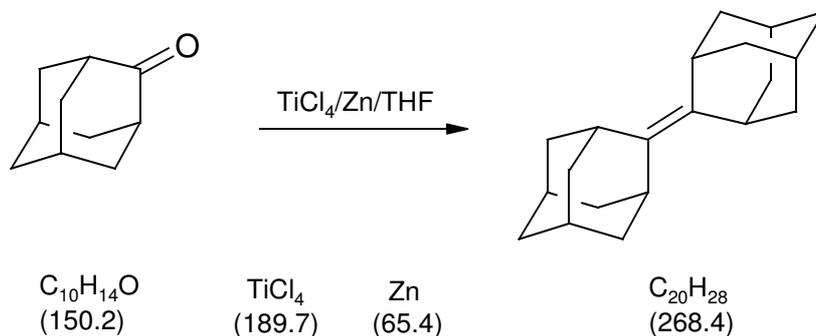


3012 Síntesis de adamantiliden adamantano a partir de adamantanona



Literatura

D. Lenoir, *Synthesis*, **1989**, 883-896

Clasificación

Tipos de reacción y clases de productos

reacción de McMurry, acoplamiento reductor, síntesis de alquenos
 cetona, alqueno

Métodos o técnicas de trabajo

trabajo con gas protector, adición gota a gota con pipeta provista de dosificador, adición gota a gota con embudo de adición, agitación con barra de agitación magnética, calefacción a reflujo, extracción, filtración, avaporación con rotavapor, recristalización, uso de baño refrigerante de hielo, calefacción con baño de aceite

Instrucciones (escala 100 mmol)

Equipo

matraz de tres bocas de 1000 mL, agitador magnético con calefacción, barra de agitación magnética, termómetro para el interior del matraz, embudo Büchner, matraz Kitasato, borboteador, pipeta con dosificador, entrada de gas protector, embudo de adición con presión compensada, embudo de separación, rotavapor, baño de hielo, baño de aceite

Productos

2-adamantanona (pf 250-255 °C)	15,0 g (100 mmol)
cloruro de titanio(IV), TiCl_4 (p eb 136 °C)	20,3 g (11,8 mL, 100 mmol)
zinc en polvo	14,3 g (218 mmol)
tetrahidrofurano (p eb 66 °C) (abs. seco)	430 mL
carbonato potásico	unos 21 g
ciclohexano (p eb 81 °C)	250 mL
etanol	
sulfato sódico para secar	unos 5 g

Reacción

La reacción debe llevarse a cabo en atmósfera inerte (argon o nitrógeno). La adición de TiCl_4 es delicada y debe llevarse a cabo en presencia de un supervisor experimentado.

La reacción se lleva a cabo en un matraz de tres bocas de 1000 mL conectado a un refrigerante de reflujo y equipado con una barra de agitación magnética y una conexión a vacío y al suministro de gas protector. Se calienta el matraz a vacío, y se pasa corriente de nitrógeno. Una vez frío, se añaden 280 mL de tetrahidrofurano seco al matraz, y se enfría en baño de hielo hasta alcanzar una temperatura cercana a 0 °C. Bajo atmósfera inerte y con agitación se añaden 11,8 mL (20,3 g, 100 mmol) de TiCl_4 con una pipeta a una temperatura entre 0 y 5 °C (esto supone añadir aproximadamente 1 gota de TiCl_4 cada 5 segundos). A esta mezcla amarilla se le añaden 14,3 g (218 mmol) de zinc en polvo en pequeñas porciones y con agitación. Durante la adición del zinc se observa la aparición de un precipitado negro. Transcurridos 5 minutos desde la última adición de zinc se añade gota a gota con un embudo de adición una disolución de 15,0 g (100 mmol) de 2-adamantanona en 150 mL de tetrahidrofurano seco, manteniendo la agitación. Se calienta a reflujo la mezcla durante 20 horas.

Elaboración

Una vez enfriada la mezcla de reacción a temperatura ambiente se añaden 215 mL de una disolución acuosa de K_2CO_3 al 10%. Se extrae la mezcla 5 veces con 50 mL de ciclohexano cada una. Los extractos orgánicos combinados se lavan dos veces con 50 mL de agua cada una, secando después la disolución sobre sulfato sódico. Después de filtrar el sulfato sódico se evapora la disolución, obteniéndose 12,3 g del producto bruto.

El producto bruto se purifica por recristalización de etanol con una pequeña cantidad de ciclohexano.

Rendimiento: 11,4 g (42,5 mmol, 85%); compuesto blanco sólido, pf 189-190°C

Comentarios

Llevando a cabo la reacción a escala 1 mmol se observa la formación de 2-hidroxiadamantano como producto principal.

La sustitución del THF por *tert*-butil metil eter no proporciona ningún producto de reacción.

Manejo de residuos

Resíduo	Eliminación
mezcla de disolventes evaporados	disolventes orgánicos, libres de halógenos
fase acuosa después de la extracción	mezclas de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
sulfato sódico	resíduos sólidos, libres de mercurio

Tiempo

Unas 3 horas, sin el tiempo de reflujo

Pausa

Después de la adición de la disolución de K_2CO_3 y después de la extracción

Grado de dificultad

Difícil

Instrucciones (escala 10 mmol)**Equipo**

matraz de tres bocas de 100 mL, agitador magnético con calefacción, barra de agitación magnética, termómetro para el interior del matraz, embudo Büchner, matraz Kitasato, borboteador, pipeta con dosificador (micropipeta), entrada de gas protector, embudo de adición con presión compensada, embudo de separación, rotavapor, baño de hielo, baño de aceite

Productos

2-adamantanona (pf 250-255 °C)	1,5 g (10,0 mmol)
cloruro de titanio(IV), TiCl ₄ (p eb 136 °C)	2,03 g (1,18 mL, 10,0 mmol)
zinc en polvo	1,43 g (21,8 mmol)
tetrahidrofurano (p eb 66 °C) (abs. seco)	40 mL
carbonato potásico	unos 2 g
ciclohexano (p eb 81 °C)	unos 50 mL
etanol	
sulfato sódico para secar	aproximadamente 1 g

Reacción

La reacción debe llevarse a cabo en atmósfera inerte (argon o nitrógeno). La adición de TiCl₄ es delicada y debe llevarse a cabo en presencia de un supervisor experimentado.

La reacción se lleva a cabo en un matraz de tres bocas de 100 mL conectado a un refrigerante de reflujo y equipado con una barra de agitación magnética y una conexión a vacío y al suministro de gas protector. Se calienta el matraz a vacío, y se pasa corriente de nitrógeno. Una vez frío, se añaden 30 mL de tetrahidrofurano seco al matraz, y se enfría en baño de hielo hasta alcanzar una temperatura cercana a 0 °C. Bajo atmósfera inerte y con agitación se añaden 1,18 mL (2,03 g, 10,0 mmol) de TiCl₄ con una pipeta a una temperatura entre 0 y 5 °C (esto supone añadir aproximadamente 1 gota de TiCl₄ cada 5 segundos). A esta mezcla amarilla se le añaden 1,43 g (21,8 mmol) de zinc en polvo en pequeñas porciones y con agitación. Durante la adición del zinc se observa la aparición de un precipitado negro. Transcurridos 5 minutos desde la última adición de zinc se añade gota a gota con un embudo de adición una disolución de 1,50 g (10,0 mmol) de 2-adamantanona en 20 mL de tetrahidrofurano seco, manteniendo la agitación. Se calienta a reflujo la mezcla durante 20 horas.

Elaboración

Una vez enfriada la mezcla de reacción a temperatura ambiente se añaden 22 mL de una disolución acuosa de K₂CO₃ al 10%. Se extrae la mezcla 5 veces con 10 mL de ciclohexano cada una. Los extractos orgánicos combinados se lavan dos veces con 5 mL de agua cada una, secando después la disolución sobre sulfato sódico. Después de filtrar el sulfato sódico se evapora la disolución, obteniéndose 1,23 g del producto bruto.

El producto bruto se purifica por recristalización de etanol con una pequeña cantidad de ciclohexano.

Rendimiento: 1,10 g (4,10 mmol, 82%); sólido blanco, pf 189-190°C

Comentarios

Llevando a cabo la reacción a escala 1 mmol se forma únicamente 2-hidroxiadamantano.

La sustitución del THF por *tert*-butil metil eter no es posible.

Manejo de residuos

Resíduo	Eliminación
mezcla de disolventes evaporados	disolventes orgánicos, libres de halógenos
fase acuosa después de la extracción	mezclas de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
sulfato sódico	resíduos sólidos, libres de mercurio

Tiempo

Unas 3 horas, sin el tiempo de reflujo

Pausa

Después de la adición de la disolución de K₂CO₃ y después de la extracción

Grado de dificultad

Difícil

Analíticas

GC

Preparación de muestras:

Se diluye una muestra del producto en 1 mL de *tert*-butil metil eter, se inyecta 1 µL.

Condiciones de GC:

columna: Macherey y Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, 25 m, ID 0,32 mm, DF 0,25 µm

inyección: Gerstel KAS, inyector 250 °C;

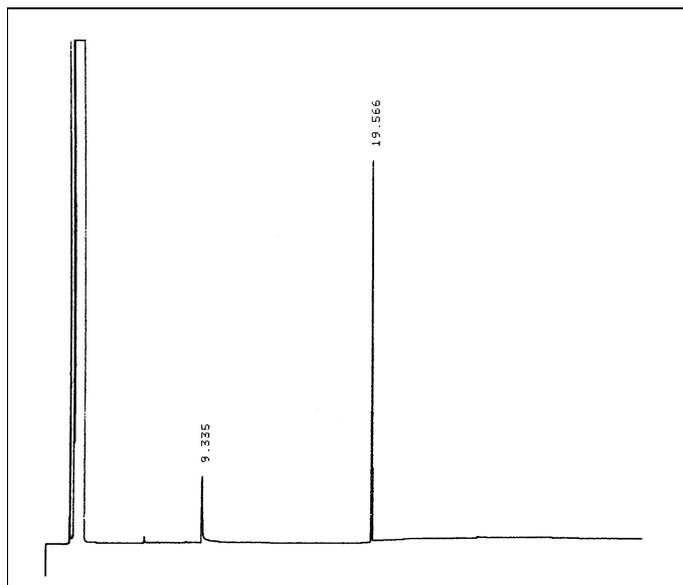
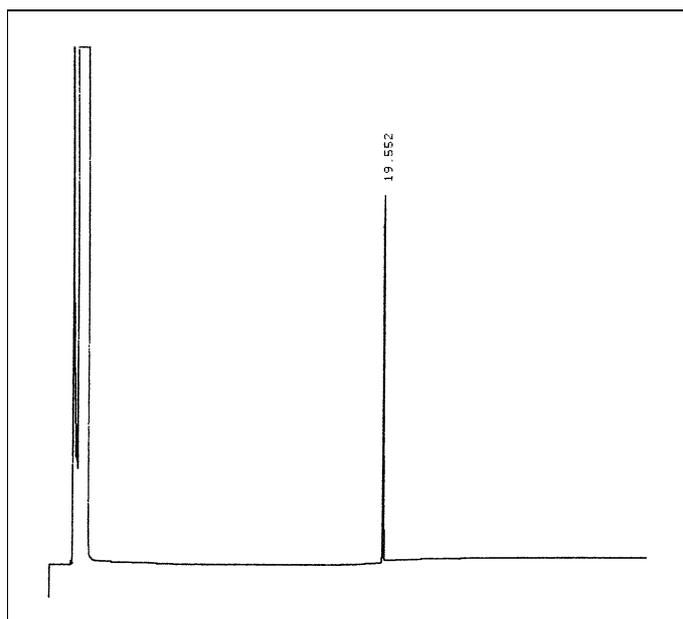
inyección partida: 1:20, volumen inyectado 1 µL

gas portador: nitrógeno, presión precolumna 62 kPa, velocidad de flujo 1,04 mL/min

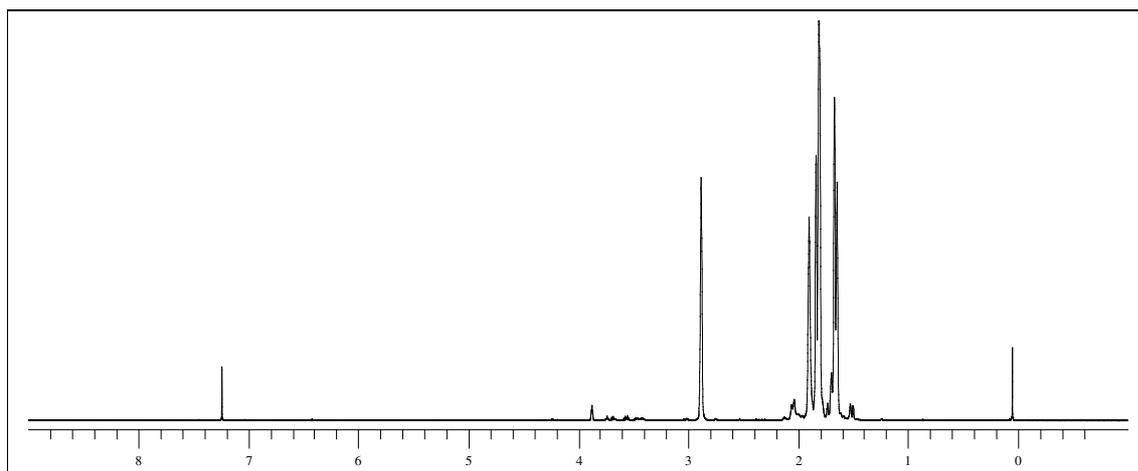
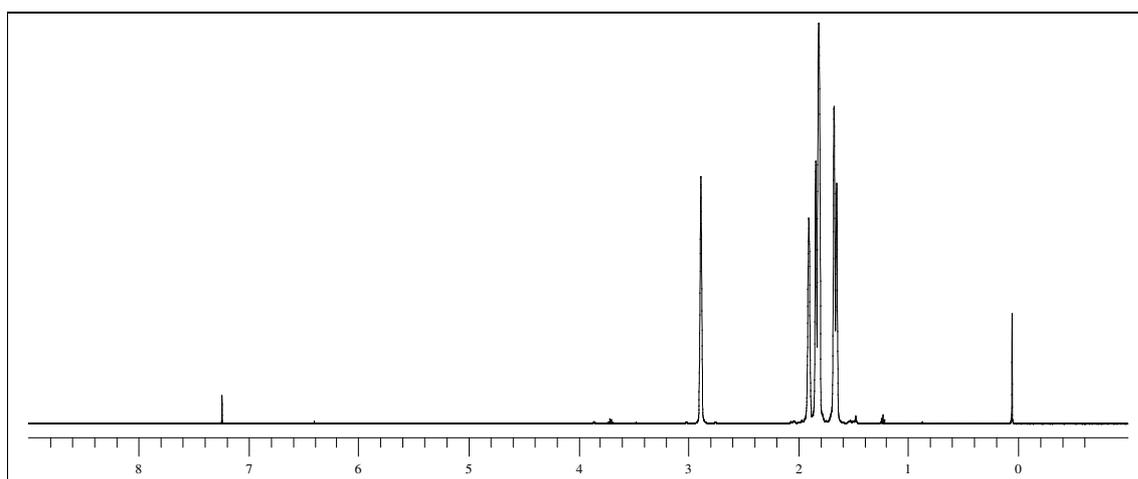
horno: 100 °C (1 min), 10 °C/min (250 °C) (30 min)

detector: FID, 275 °C

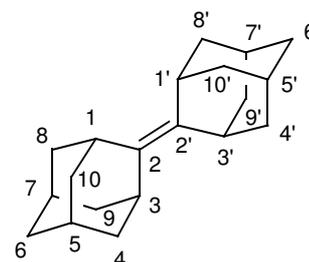
El porcentaje de concentración se calculó a partir del área de los picos.

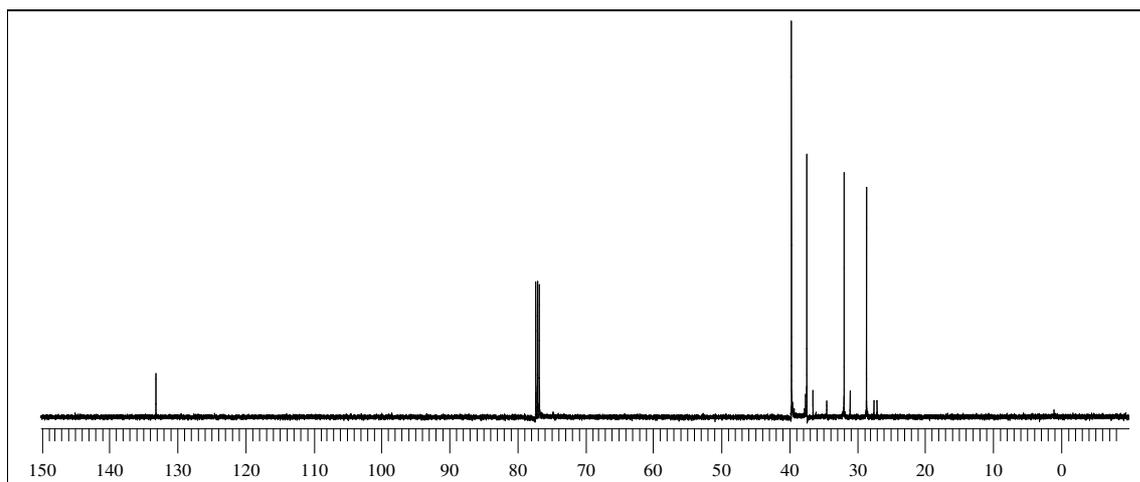
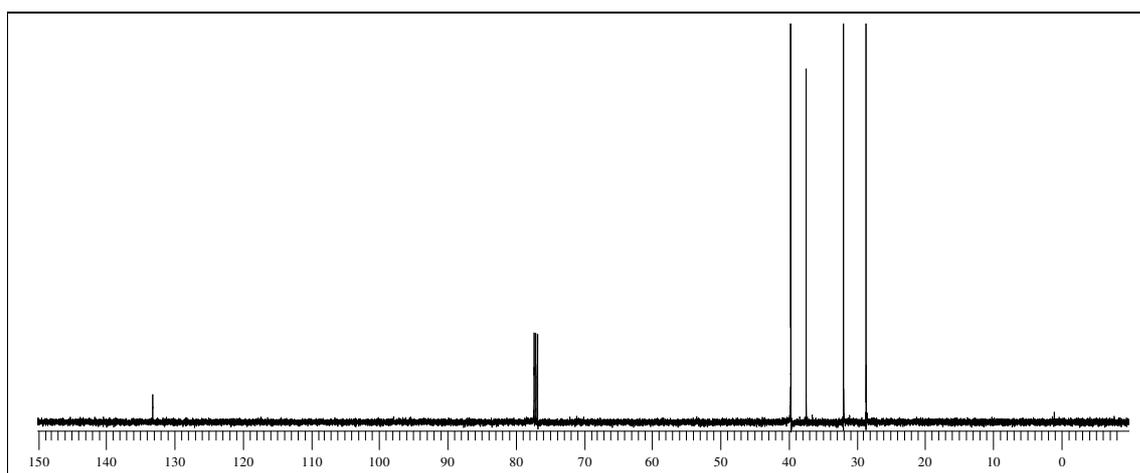
GC del producto bruto**GC del producto puro**

Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %	
		Producto bruto	Producto puro
19,5	producto (adamantiliden adamantane)	83,2	100
9,3	subproducto (2-hidroxiadamantano, determinado por GC/MS)	16,9	

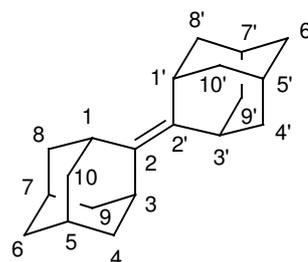
Espectro ^1H NMR del producto bruto (500 MHz, CDCl_3)**Espectro ^1H NMR del producto puro (500 MHz, CDCl_3)**

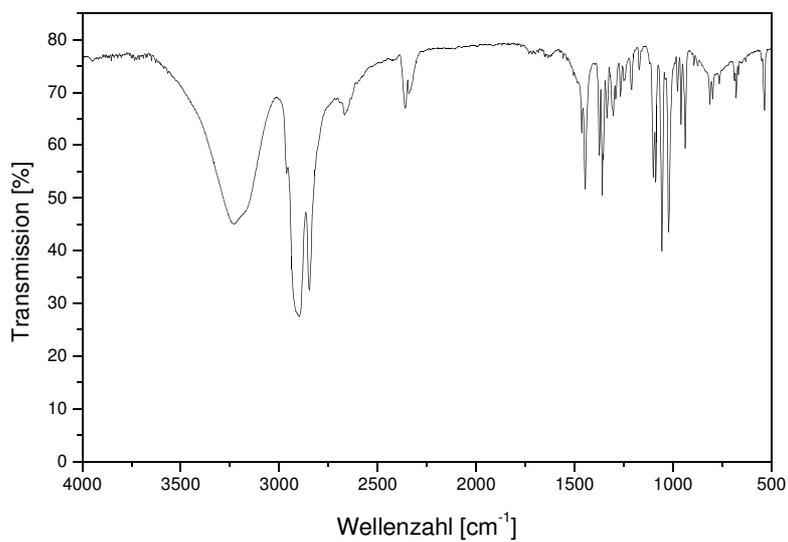
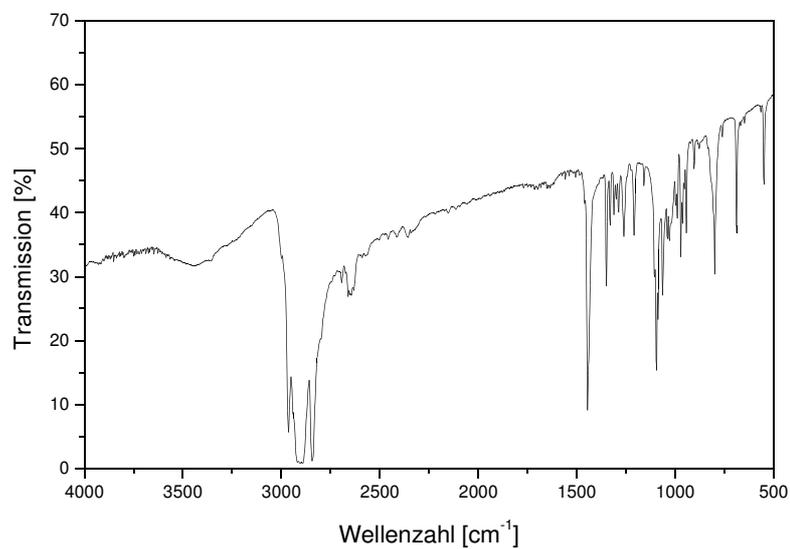
δ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
1,63 – 1,69	m	8	CH_2
1,79 – 1,86	m	12	CH_2
1,90	m	4	5-H, 5'-H, 7-H, 7'-H
2,88	m	4	1-H, 1'-H, 3-H, 3'-H



Espectro ^{13}C NMR del producto bruto (125 MHz, CDCl_3)**Espectro ^{13}C NMR del producto puro (125 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Asignación
28,6	C-5, C-5', C-7, C-7'
31,9	C-1, C-1', C-3, C-3'
37,3	C-6, C-6'
39,6	C-4, C-4', C-8, C-8', C-9, C-9', C-10, C-10'
133,1	C-2, C-2'



Espectro IR del producto bruto (KBr)**Espectro IR del producto puro (KBr)**

(cm ⁻¹)	Asignación
2966, 2916, 2848	tensión C-H, alcano