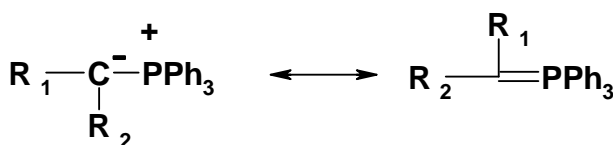


Preparación del ácido 4-vinilbenzoico por reacción de Wittig

Introducción

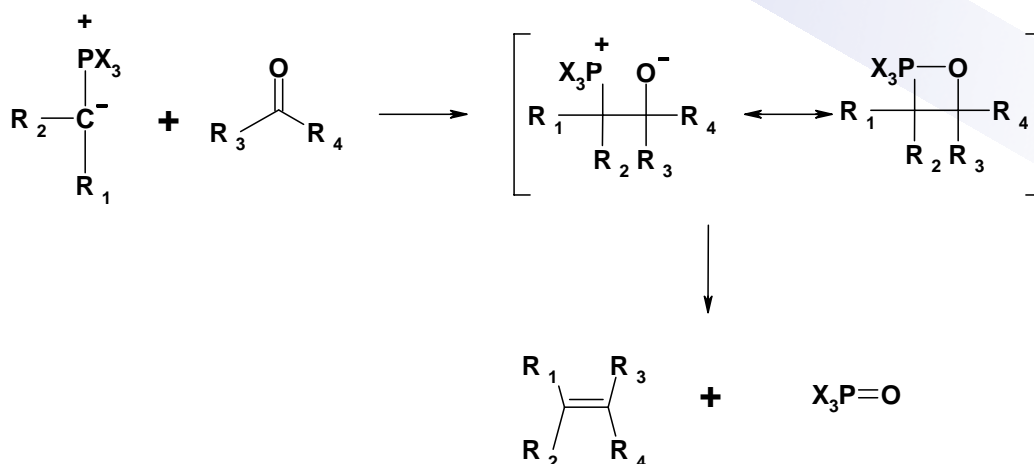
La reacción de Wittig permite la preparación de alquenos a partir de sales de fosfonio y compuestos carbonílicos. Debe su nombre a su descubridor Georg Wittig, el cual recibió el premio Nobel en 1979 en reconocimiento a su contribución fundamental al desarrollo de la Química Orgánica

Los hidrógenos de los carbonos en posición α de las sales de fosfonio son ácidos debido a la estabilización por resonancia de las especies carbaniónicas por donación de electrones a los orbitales 3d sin ocupar del fósforo.



Las sales de fosfonio se preparan por reacción de fosfinas trisustituídas (normalmente trifenilfosfina) con haluros de alquilo. La desprotonación suele exigir condiciones básicas fuertes, aunque en el caso de los iluros estabilizados (con grupos capaces de retirar electrones por resonancia) se pueden emplear bases más suaves.

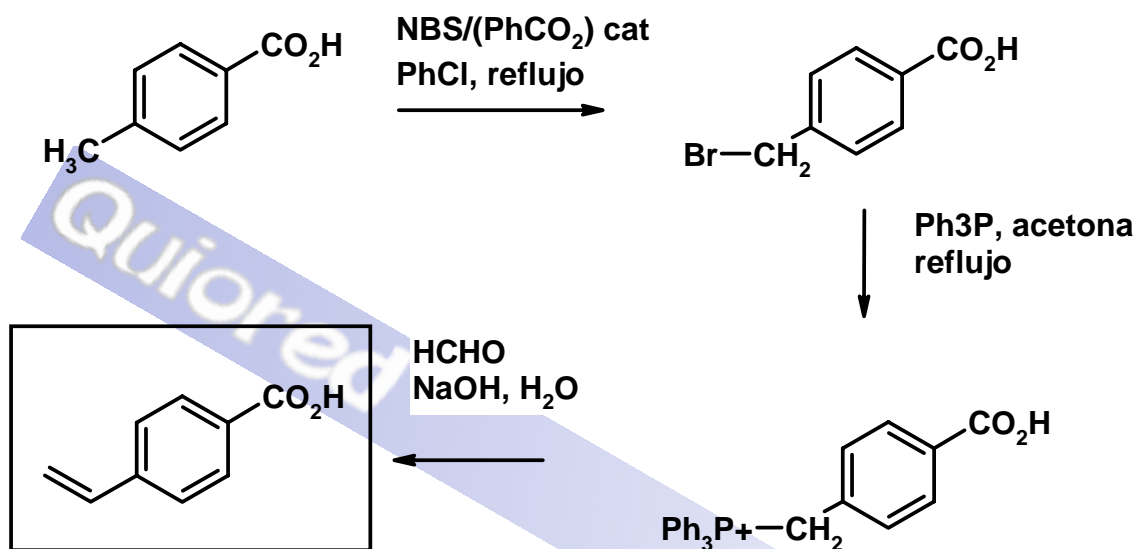
Se puede considerar que la reacción comienza por el ataque nucleofílico sobre el carbono carbonílico para dar una betaína dipolar, seguido de la pérdida de óxido de fosfina, generándose un alqueno. En esta fragmentación está implicado un oxafosfetano cíclico, el cual puede considerarse formalmente como un producto de cicloadición 2+2 del iluro sobre el compuesto carbonílico.



Debido a la fortaleza del enlace P=O, el paso final de la extrusión está termodinámicamente muy favorecido y permite la síntesis de alquenos no disponibles por otros métodos, tales como alquenos tensionados, alquenos terminales o bien sistemas de doble enlace no conjugados.

En nuestro caso el iluro se genera en presencia de un gran exceso de aldehído reactivo. El iluro está estabilizado por el efecto atractor de electrones del ácido carboxílico a través de un anillo aromático y es, además, resistente a la hidrólisis. La sal de fosonio se prepara a partir se prepara a partir de ácido 4-bromometilbenzoico, el cual no es volátil y por tanto, relativamente seguro de manejar, aunque algo irritante.

El ácido 4-bromometilbenzoico se genera a partir del correspondiente ácido 4-metilbenzoico mediante una reacción radicalaria que utiliza como iniciador peróxido de benzoílo y como fuente de bromo N-bromosuccinimida.



Material	Montajes y equipos
Matraz de boca esmerilada	Equipo de reflujo
Refrigerante de reflujo	Equipo de filtración por succión
Torre de desecante	Placa calefactora e imán
Büchner y Kitasatos	

1.- Preparación del ácido 4-bromometilbenzoico

Reactivos	Cantidad	Observaciones
Acido 4-metilbenzoico	2.72g	Tóxico
N-bromosuccinimida	3.60g	Irritante
Peróxido de benzoílo	0.20 g	Explosivo
Clorbenceno	25 ml	Inflamable
Hexano		Inflamable

NOTA: El peróxido de benzoílo es un agente oxidante y propenso a explotar si se caliente o tritura como sólido seco. Manejar con extrema precaución

2.- Preparación de la sal de fosfonio

Reactivos	Cantidades	Observaciones
Á. 4-bromometilbenzoico	4.30 g	Irritante
Trifenilfosfina	5.20 g	Irritante
Acetona		Inflamable
Éter dietílico		Inflamable

Procedimiento

1.- Preparación del ácido 4-bromometilbenzoico

Se colocan 2.7 g de ácido 4-metilbenzoico y 3.6 g de N-bromosuccinimida. Añadir el peróxido de benzoílo con cuidado de que no se adhiera al esmerilado del matraz. Por último añadir 25 ml de clorobencen, arrastrando el sólido que pudiera haber quedado en las paredes interiores del matraz. Seguidamente se calienta la mezcla suavemente a reflujo durante 1 hora con agitación magnético. Tras ese periodo se enfría el matraz en un baño de hielo durante 10 minutos y se filtra el precipitado por succión. El residuo se lava con hexano (3x10 ml) y se transfiere a un vaso de precipitado. Se añaden 50 ml de agua y se agita durante 10 minutos para disolver la succinimida. Se filtra, de nuevo por succión y el precipitad se lava sucesivamente con agua (2x10 ml) y hexano (2x10 ml). Se seca el producto pasando una corriente de aire en el Büchner. Se pesa u se usa en la siguiente etapa (determinar el punto de fusión).

2. Preparación del bromuro de 4-carboxibenciltrifenoxofosfonio

Disolver el ácido 4-bromometilbenzoico (4.30g, 20 mmol) y la frifenilfosfina (5.20g, 20mmol) en 60 ml de acetona en un matraz de 100 ml. Recluir la mezcla durante 45 minutos. Tras ese periodo, enfriar la mezcla de reacción y filtrar la sal de fosfonio precipitada por succión. Lavar el sólido con éter dietílico y secarlo por succión. Pesar el producto, medirle el punto de fusión y usarlo en la siguiente etapa.

3.- Preparación del ácido 4-vinilbenzoico

Colocar el bromuro de 4-carboxibenciltrifenilfosfonio (3.76g, 8 mmol), el formaldehído acuoso (32 ml) y 15 ml de agua en un erlenmeyer de 250 ml, equipado con agitador magnético. Agitar vigorosamente, sujetando el erlenmeyer con una pinza y añadir una disolución de hidróxido sódico (2.5g en 15 ml de agua). Agitar la mezcla durante 45 minutos y filtrar el precipitado por succión, lavándolo con agua. Acidificar el filtrado, y las aguas de lavado con ácido clorhídrico concentrado y filtrar el precipitado resultante por succión. Recristalizar el producto con etanol acuoso y pesar. Determinar el punto de fusión

A large, light blue watermark of the word "Quiored" is oriented diagonally across the page, from the bottom left towards the top right.