

PRÁCTICA 7

REACCIÓN DE GRIGNARD

PREPARACIÓN DE TRIFENIL CARBINOL

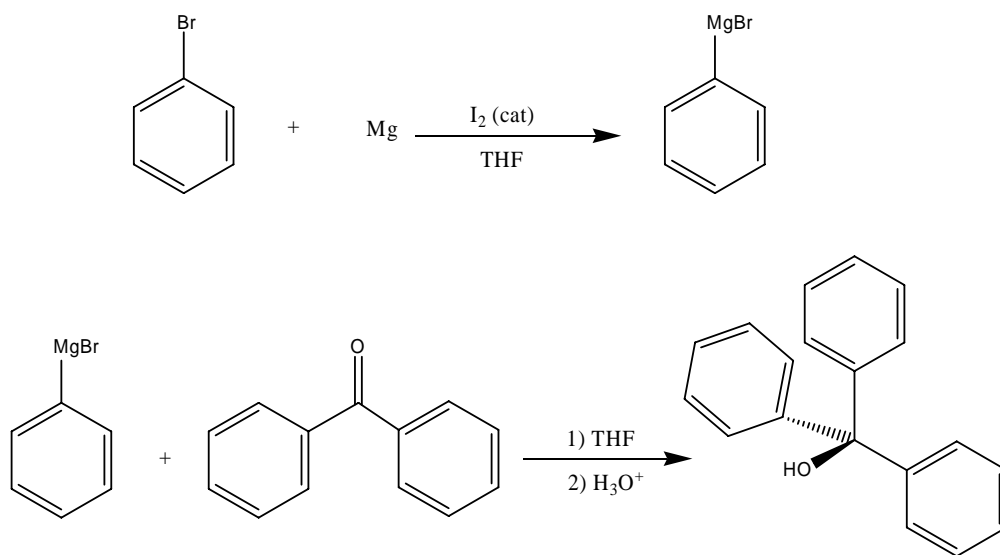
OBJETIVOS.

- ✓ Ilustrar en el laboratorio la reacción de Grignard como un ejemplo de la reacción de adición nucleofílica a compuestos carbonílicos.
- ✓ Realizar procedimientos típicos de adición de carbaniones a cetonas o ésteres en medio anhidro, para obtención de alcoholes terciarios.

GUÍA DE ESTUDIO.

- 1) Adición nucleofílica, mecanismo general.
- 2) Reacción de Grignard. Propiedades de compuestos organometálicos y adición a cetonas.
- 3) Obtención de alcoholes. Propiedades y normas de seguridad en el manejo de todas y cada una de las sustancias involucradas (reactivos y productos).
- 4) Análisis, reacciones y fundamentos químicos de la técnica.

REACCIÓN.



MATERIAL.

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1 Agitador de vidrio | 1 Tapón esmerilado* |
| 1 Matraz Kitazato de 250 ml con manguera | 1 Colector |
| 1 Espátula | 1 Embudo de filtración rápida |
| 1 Vaso de precipitado de 100 ml* | 1 Embudo de sólidos |

1 Vial*

- 1 Termómetro de -10 a 400 °C
- 1 Recipiente para baño María
- 2 Pinzas de tres dedos con nuez
- 1 Probeta graduada de 25 ml
- 1 Embudo Buchner con adaptador de hule
- 1 Recipiente de peltre
- 1 Matraz de bola de dos bocas***
- 2 Trampas de humedad***
- 1 "T" de destilación.
- 2 Matraces Erlenmeyer de 125 ml
- * **En la estufa, se los entrega su maestro.**

- 1 Parrilla con agitación
- 1 Barra de agitación magnética
- 1 Pipeta graduada de 10 ml***
- 1 Pipeta graduada de 1 ml***
- 1 Refrigerante para agua con mangueras***
- 1 Vidrio de reloj.
- 1 Porta termómetro.
- 1 Elevador
- 1 Embudo de separación***
- 1 Matraz balón de 25 ml

☞ SUSTANCIAS.

	Cantidad
Magnesio en viruta	0.7 g
Tetrahidrofurano anhidro	18 ml
Ácido sulfúrico concentrado	1.4 ml
Yodo	0.1 g
Cloruro de calcio anhidro	30 g
Bromobenceno	2.9 ml
Benzofenona	1.6 g
Cloruro de sodio	15 g
Sulfato de sodio anhidro	4.0 g
Éter etílico	40 ml
Cloruro de amonio (sol. 10%)	20 ml
Hexano	20 ml
Benzoato de etilo	1 ml

☞ PROCEDIMIENTO.

Secar el material perfectamente y preparar dos trampas de humedad con cloruro de calcio anhidro.

I. Bromuro de fenil magnesio.

En el matraz pera Quickfit de dos bocas colocar 0.3 g (0.0125 at. g.) de viruta de magnesio y un cristal de yodo, agregar 1 ml de Tetrahidrofurano (1) y adaptar el embudo de separación con la llave cerrada en la boca inclinada; en la otra boca del matraz colocar un refrigerante de agua en posición de reflujo y en la parte superior de éste un tubo con cloruro de calcio.

En el embudo de separación colocar 1.3 ml (1.9 g, 0.0121 moles) de bromobenceno (de preferencia recién destilado) y tapar el embudo con el otro tubo de calcio y dejar gotear el matraz alrededor de 0.2 ml de bromobenceno, sin agitar, para tener una concentración local alta (2) una vez que la reacción se inicia, agregar 7 ml de THF seco en el embudo de adición (para diluir el bromobenceno restante), agitando continuamente, agregar el resto de esta solución gota a gota de tal forma de tener una ebullición suave y continua (2). Si la reacción no se inicia puede inducirse mediante:

- a) Adición de otro cristal de yodo.
- b) Calentamiento suave agitando continuamente, con un baño de agua a 50 °C. Si el color del yodo desaparece y la ebullición continúa una vez retirado el baño, la reacción se ha iniciado.
- c) Adición de otro cristal de yodo y frotándolo sobre el magnesio contra la pared del matraz agitando con movimiento circular (sin romper el matraz) con una varilla seca.
- d) Adición de unas gotas de reacción ya iniciada.
- e) Adición de gotas de dibromoetano.

No permitir que ésta se suspenda. Si la ebullición disminuye sensiblemente, calentar la mezcla de reacción suavemente con el baño de agua a 50 °C.

La reacción termina cuando todo el magnesio se ha desintegrado y la solución adquiere turbidez de color café.

Si es necesario, calentar a reflujo durante 10 minutos.

II. a Adición de benzofenona (3).

En el embudo separación colocar 1.2 g (0.007 moles) de benzofenona y disolver en 6 ml de THF seco, adicionar lentamente esta solución al reactivo de Grignard, agitando y enfriando solamente lo necesario para mantener una ebullición suave. Terminada la adición calentar a reflujo durante 20 minutos.

Verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados de 150 ml con 10 g de hielo. Lavar el matraz de pera con 5 ml de éter común, y verterlo en el vaso.

Para lograr la hidrólisis completa se agrega una solución de ácido sulfúrico al 5%, hasta disolver el sólido (4). La mezcla se transfiere a un embudo de separación, separando la fase orgánica (THF, éter y producto). La fase acuosa se somete a una extracción múltiple con éter etílico (2 x 7 ml). Se reúnen los extractos orgánicos, en el embudo de separación, y enseguida se lavan con 20 ml de una solución de cloruro de amonio al 10 % y después con una solución saturada de cloruro de sodio. Secar la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro, filtrar y destilar el éter-THF casi a sequedad. El residuo se cristaliza vertiéndolo en 15 ml de hexano. El sólido formado se filtra y se determina su punto de fusión y rendimiento.

II. b Adición de benzoato de etilo (3).

En el embudo de separación colocar 0.6 ml (0.62g, 0.004 moles) de benzoato de etilo y 5 ml de THF, adicionar lentamente y con agitación esta solución al reactivo de Grignard. Terminada la adición calentar a reflujo durante 20 minutos.

Continuar con el procedimiento descrito en la alternativa II a.

NOTAS:

- (1) El éter y el THF son muy inflamables debiendo evitarse la presencia de chispas, flamas de cigarrillos encendidos, sobrecalentamientos, etcétera. En su manejo se debe extremar las precauciones de seguridad y en esta práctica específicamente, mantener condiciones anhidras.

- (2) La reacción es difícil de iniciar en presencia de agua, oxígeno o alcohol y el rendimiento disminuye notablemente.
- (3) En la alternativa II a se utilizó una relación molecular de benzofenona a reactivo de Grignard 1:2. En la alternativa II b se utilizó una relación molecular de benzoato de etilo a reactivo de Grignard de 1:3.
- (4) El THF es soluble en agua acidulada.

CUESTIONARIO.

- 1) Describa un método para eliminar el agua del éter etílico y tetrahidrofurano.
- 2) ¿Cuál es la evidencia que muestra que la reacción de Grignard ha terminado?
- 3) ¿Qué productos se formarán, si la benzofenona o el benzoato de etilo son adicionados al reactivo de Grignard con trazas de agua?
- 4) ¿Cómo se detienen la reacción?
- 5) ¿Por qué es necesario acidular?
- 6) ¿Las soluciones utilizadas en los lavados son inocuas?

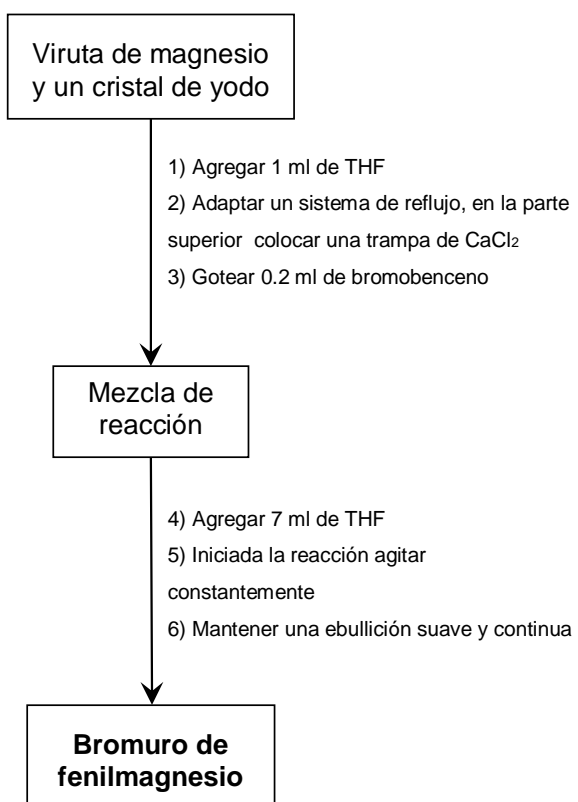
BIBLIOGRAFÍA.

- Brewster, R. Q. y Vander, Werf C. A., Curso práctico de química orgánica, 2ª. Edición, Alambra, España, 1970. pp. 236.
- Morrison, R. T. y Boyd, R. N., Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano, México, 1973.pp. 91. 1976 pp. 94, 515, 525, 647
- Cremlyn, R. J. W. y Still, R. H., Named and Miscellaneous Reactions in Practical Organic Chemistry. Heineman Educational Books Ltd., London, 1967. pp. 66

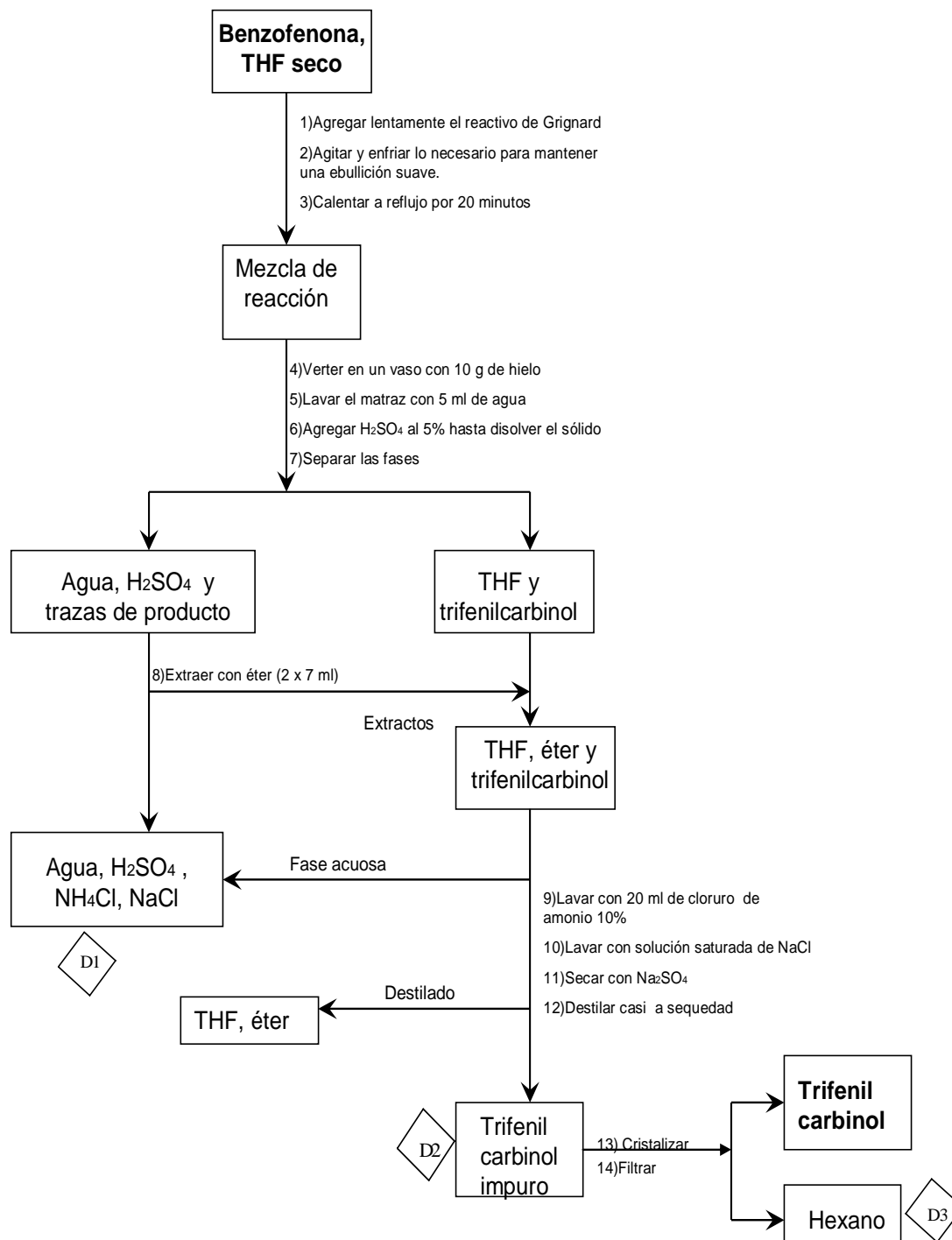
REACCIÓN DE GRIGNARD

OBTENCIÓN DE TRIFENIL CARBINOL

1ª parte



2ª parte



D1: Neutralice y deseché por el drenaje.

D2, D3: Recuperar el disolvente por destilación, envíe colas a incineración

Trifenilcarbinol.

