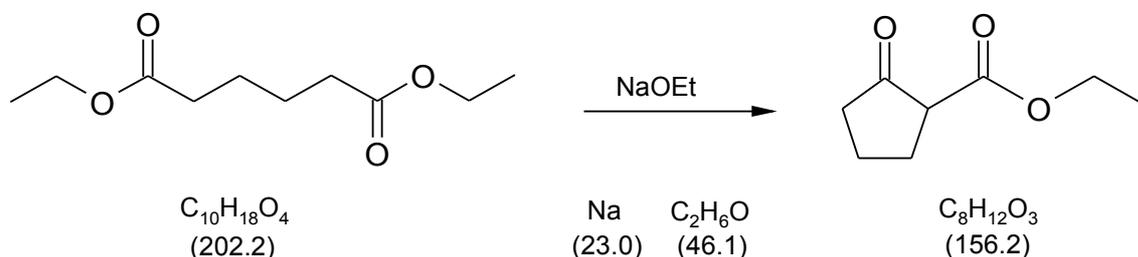


4023 Síntesis de ciclopentanona-2-carboxilato de etilo a partir de adipato de dietilo



Clasificación

Tipos de reacción y clases de productos

reacción del grupo carbonilo en derivados de ácidos carboxílicos, condensación de Dieckmann, reacción de cierre de anillo
 ester de ácido carboxílico

Métodos o técnicas de trabajo

trabajo en ausencia de humedad, calefacción a reflujo, agitación con agitador KPG, agitación con barra de agitación magnética, adición gota a gota con embudo de adición, extracción, agitación, filtración, evaporación con rotavapor, destilación a presión reducida, calefacción con baño de aceite

Con escala de 10 mmol:

agitación con agitador magnético en lugar de KPG

Instrucciones (escala 10 mmol)

Equipo

matraz de tres bocas de 100 mL, embudo de adición con presión compensada, termómetro interno, refrigerante de reflujo (por razones de seguridad es preferible un refrigerante de reflujo metálico), tubo para desecante, embudo de separación, aparato de destilación Kugelrohr o de microdestilación, agitador magnético con calefacción, barra de agitación magnética, rotavapor, bomba de vacío, baño de aceite

Productos

adipato de dietilo (p eb 245 °C)	2,02 g (2,00 mL, 10,0 mmol)
sodio	0,25 g (11 mmol)
tolueno (absoluto) (p eb 111 °C)	40 mL
etanol (absoluto) (p eb 78 °C)	0,030 g (0,038 mL, 0,65 mmol)
dietil eter (p eb 35 °C)	60 mL
ácido clorhídrico (conc.)	5 mL

sulfato sódico para secar

aproximadamente 1 g

Reacción

Se introducen 20 mL de tolueno absoluto en un matraz de tres bocas de 100 mL provisto de barra de agitación magnética, embudo de adición con presión compensada, termómetro interno y refrigerante de reflujo con tubo para desecante. y se añaden 0,25 g (11 mmol) de sodio en trozos limpios. La mezcla se calienta a reflujo con agitación muy fuerte con un agitador magnético hasta que el sodio se convierta en una suspensión. Tan pronto como se forme la suspensión se apaga el agitador y la suspensión se enfría hasta unos 80 °C. A continuación se añade gota a gota con agitación intensa una mezcla de 2,02 g (2,00 mL, 10 mmol) de adipato de dietilo y 0,030 g de etanol absoluto en 10 minutos. A continuación se calienta la mezcla a reflujo. Transcurridos unos 10 minutos se forma un precipitado voluminoso. Se añaden 20 mL de tolueno absoluto y se mantienen el reflujo y la agitación durante 1.5 horas más.

Elaboración

Se enfría la mezcla de reacción y se vuelca sobre 5 g de agua de hielo acidulada con 5 mL de ácido clorhídrico conc.. La fase orgánica se separa con un embudo de separación y se guarda. La fase acuosa se extrae tres veces con 20 mL de dietil eter cada una. A continuación, las fases orgánicas combinadas se lavan dos veces con 10 mL de agua cada una y se secan sobre sulfato sódico. Una vez filtrado el agente desecante, se evapora el disolvente en el rotavapor. Queda como residuo un líquido. Rendimiento bruto: 1,34 g

El producto bruto se destila a presión reducida en un aparato de destilación Kugelrohr o en uno de microdestilación.

Rendimiento: 1,17 g (7,49 mmol, 75%); p eb 110 °C (25 hPa), líquido incoloro; $n_D^{20} = 1,4520$

Comentarios

Se usa como producto de partida en el experimento Número 4024.

Manejo de residuos**Eliminación de residuos**

Residuo	Eliminación
fase acuosa	mezcla de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
mezcla de disolventes orgánicos evaporados	disolventes orgánicos, libres de halógenos
residuo de destilación	disolver en una pequeña cantidad de acetona, luego: disolventes orgánicos, libres de halógenos
sulfato sódico	residuos sólidos, libres de mercurio

Tiempo

5-6 horas

Pausa

Después de los lavados

Grado de dificultad

Medio

Instrucciones (escala 10 mmol)**Equipo**

matraz de tres bocas de 500 mL, embudo de adición con presión compensada, termómetro interno, refrigerante de reflujo (por razones de seguridad es preferible un refrigerante de reflujo metálico), tubo para desecante, embudo de separación, aparato de destilación motor de agitación con agitador KPG, agitador magnético con calefacción, barra de agitación magnética, rotavapor, bomba de vacío, baño de aceite

Productos

adipato de dietilo (p eb 245 °C)	20,2 g (20,0 mL, 100 mmol)
sodio	2,5 g (110 mmol)
tolueno (absoluto) (p eb 111 °C)	300 mL
etanol (absoluto) (p eb 78 °C)	0,30 g (0,38 mL, 6,5 mmol)
dietil eter (p eb 35 °C)	210 mL
ácido clorhídrico (conc.)	15 mL
sulfato sódico para secar	aproximadamente 5 g

Reacción

Se introducen 150 mL de tolueno absoluto en un matraz de tres bocas de 500 mL provisto de barra de agitación magnética, embudo de adición con presión compensada, termómetro interno y refrigerante de reflujo con tubo para desecante. y se añaden 2,5 g (110 mmol) de sodio en trozos limpios. La mezcla se calienta a reflujo con agitación muy fuerte con un agitador magnético hasta que el sodio se convierta en una suspensión. Tan pronto como se forme la suspensión se apaga el agitador y la suspensión se enfría hasta unos 80 °C. A continuación se añade gota a gota con agitación intensa una mezcla de 20,2 g (20,0 mL, 100 mmol) de adipato de dietilo y 0,30 mL de etanol absoluto en 10 minutos. A continuación se calienta la mezcla a reflujo. Transcurridos unos 10 minutos se forma un precipitado voluminoso. Se añaden 150 mL de tolueno absoluto y se mantienen el reflujo y la agitación durante 2.5 horas más.

Elaboración

Se enfría la mezcla de reacción y se vuelca sobre 40 g de agua de hielo acidulada con 15 mL de ácido clorhídrico conc.. La fase orgánica se separa con un embudo de separación y se guarda. La fase acuosa se extrae tres veces con 70 mL de dietil eter cada una. A continuación, las fases orgánicas combinadas se lavan dos veces con 50 mL de agua cada una y se secan sobre sulfato sódico. Una vez filtrado el agente desecante, se evapora el disolvente en el rotavapor. Queda como residuo un líquido. Rendimiento bruto: 14,2 g

El producto bruto se destila a presión reducida sin columna.

Rendimiento: 11,8 g (75,5 mmol, 75%); p eb 113 °C (36 hPa, baño de aceite 130 °C), líquido incoloro; $n_D^{20} = 1,4524$

Comentarios

Se usa como producto de partida en el experimento Número 4024.

Manejo de residuos**Eliminación de residuos**

Residuo	Eliminación
fase acuosa	mezcla de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos
mezcla de disolventes orgánicos evaporados	disolventes orgánicos, libres de halógenos
residuo de destilación	disolver en una pequeña cantidad de acetona, luego: disolventes orgánicos, libres de halógenos
sulfato sódico	residuos sólidos, libres de mercurio

Tiempo

6 horas

Pausa

Después de los lavados

Grado de dificultad

Medio

Analíticas**Monitorización de la reacción con GC**

preparación de muestras a partir de la disolución de la reacción:

Se cogen 5 gotas de la disolución con una pipeta Pasteur, se diluyen con 10 mL de diclorometano y se agitan con 3 gotas de agua. Se separa la fase acuosa y la fase orgánica se seca sobre sulfato sódico. Se inyectan 0,2 µl de la disolución.

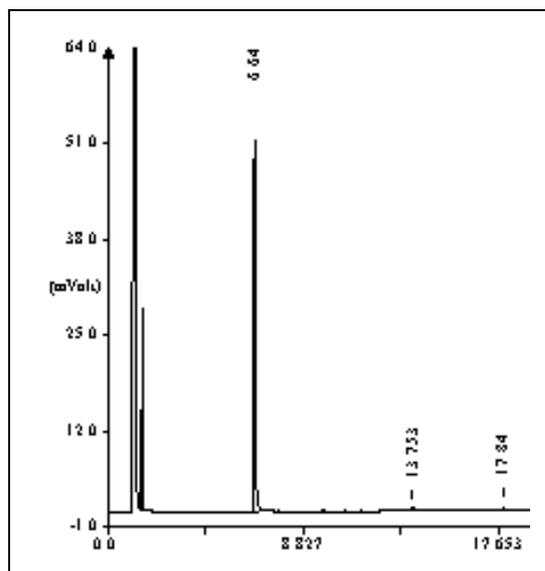
Preparación de muestras a partir del producto aislado:

Se disuelve 1 gota en 10 mL de diclorometano. Se inyectan 0,2 µl de la disolución.

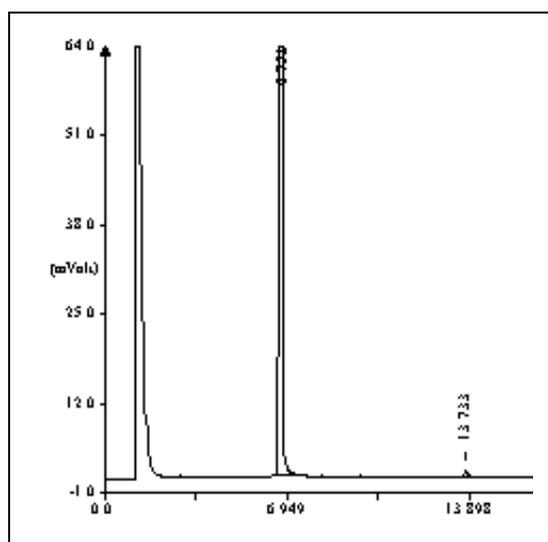
Condiciones de GC:

columna: DB-1, 28 m, diametro interno 0,32 mm, capa 0,25 µm
inyección: inyección en columna
gas portador: hidrógeno (40 cm/s)
horno: 90 °C (5 min), 10 °C/min hasta 240 °C (30 min)
detector: FID, 270 °C

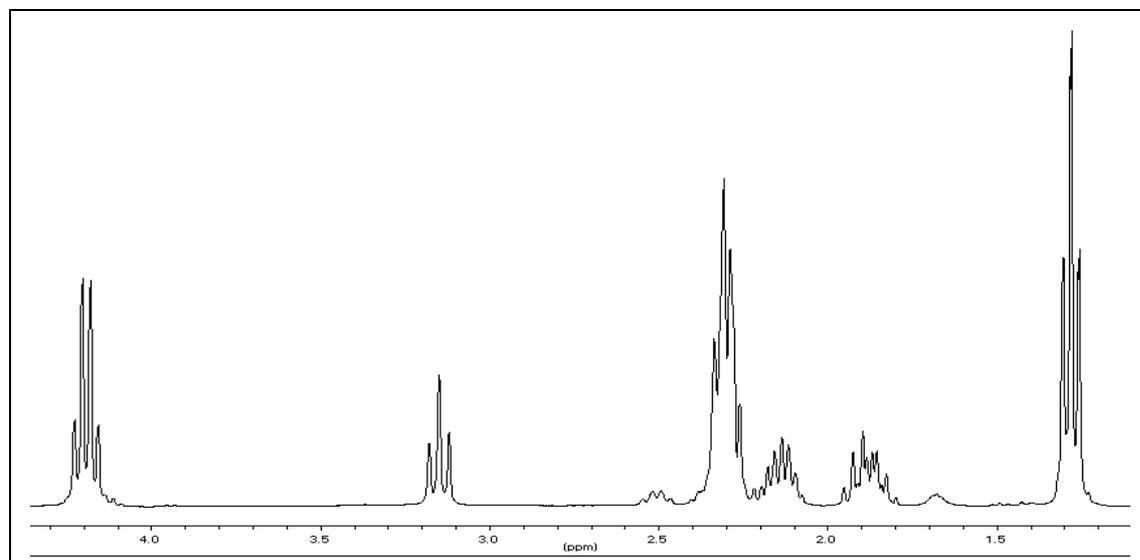
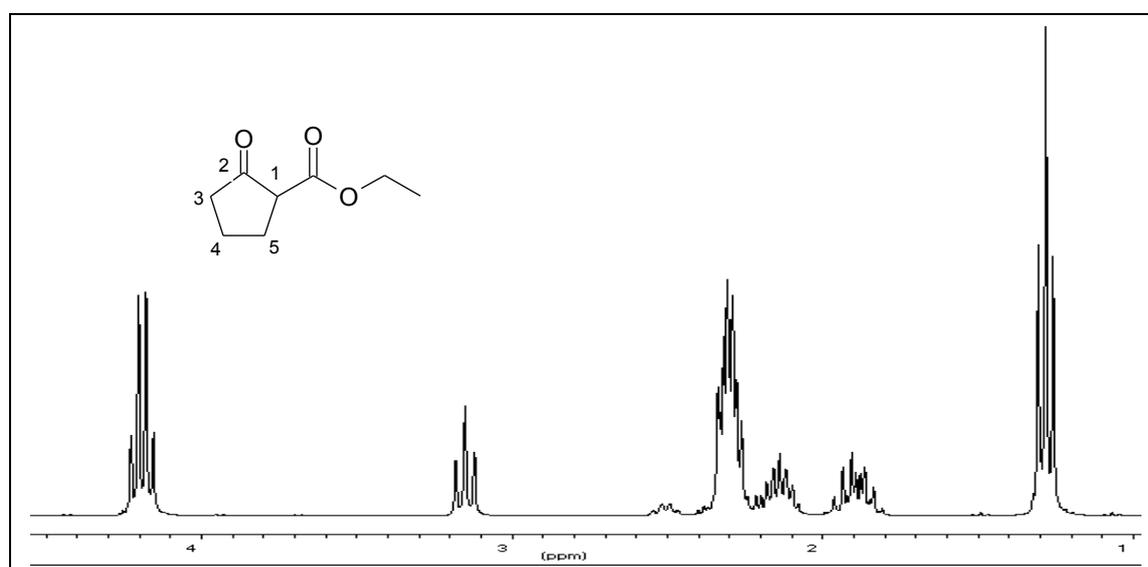
El porcentaje de concentración se calculó a partir del área de los picos.

GC del producto bruto

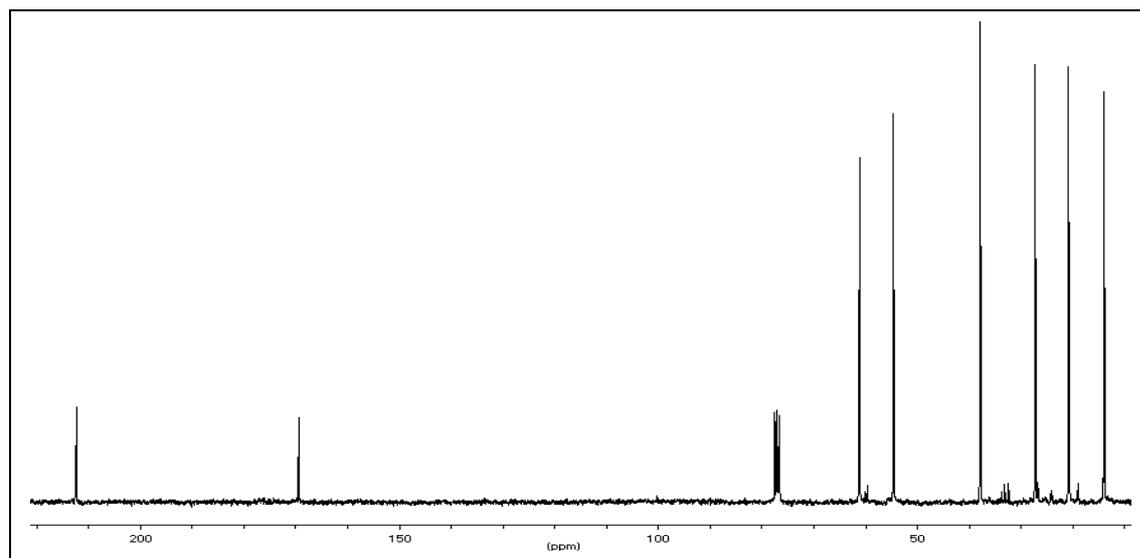
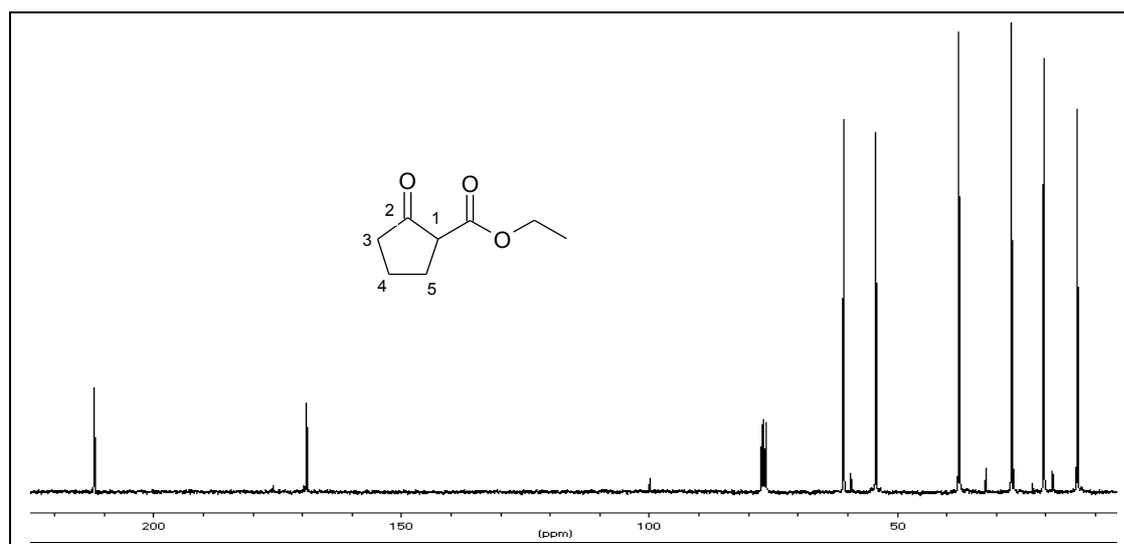
Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
6,4	producto (ciclopentanona-2-carboxilato de etilo)	98,7
otros	impurezas desconocidas	< 0,7 por pico

GC del producto puro

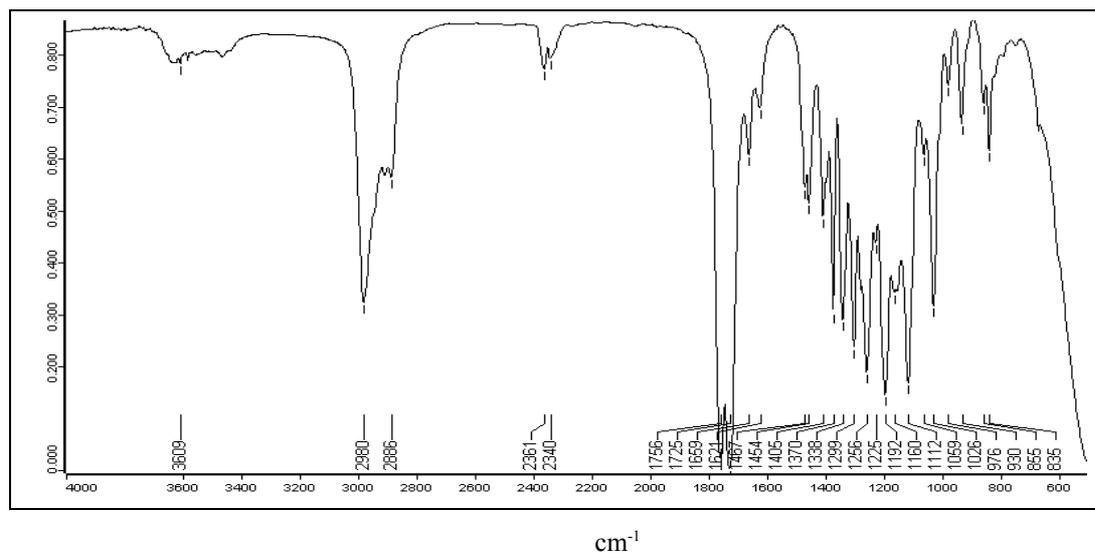
Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
6,6	producto (ciclopentanona-2-carboxilato de etilo)	99,7

Espectro ^1H NMR del producto bruto (300 MHz, CDCl_3)**Espectro ^1H NMR del producto puro (300 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
1,28	t	3	O- CH_2CH_3
1,84	m	1	5- H_a
2,14	m	1	5- H_b
2,25	m	4	3-H, 4-H
3,15	dd	1	1-H
4,19	q	2	O- CH_2CH_3

Espectro ^{13}C NMR del producto bruto (75,5 MHz, CDCl_3)**Espectro ^{13}C NMR del producto puro (75,5 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Asignación
13,8	CH_3
20,6	C-4
27,1	C-5
37,7	C-3
54,4	C-1
60,9	O- CH_2CH_3
169,1	CO-O
211,9	C-2
76,5-77,5	disolvente

Espectro IR del producto puro (film)

(cm ⁻¹)	Asignación
2980, 2886	tensión C-H, alcano
1756	tensión C=O, ester
1725	tensión C=O, cetona