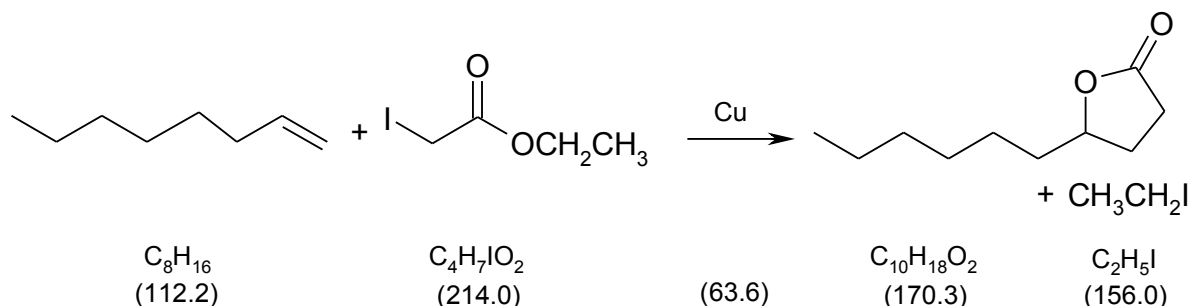


4004 Síntesis de gamma-decalactona a partir de 1-octeno y yodoacetato de etilo



Clasificación

Tipos de reacción y clases de productos

adición a alquenos, reacción radicalica, reacción de cierre de anillo
 alqueno, éster de ácido halogenocarboxílico, lactona

Métodos o técnicas de trabajo

trabajo con gas protector, agitación con barra de agitación magnética, calefacción a reflujo, evaporación con rotavapor, filtración, destilación a presión reducida, calefacción con baño de aceite

Instrucciones (escala 10 mmol)

Equipo

matraz de dos bocas de 50 mL, suministro de gas protector, refrigerante de reflujo, agitador magnético con calefacción, barra de agitación magnética, rotavapor, bomba de vacío, aparato semimicro de destilación, baño de aceite

Productos

1-octeno (p eb 121 °C)	1,12 g (1,56 mL, 10,0 mmol)
yodoacetato de etilo (p eb 73-74 °C/ 21 hPa)	2,78 g (1,54 mL, 13,0 mmol)
cobre en polvo (polvo fino, > 230 mesh ASTM)	1,53 g (24,0 mmol)
<i>tert</i> -butil metil eter (p eb 55 °C)	35 mL

Reacción

En un matraz de dos bocas de 50 mL provisto de barra de agitación magnética y refrigerante de reflujo conectado a un suministro de gas protector, se mezclan 1,12 g (1,56 mL, 10,0 mmol) de 1-octeno con 2,78 g (1,54 mL, 13,0 mmol) de yodoacetato de etilo y 1,53 g (24,0 mmol) de cobre en polvo bajo una atmósfera de gas protector. A continuación se agita la mezcla a 130 °C de temperatura del baño de aceite a reflujo durante 2 horas, manteniendo la atmósfera protectora.

Elaboración

La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, se diluye con 20 mL de *tert*-butil metil eter, se agita durante 5 minutos y se filtra. El polvo de cobre que queda en el filtro se lava tres veces con 5 mL de *tert*-butil metil eter cada una. Se combinan el filtrado y las disoluciones de lavado, y se evapora el disolvente en el rotavapor. El producto bruto queda como un residuo líquido.

Rendimiento bruto: 1,5 g

El producto bruto se destila fraccionadamente en un aparato semimicro de destilación a presión reducida.

Rendimiento: 1,30 g (7,63 mmol, 77%); temperatura de la cabeza 85 °C ($4.8 \cdot 10^{-2}$ hPa, temperatura del baño 120 °C), líquido incoloro; $n_D^{20} = 1,4508$

Manejo de residuos**Eliminación de residuos**

residuo	Eliminación
<i>tert</i> -butil metil eter evaporado (puede contener yodoetano)	disolventes orgánicos, conteniendo halógenos
residuo de destilación	disolventes orgánicos, conteniendo halógenos
cobre en polvo	residuos sólidos, libres de mercurio, conteniendo metales pesados

Tiempo

6 horas

Pausa

Después de calentar y antes de destilar

Grado de dificultad

Fácil

Instrucciones (escala 100 mmol)**Equipo**

matraz de dos bocas de 100 mL, suministro de gas protector, refrigerante de reflujo, agitador magnético con calefacción, barra de agitación magnética, rotavapor, bomba de alto vacío, aparato de destilación, baño de aceite

Productos

1-octeno (p eb 121 °C)	11,2 g (15,6 mL, 100 mmol)
yodoacetato de etilo (p eb 73-74 °C/ 21 hPa)	27,8 g (15,4 mL, 130 mmol)
cobre en polvo (polvo fino, > 230 mesh ASTM)	15,3 g (240 mmol)
<i>tert</i> -butil metil eter (p eb 55 °C)	130 mL

Reacción

En un matraz de dos bocas de 100 mL provisto de barra de agitación magnética y refrigerante de reflujo conectado a un suministro de gas protector, se mezclan 11,2 g (15,6 mL, 100 mmol) de 1-octeno con 27,8 g (15,4 mL, 130 mmol) de yodoacetato de etilo y 15,3 g (240 mmol) de cobre en polvo bajo una atmósfera de gas protector. A continuación se agita la mezcla a 130 °C de temperatura del baño de aceite a reflujo durante 6 horas, manteniendo la atmósfera protectora.

Elaboración

La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, se diluye con 30 mL de *tert*-butil metil eter, se agita durante 5 minutos y se filtra. El polvo de cobre que queda en el filtro se lava 4 veces con 25 mL de *tert*-butil metil eter cada una. Se combinan el filtrado y las disoluciones de lavado, y se evapora el disolvente en el rotavapor. El producto bruto queda como un residuo líquido.

Rendimiento bruto: 15,9 g

El producto bruto se destila fraccionadamente a presión reducida.

Rendimiento: 13,5 g (79,3 mmol, 79%); temperatura de la cabeza 70 °C ($1,7 \cdot 10^{-2}$ hPa, temperatura del baño 120 °C), líquido incoloro; $n_D^{20} = 1,4508$

Comentarios

Si en el transcurso de la elaboración se destila directamente la mezcla de reacción con una columna de 10 cm sin usar el *tert*-butil metil eter, el rendimiento es únicamente del 49%.

Manejo de residuos**Eliminación de residuos**

residuo	Eliminación
<i>tert</i> -butil metil eter evaporado (puede contener yodoetano)	disolventes orgánicos, conteniendo halógenos
residuo de destilación	disolventes orgánicos, conteniendo halógenos
cobre en polvo	residuos sólidos, libres de mercurio, conteniendo metales pesados

Tiempo

11 horas

Pausa

Después de calentar y antes de destilar

Grado de dificultad

Fácil

Analíticas

Monitorización de la reacción con GC

Preparación de la muestra:

Usando una pipeta Pasteur, se coge una gota de la mezcla de reacción, se disuelve en 10 mL de diclorometano, y se inyectan 0,2 μ L de esta disolución.

Condiciones de GC:

columna: DB-1, 28 m, diámetro interno 0,32 mm, capa 0,25 μ m

inyección: inyección en columna

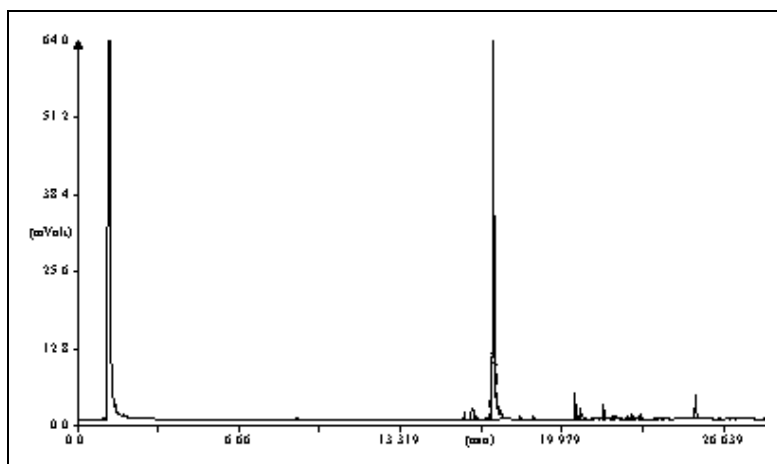
gas portador: hidrógeno(40 cm/s)

horno: 40 °C (5 min), 10 °C/min en 240 °C (40 min)

detector: FID, 270 °C

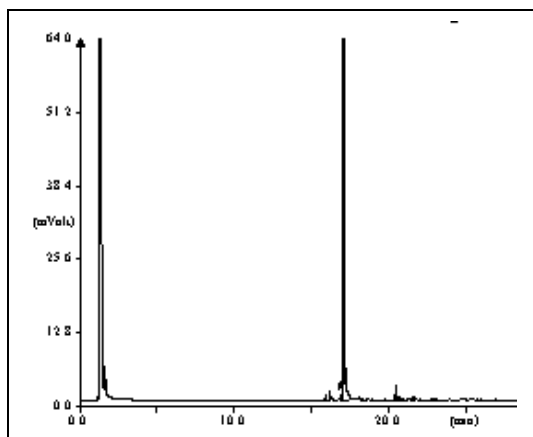
El porcentaje de concentración se calculó a partir del área de los picos.

GC del producto bruto



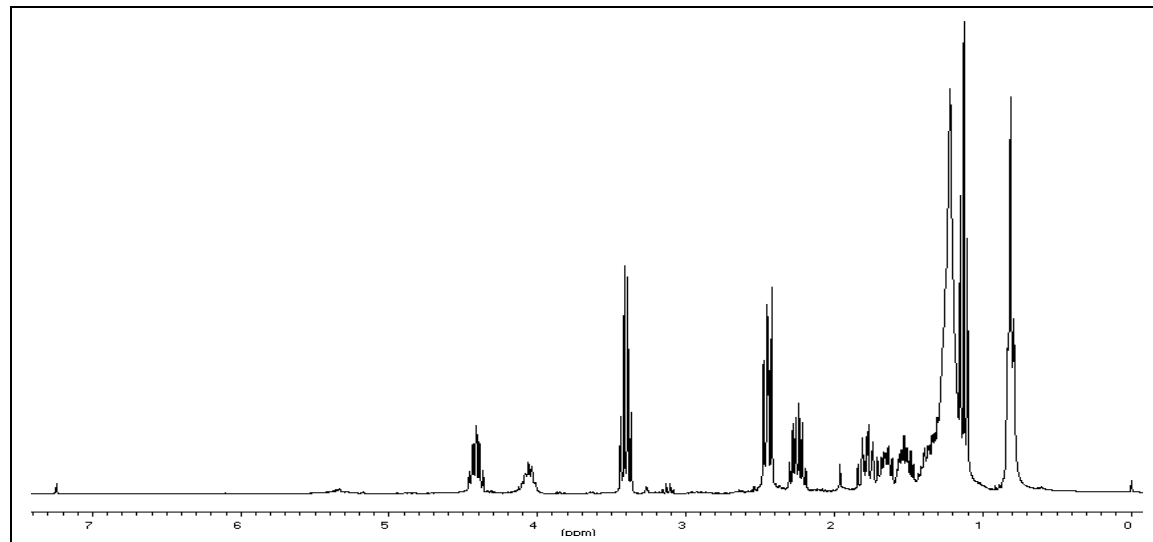
Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
17,15	producto	86,4
16,29	subproducto	2,2
	otras impurezas	cada una < 1,6

GC del producto puro

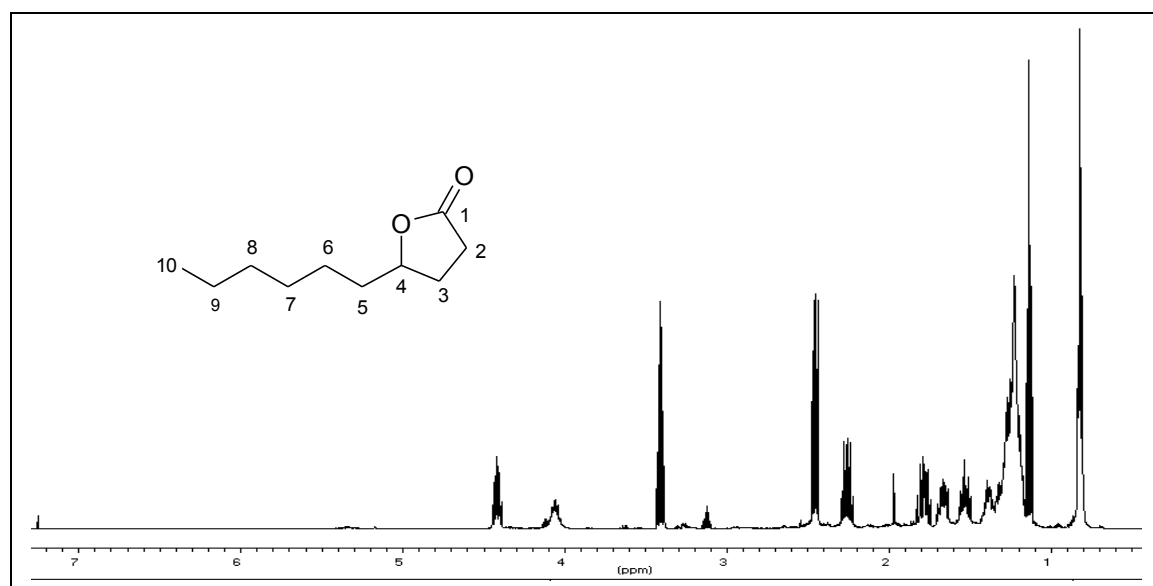


Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
17,09	producto	93,4
	impurezas	cada una < 2

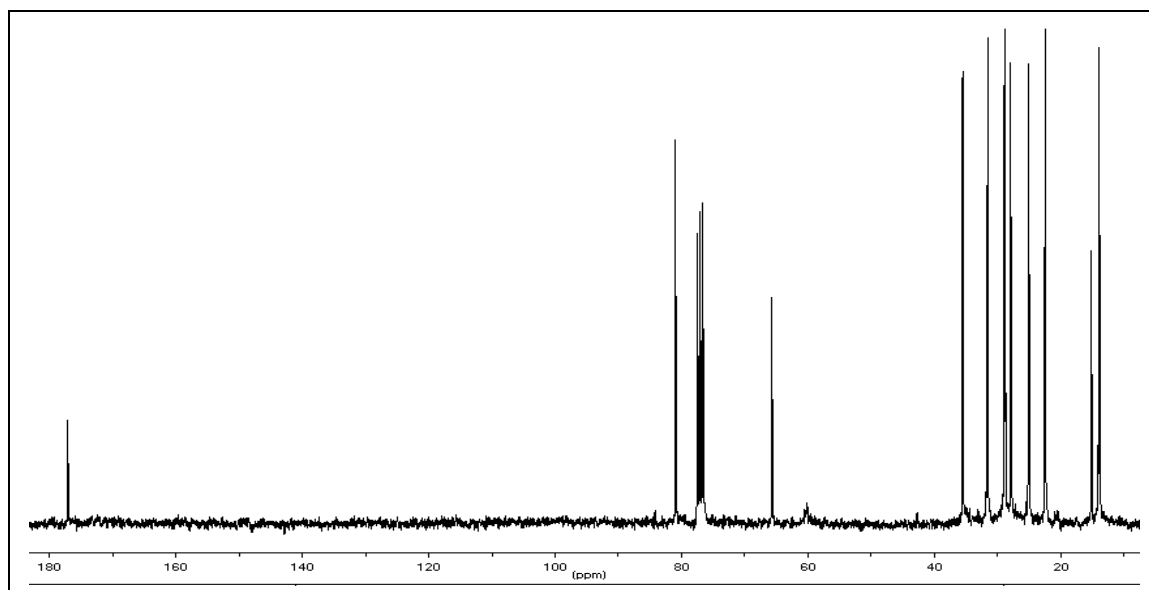
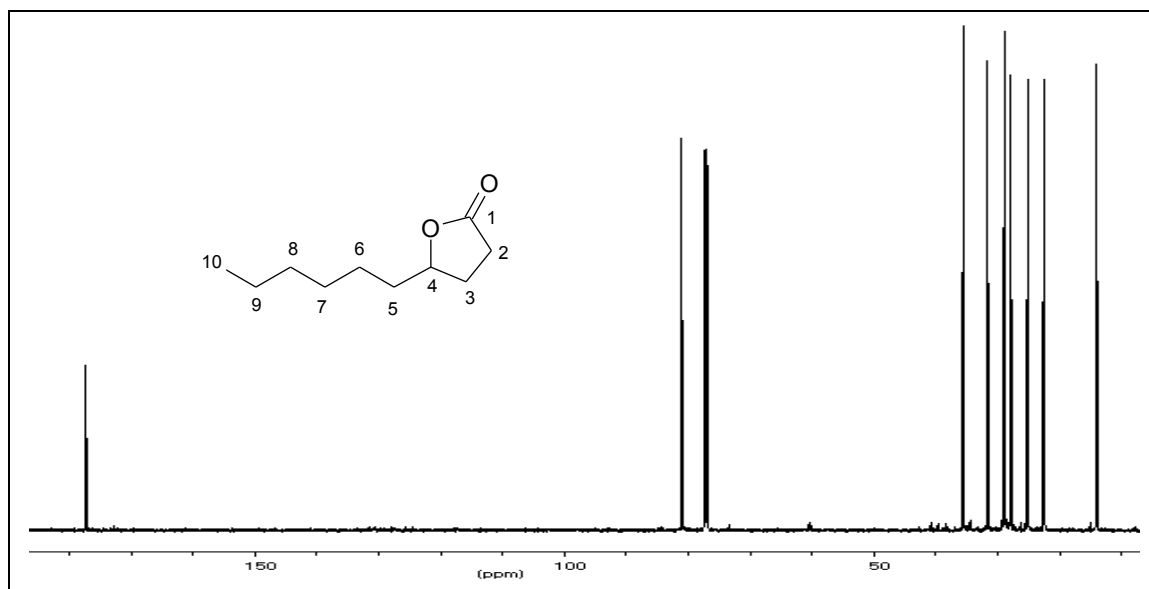
Espectro ^1H NMR del producto bruto (300 MHz, CDCl_3)



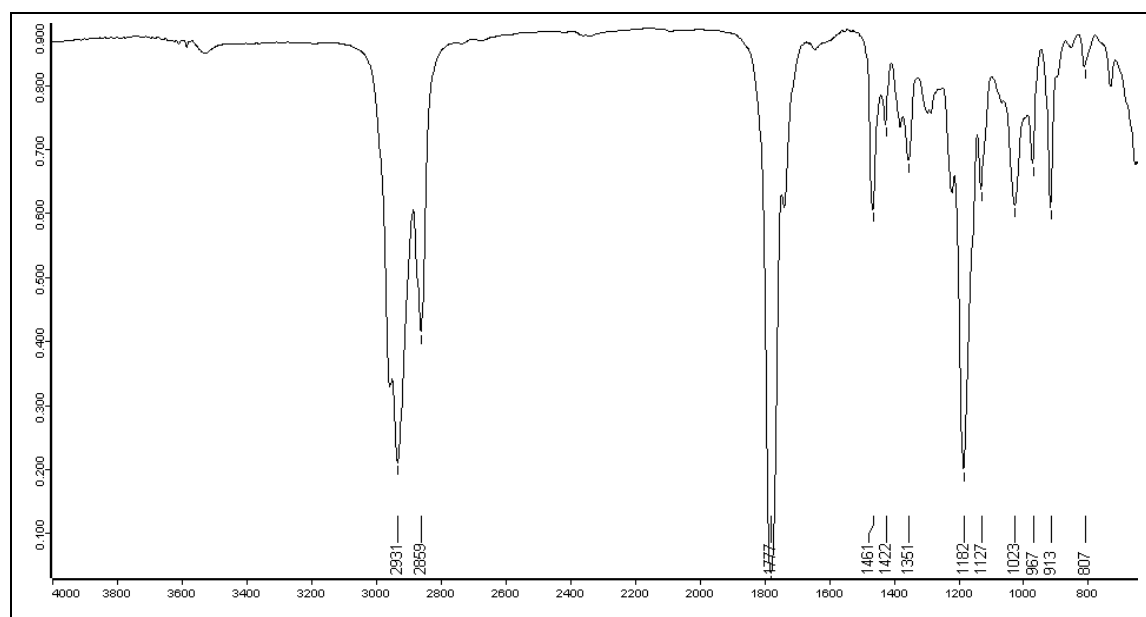
Espectro ^1H NMR del producto puro (500 MHz, CDCl_3)



δ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
4,33	tt	1	4-H
2,36	dd	2	2-H
2,18	m	1	5- H_a
1,77-1,39	m	3	3-H, 5- H_b
1,20-1,12	m	8	6-H a 9-H
0,74	t	3	10-H

Espectro ^{13}C NMR del producto bruto (75,5 MHz, CDCl_3)**Espectro ^{13}C NMR del producto puro (125,7 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Asignación
177,1	C-1
80,9	C-4
35,4	C-2
31,5	C-3
29,0-27,9	C-6 a C-8
25,0	C-5
22,4	C-9
13,9	C-10
76,5-77,5	disolvente

Espectro IR del producto puro (film)

(cm ⁻¹)	Asignación
2931, 2859	tensión C-H, alcano
1777	tensión C=O, ester, lactona