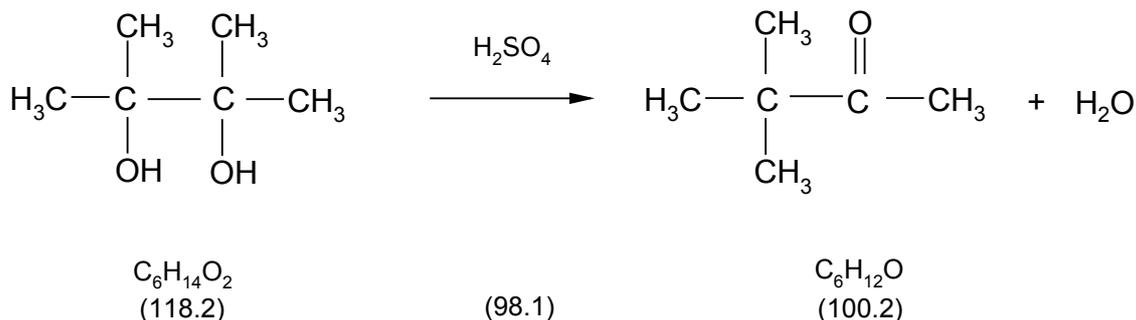


3028 Transposición de pinacol a pinacolona



Literatura

C. J. Collins, *Quart. Rev.* **1960**, *14*, 357

Clasificación

Tipos de reacción y clases de productos

transposición, transposición pinacolínica, transposición de Wagner-Meerwein, alcohol, cetona

Métodos o técnicas de trabajo

extracción y destilación simultáneas (SDE), destilación con columna, agitación con barra de agitación magnética, calefacción con baño de aceite

Instrucciones (escala 100 mmol)

Equipo

matraz de fondo redondo de 100 mL, matraz de fondo redondo de 50 mL, aparato para extracción y destilación simultáneas (SDE), dos agitadores magnéticos con calefacción, dos barras de agitación magnética, columna Vigreux, aparato de destilación, dos baños de aceite

Productos

pinacol (pf 38-42 °C)	11,8 g (100 mmol)
ácido sulfúrico (24%)	50 mL
<i>tert</i> -butil metil eter (p eb 55 °C)	40 mL

Reacción

Se calientan 11,8 g (100 mmol) de pinacol con 50 mL de ácido sulfúrico al 24% y 40 mL de *tert*-butil metil eter durante 45 minutos en un aparato SDE.

Elaboración

Se destila el disolvente de la fase orgánica en un aparato de destilación con columna Vigreux a presión normal. A continuación se destila cuidadosa y fraccionadamente el residuo en el

mismo aparato y también a presión atmosférica. La fracción con punto de ebullición 105 °C es el producto.

Rendimiento: 7,3 g (72,9 mmol, 73%); p eb 105 °C, líquido incoloro

Comentarios

Es importante no emplear un ácido sulfúrico que sea más diluido que el del 24%, ya que puede formarse algo del producto de eliminación, 2,3-dimetil-but-3-en-2-ol (o su isómero de transposición). Este subproducto tiene un punto de ebullición superior (115-117 °C) y permanece en el residuo cuando la destilación se realiza cuidadosamente (ver analíticas).

Manejo de residuos

Reciclado

El *tert*-butil metil eter destilado de la mezcla de reacción se recoge y se redestila.

El ácido sulfúrico de la mezcla de reacción puede reutilizarse unas cinco veces para esta reacción.

Eliminación de residuos

residuo	Eliminación
fase acuosa ácida	neutralizar con disolución diluida de NaOH, luego: mezcla de disoluciones acuosas, libres de halógenos
residuo de destilación	disolventes orgánicos, libres de halógenos

Tiempo

2-3 horas

Pausa

Antes de la destilación

Grado de dificultad

Fácil

Instrucciones (escala 100 mmol)

Equipo

matraz de fondo redondo de 50 mL, matraz de fondo redondo de 25 mL, aparato para extracción y destilación simultáneas (SDE), dos agitadores magnéticos con calefacción, dos barras de agitación magnética, columna Vigreux, aparato de destilación, dos baños de aceite

Productos

pinacol (pf 38-42 °C)	1,18 g (10,0 mmol)
ácido sulfúrico (24%)	12 mL
<i>tert</i> -butil metil eter (p eb 55 °C)	30 mL

Reacción

Se calientan 1,18 g (10,0 mmol) de pinacol con 12 mL de ácido sulfúrico al 24% y 30 mL de *tert*-butil metil eter durante 45 minutos en un aparato SDE.

Elaboración

Se destila el disolvente de la fase orgánica en un aparato de destilación con columna Vigreux a presión normal. A continuación se destila cuidadosa y fraccionadamente el residuo en el mismo aparato y también a presión atmosférica. La fracción con punto de ebullición 105 °C es el producto.

Rendimiento: 621 mg (6,19 mmol, 62%); p eb 105 °C, líquido incoloro

Comentarios

Es importante no emplear un ácido sulfúrico que sea más diluido que el del 24%, ya que puede formarse algo del producto de eliminación, 2,3-dimetil-but-3-en-2-ol (o su isómero de transposición). Este subproducto tiene un punto de ebullición superior (115-117 °C) y permanece en el residuo cuando la destilación se realiza cuidadosamente (ver analíticas).

Manejo de residuos**Reciclado**

El *tert*-butil metil eter destilado de la mezcla de reacción se recoge y se redestila.

El ácido sulfúrico de la mezcla de reacción puede reutilizarse unas cinco veces para esta reacción.

Eliminación de residuos

residuo	Eliminación
fase acuosa ácida	neutralizar con disolución diluida de NaOH, luego: mezcla de disoluciones acuosas, libres de halógenos
residuo de destilación	disolventes orgánicos, libres de halógenos

Tiempo

2-3 horas

Pausa

Antes de la destilación

Grado de dificultad

Fácil

Analíticas

GC

Preparación de muestras:

Se diluyen dos gotas de la mezcla de reacción con 2 mL de *tert*-butil metil eter. Se inyectan 2 μ L de esta disolución.

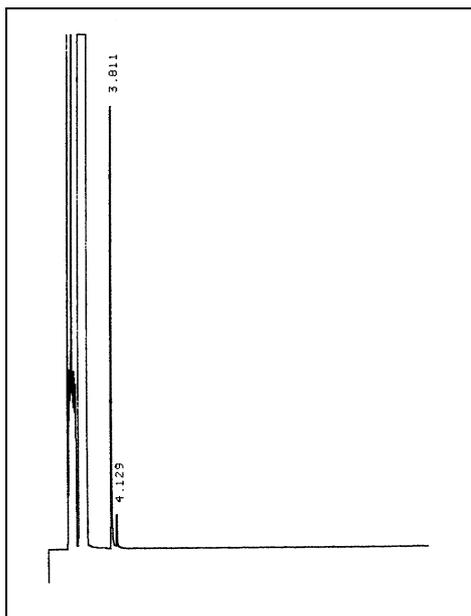
Se diluye una gota del producto destilado con 2 mL de *tert*-butil metil eter. Se inyectan 2 μ L de esta disolución.

Condiciones de GC:

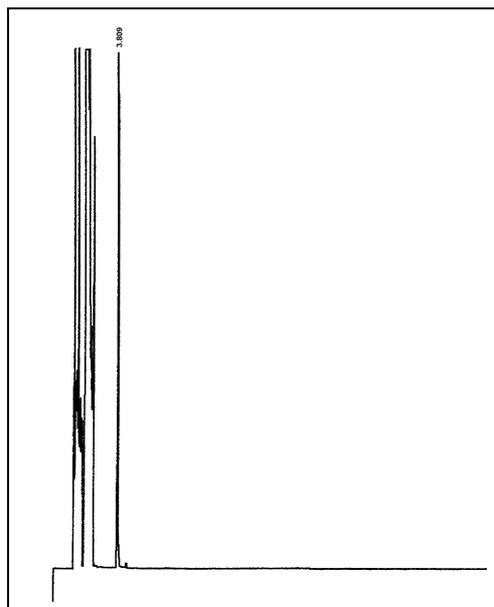
columna: Macherey y Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, 25 m, ID 0,32 mm, DF 0,25 μ m
 inyección: Gerstel KAS, inyector 250 °C, inyección partida 1:20, volumen inyectado 2 μ L
 gas portador: nitrógeno, presión precolumna 62 kPa, velocidad de flujo 1,04 mL/min
 horno: 50 °C isoterma
 detector: FID, 275 °C

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

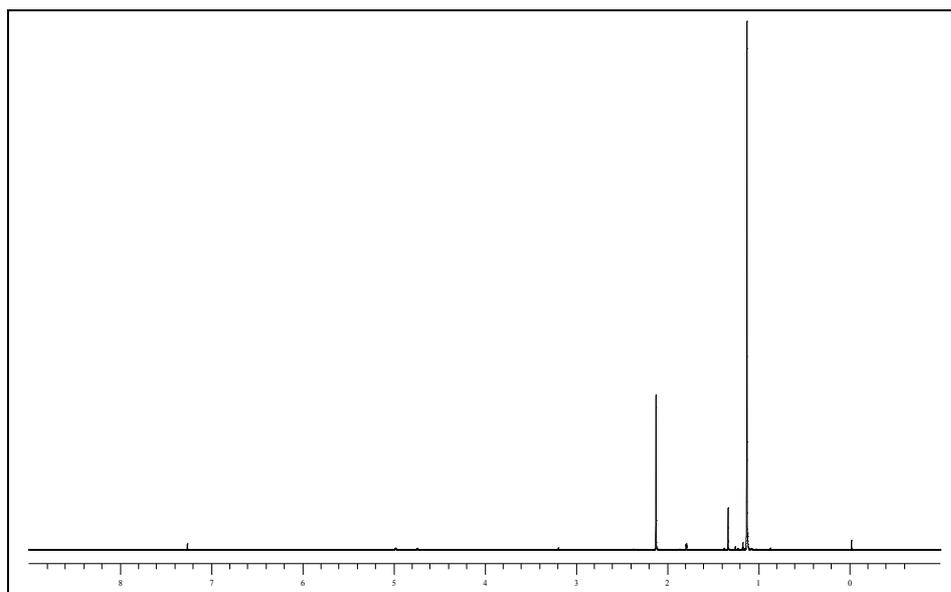
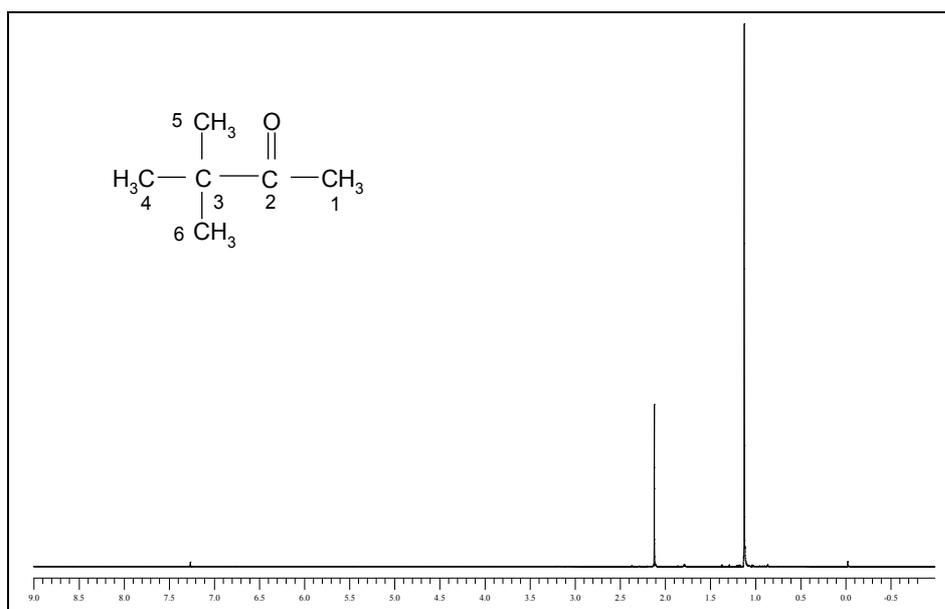
GC del producto bruto



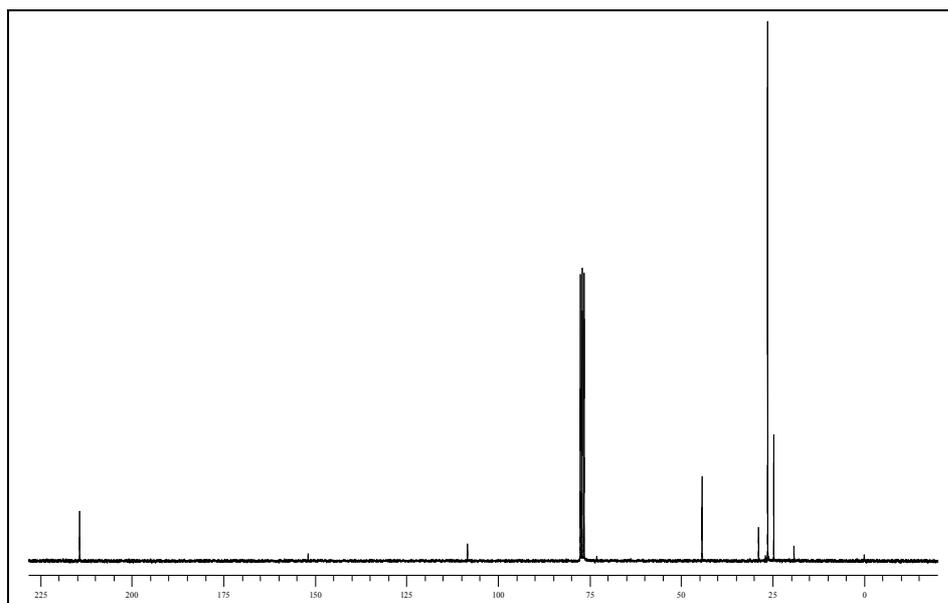
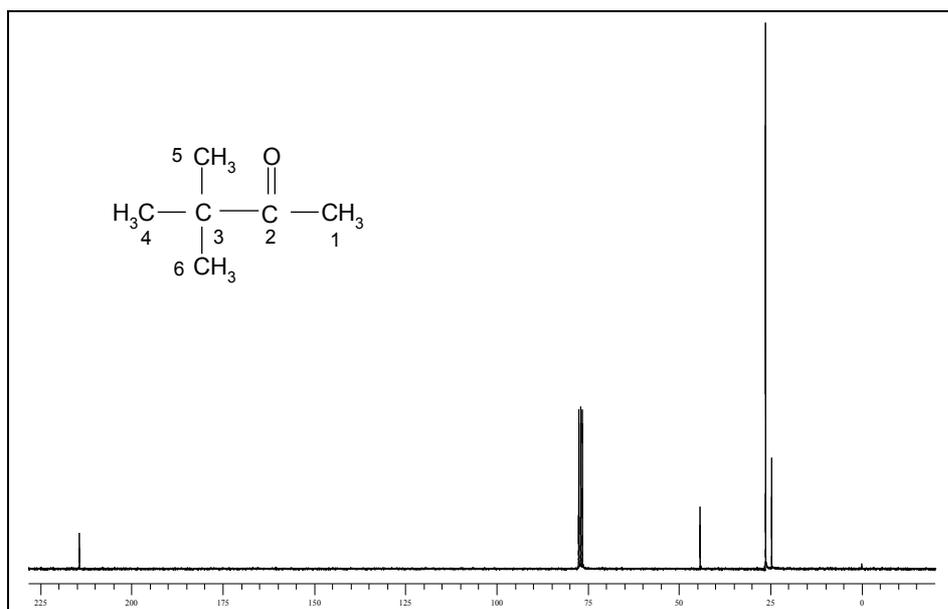
GC del producto puro



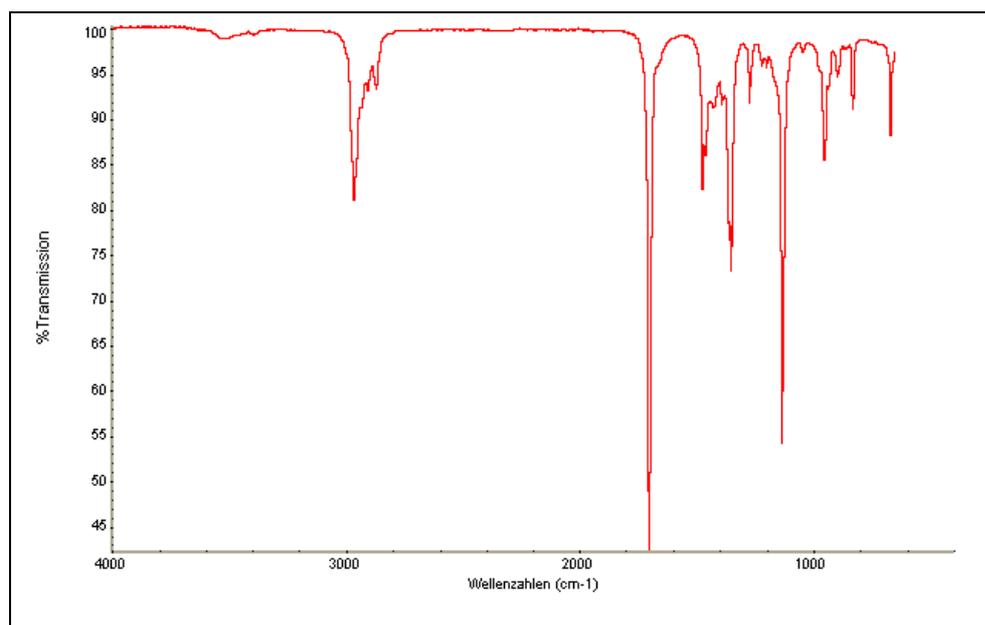
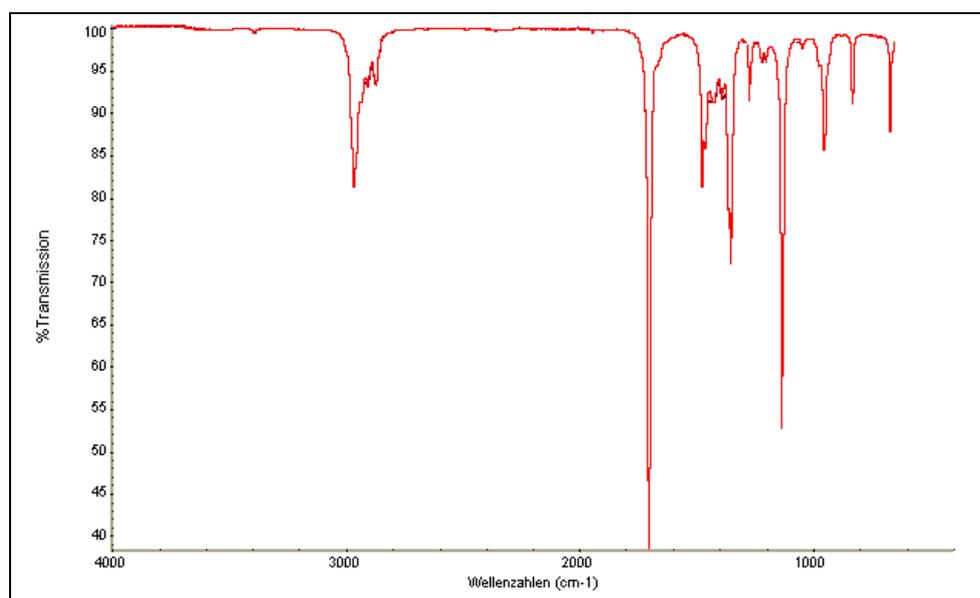
Tiempo de retención (min)	producto	Área del pico %	
		Producto bruto	Producto puro
3,8	producto (pinacolona) determinado por GC/MS, m/e: 100, 85, 57	92,5	100
4,1	subproducto (2,3-dimetil-but-3-en-2-ol) determinado por GC/MS, m/e: 100, 85, 67, 59, 57, 53	7,5	

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

δ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
1,12	s	9	4-H, 5-H, 6-H
2,12	s	3	1-H

Espectro ^{13}C NMR del producto bruto (62.5 MHz, CDCl_3)**Espectro ^{13}C NMR del producto puro (62.5 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Asignación
24,6	C-1
26,3	C-6, C-4, C-5
44,3	C-3
214,3	C=O
76,5-77,5	disolvente

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

(cm ⁻¹)	Asignación
2969, 2874	tensión C-H, alcano
1705	tensión C=O, cetona
1355, 1365	bandas características de grupos <i>tert</i> -butilo