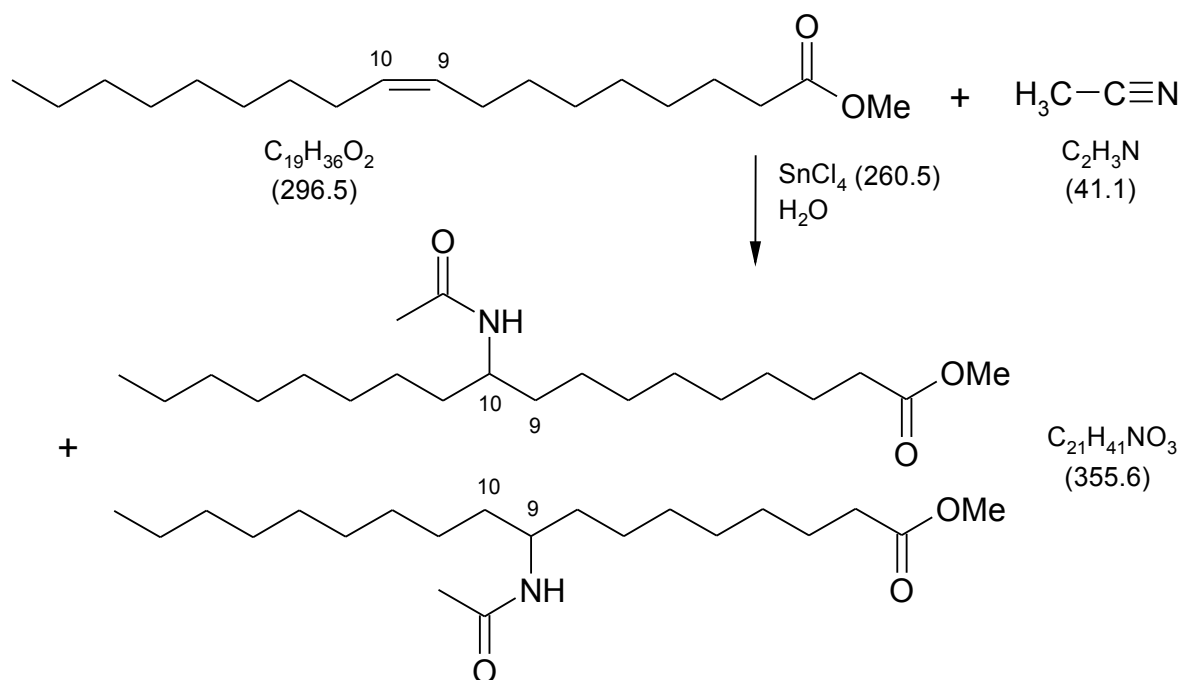


## 4019 Síntesis de acetamidoestearato de metilo a partir de oleato de metilo



### Clasificación

#### Tipos de reacción y clases de productos

adición a alquenos, reacción de Ritter  
 ester de ácido carboxílico, fuentes renovables

#### Métodos o técnicas de trabajo

agitación con barra de agitación magnética, adición gota a gota con un embudo de adición, calefacción a reflujo, agitación, recristalización, filtración, evaporación con rotavapor, uso de baño refrigerante, calefacción con baño de aceite

### Instrucciones (escala 10 mmol)

#### Equipo

matraz de dos bocas de 100 mL, embudo de adición con presión compensada, termómetro interno, agitación magnética con calefacción, barra de agitación magnética, refrigerante de reflujo, embudo de separación, rotavapor, baño refrigerante de hielo y cloruro sódico, baño de aceite,

#### Productos

oleato de metilo (pureza 84%) (p eb 218 °C)	3,0 g (8,4 mmol de ester puro)
acetonitrilo (p eb 82 °C)	0,66 g (16 mmol)
cloruro de estaño(IV) (p eb 114 °C)	3,1 g (12 mmol)

agua	180 mg (10 mmol)
<i>tert</i> -butil metil eter (p eb 55 °C)	150 mL
hidrógeno carbonato sódico	unos 4 g (para 40 mL de disolución acuosa saturada)
sulfato sódico para secar	
metanol/agua (5:2) para recristalización	

### Reacción

Se introducen 3,0 g (8,4 mmol) de adipato de metilo (pureza 84%) y 0,66 g (16 mmol) de acetonitrilo en un matraz de dos bocas de 100 mL equipado con barra de agitación magnética, embudo de adición y termómetro interno. El matraz de reacción se enfría a -18°C de temperatura interna en una mezcla de hielo y cloruro sódico. Con un embudo de adición se añaden gota a gota 3,1 g (12 mmol) de tetracloruro de estaño durante 5 minutos con agitación. Durante la adición, la temperatura interna sube de -18 a +30 °C. A continuación se añaden gota a gota 180 mg (10 mmol) de agua. Se quitan el termómetro interno y el embudo de adición y se conecta un refrigerante de reflujo, calentándose la mezcla con agitación durante 4 horas a 70 °C.

### Elaboración

Una vez enfriada la reacción se transfiere a un embudo de separación con 150 mL de *tert*-butil metil eter y se agita con 40 mL de agua. A continuación la fase orgánica separada se agita con 40 mL de disolución saturada de hidrógeno carbonato de sodio, se lava cuatro veces con 40 mL de agua cada una y se seca con sulfato sódico. Después de filtrar el desecante y evaporar el disolvente en el rotavapor, se obtiene el producto bruto como un residuo sólido blanco parduzco. Rendimiento bruto: 3,25 g

El producto bruto se recristaliza de metanol/agua (5 : 2).

Rendimiento: 2,50 g (7,03 mmol, 84%); sólido blanco, pf 74 – 75 °C

### Comentarios

Se emplea un exceso de acetonitrilo y tetracloruro de estaño. Si se emplean cantidades estequiométricas, la reacción necesita 12 horas para completarse.

Los estudios de espectrometría de masas indican que el producto aislado es una mezcla de regioisómeros. Además de 9- y 10-acetamido estearato de metilo también se forman en pequeña cantidad productos sustituidos en las posiciones 7-, 8-, 11- y 12-.

### Manejo de residuos

#### Reciclado

El *tert*-butil metil eter se recoge y se redestila.

#### Eliminación de residuos

Residuo	Eliminación
fases acuosas (también contienen acetonitrilo)	mezclas de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
aguas madres de metanol aguar	mezclas de disoluciones acuosas, libres de halógenos

sodium sulfate	residuos sólidos, libres de mercurio
----------------	--------------------------------------

**Tiempo**

5 horas para la reacción  
unas 4 horas para la elaboración

**Pausa**

Después de disolver la mezcla de reacción en *tert*-butil metil eter y adicionar agua

**Grado de dificultad**

Medio

**Instrucciones (escala 84 mmol)****Equipo**

matraz de dos o tres bocas de 250 mL, embudo de adición con presión compensada, termómetro interno, agitación magnética con calefacción, barra de agitación magnética, refrigerante de reflujo, embudo de separación, rotavapor, baño refrigerante de hielo y cloruro sódico, baño de aceite,

**Productos**

oleato de metilo (pureza 84%) (p eb 218 °C)	30,0 g (84,0 mmol de ester puro)
acetonitrilo (p eb 82 °C)	6,58 g (160 mmol)
cloruro de estaño(IV) (p eb 114 °C)	31,0 g (120 mmol)
agua	1,80 g (100 mmol)
<i>tert</i> -butil metil eter (p eb 55 °C)	600 mL
hidrógeno carbonato sódico	unos 4 g (para 40 mL de disolución acuosa saturada)
sulfato sódico para secar	
metanol/agua (5:2) para recristalización	

**Reacción**

Se introducen 30,0 g (84,0 mmol) de adipato de metilo (pureza 84%) y 6,58 g (160 mmol) de acetonitrilo en un matraz de dos bocas de 250 mL equipado con barra de agitación magnética, embudo de adición y termómetro interno. El matraz de reacción se enfría a -18°C de temperatura interna en una mezcla de hielo y cloruro sódico. Con un embudo de adición se añaden gota a gota 31,0 g (120 mmol) de tetracloruro de estaño durante 5 minutos con agitación. Durante la adición, la temperatura interna sube de -18 a +30 °C. A continuación se añaden gota a gota 1,80 g (100 mmol) de agua. Se quitan el termómetro interno y el embudo de adición y se conecta un refrigerante de reflujo, calentándose la mezcla con agitación durante 4 horas a 70 °C.

**Elaboración**

Una vez enfriada la reacción se transfiere a un embudo de separación con 600 mL de *tert*-butil metil eter y se agita con 100 mL de agua. A continuación la fase orgánica separada se agita

con 100 mL de disolución saturada de hidrógeno carbonato de sodio, se lava cuatro veces con 100 mL de agua cada una y se seca con sulfato sódico. Después de filtrar el desecante y evaporar el disolvente en el rotavapor, se obtiene el producto bruto como un residuo sólido blanco parduzco. Rendimiento bruto: 32,8 g

El producto bruto se recrystaliza de metanol/agua (5 : 2).

Rendimiento: 27,8 g (78,2 mmol, 93%); sólido blanco, pf 74 – 75 °C

### Comentarios

Se emplea un exceso de acetonitrilo y tetracloruro de estaño. Si se emplean cantidades estequiométricas, la reacción necesita 12 horas para completarse.

Los estudios de espectrometría de masas indican que el producto aislado es una mezcla de regioisómeros. Además de 9- y 10-acetamido estearato de metilo también se forman en pequeña cantidad productos sustituidos en las posiciones 7-, 8-, 11- y 12-.

### Manejo de residuos

#### Reciclado

El *tert*-butil metil eter se recoge y se redestila.

#### Eliminación de residuos

Residuo	Eliminación
fases acuosas (también contienen acetonitrilo)	mezclas de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
aguas madres de metanol aguar	mezclas de disoluciones acuosas, libres de halógenos
sodium sulfate	residuos sólidos, libres de mercurio

#### Tiempo

5 horas para la reacción

unas 4 horas para la elaboración

#### Pausa

Después de disolver la mezcla de reacción en *tert*-butil metil eter y adicionar agua

#### Grado de dificultad

Medio

### Analíticas

#### Monitorización de la reacción con TLC

Preparación de la muestra:

Usando una pipeta Pasteur, se coge una gota de la mezcla de reacción y se diluye con 0,5 mL de dietileter.

Condiciones de TLC:

adsorbente: placas de aluminio para TLC (gel de sílice 60)

eluyente: éter de petróleo / acetato de etilo / methanol (14 : 6 : 0,5)

agente revelador: Se moja la placa de aluminio para TLC aluminium en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N y después se seca con una pistola de aire caliente.

**GC**

Preparación de muestras:

Se disuelven 10 mg de producto bruto o puro en 10 mL de diclorometano.

Condiciones de GC:

columna: DB-1, 28 m, diametro interno 0,32 mm, capa 0,25  $\mu$ m

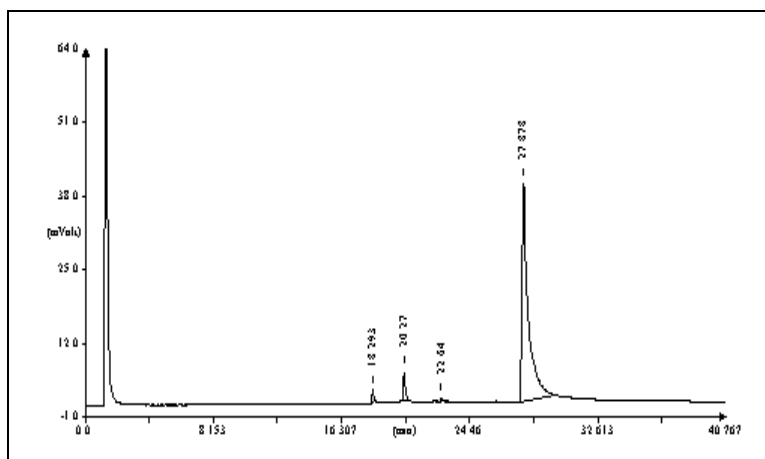
inyección: inyección en columna; volumen inyectado 0,2  $\mu$ L

gas portador: hidrógeno (40 cm/sec)

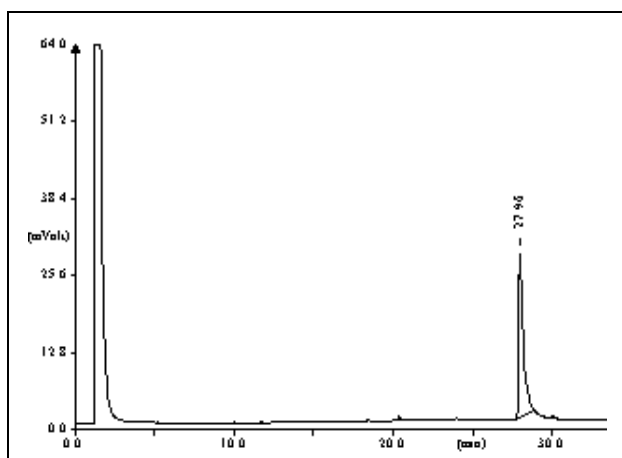
horno: 90 °C (5 min), 10 °C/min hasta 240 °C (35 min)

detector: FID, 270 °C

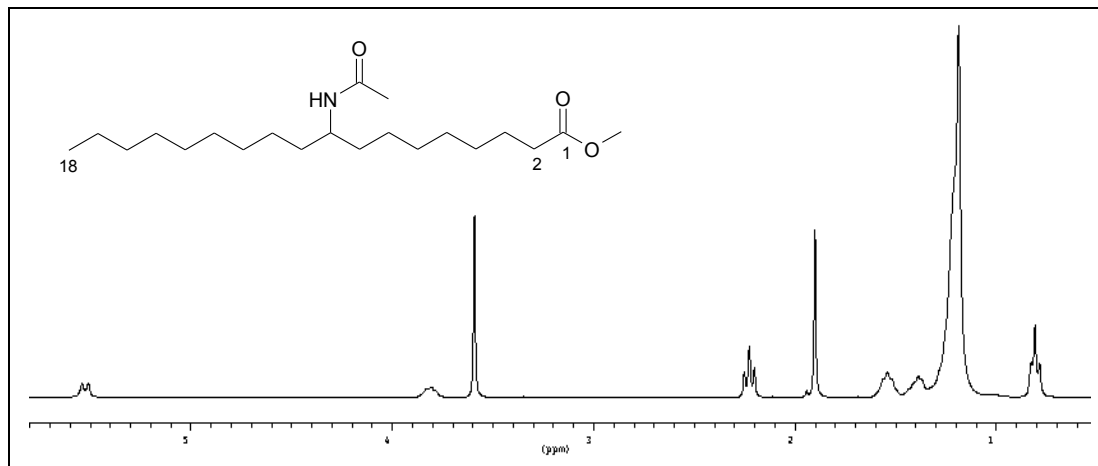
El porcentaje de concentración se calculó a partir del área de los picos.

**GC del producto bruto**

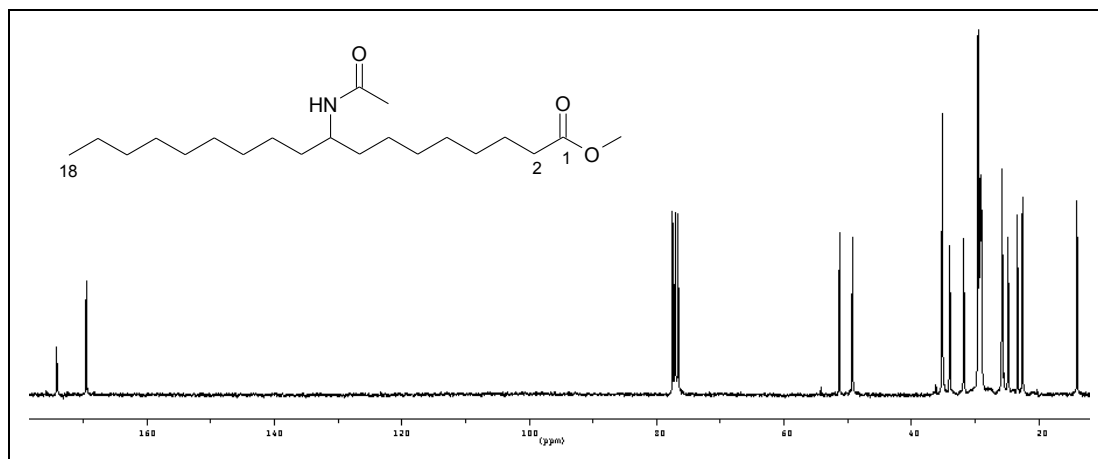
Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
27,99	producto (mezcla de regioisómeros)	97,4
20,34	estearato de metilo	1,84
18,36	palmitato de metilo	0,74

**GC del producto puro**

Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
27,96	producto (mezcla de regioisómeros)	100

**Espectro  $^1\text{H}$  NMR del producto (mezcla de regioisómeros) (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
0,81	T	3	18-H
1,1-1,6	M	28	$\text{CH}_2$ restantes
1,90	S	3	$-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$
2,23	T	2	2-H
3,59	S	3	$-\text{O}-\text{CH}_3$
3,80	M	1	$-\text{CH}-\text{NH}-$
5,52	D	1	$-\text{NH}-$

**Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR del producto puro (mezcla de regioisómeros) (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

$\delta$ (ppm)	Asignación
174,2	C-1
169,5	$\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$
51,3	$\text{O}-\text{CH}_3$
49,2	$-\text{CH}-\text{NH}-$
35,1	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}-$
34,0	C-2
76,5-77,5	disolvente