

**FACULTAD DE QUIMICA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA**

**PROGRAMA EXPERIMENTAL DEL CURSO DE QUIMICA ORGANICA III,
clave 1506 (Nvo. Plan de estudios),**

No. de Experimento	Experimento
0	Reglas de seguridad.
1	Sustitución nucleofílica aromática. Obtención de 2,4-dinitrofenilhidrazina y 2,4-dinitrofenilnilina.
2	Reducción de derivados nitrados. Reducción selectiva de derivados nitrados. Obtención de m-nitroanilina.
3	Identificación de Aminas.
4	Acoplamiento de sales de diazonio. Obtención de anaranjado de metilo y Naranja II.
5	SEMINARIO
6	Síntesis de Sulfanilamida. (1ª. Parte)
7	Síntesis de sulfanilamida. (2da. Parte)
8	Identificación de aldehidos y cetonas
9	Reacciones de condensación para formar enlaces C-C. a) Condensación Benzoinica b) Condensación aldólica cruzada. Obtención de dibenzalacetona
10	Reacción de Knoevenagel. Obtención de ácido cinámico
11	SEMINARIO
12	Experimento de reposición. Obtención de bencilo a partir de benzoína. Transposición bencílica. Reacción del haloformo Obtención de antrona por reducción de antraquinona

SUSTITUCION NUCLEOFILICA AROMATICA.

a) OBTENCION DE 2,4-DINITROFENILHIDRAZINA Y 2,4-DINITROFENIL-ANILINA

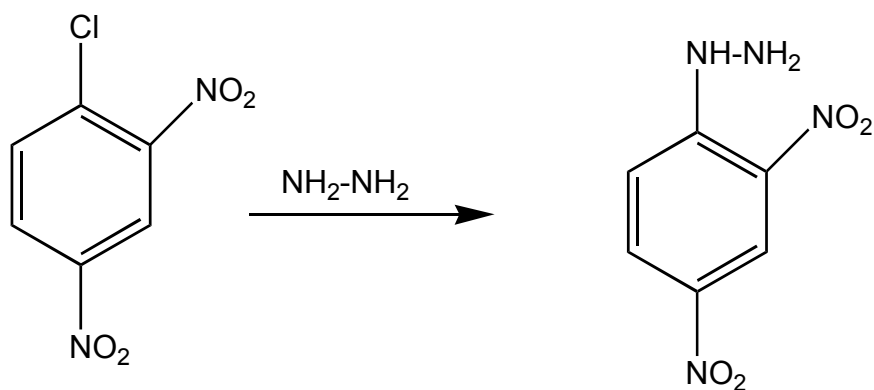
1. OBJETIVOS

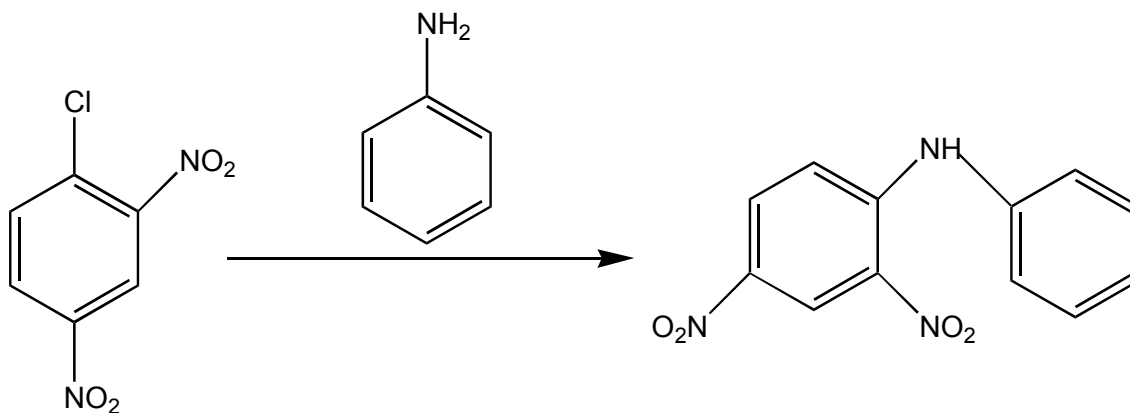
- Ilustrar en el laboratorio una reacción de sustitución nucleofílica aromática
- Obtener 2,4-dinitrofenilhidrazina que se usa como reactivo para identificar compuestos carbonílicos.

2. ANTECEDENTES

- Sustitución nucleofílica aromática, condiciones necesarias para que se efectúe.
- Comparación de estas condiciones, con las que se requieren para efectuar una sustitución electrofílica aromática.
- Utilidad de la sustitución nucleofílica aromática.
- Diferencias con la sustitución nucleofílica alifática.
- Toxicidad de reactivos y productos

3. REACCION





4. PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

a) 2,4-dinitrofenilhidrazina

En un matraz Erlenmeyer de 50 ml disolver 0.5 g de 2,4-dinitroclorobenceno en 5 ml de etanol de 96° tibio (40-50°) . Con agitación constante agregar, gota a gota, 0.7 ml de hidrato de hidrazina. Al terminar la adición, calentar la mezcla (sin que hierva) por 10 minutos. Se enfría y filtra al vacío y el precipitado se lava en el mismo filtro con 3 ml de agua caliente y posteriormente con 3 ml de alcohol tibio. Se seca al vacío, se pesa y se calcula rendimiento práctico, punto de fusión y cromatoplaça.

b) 2,4-dinitrofenilánilina

Colocar en un matraz Erlenmeyer de 50 ml, 10 ml de etanol, 0.5 g de 2,4-dinitroclorobenceno y 0.5 ml de anilina. Calentar la mezcla de reacción con agitación constante, en baño María, durante 15 minutos, sin llegar a la ebullición. Filtrar al vacío el sólido formado. Recristalizar de etanol, filtrar, secar y determinar punto de fusión, rendimiento práctico, y cromatoplaça.

5. CUESTIONARIO

- Escriba la fórmula de tres compuestos aromáticos que puedan ser susceptibles de sufrir una sustitución nucleofílica aromática, fundamentando su elección.
- Mediante una reacción química explique ¿porqué el 2,4-dinitroclorobenceno es tan irritante a la piel, a las mucosas y a los ojos?.
- ¿En qué posición debe encontrarse el grupo saliente con respecto al (ó los) grupos atractores de electrones?.
- ¿Qué sustituyentes son buenos grupos salientes? ¿Porqué?
- ¿Qué tan tóxico es el 2,4-dinitroclorobenceno?.
- ¿Cuál es la toxicidad del hidrato de hidrazina?
- ¿Es tóxica la anilina?

- h) Escriba un diagrama de manejo de desechos de la reacción efectuada. (Diagrama ecológico)
- i) ¿Qué sustancias se encuentran en los efluentes líquidos y en los desechos sólidos de la reacción?
- j) ¿Cómo debe tratarlos para después descartarlos en el drenaje?

6. BIBLIOGRAFIA

- 1) Vogel, A. I. , ***Elementary Practical Organic Chemistry, Part I, Small Scale Preparation***. Longmans. London, 2nd. Edition, 3rd. Impr. (1970), pág. 308
- 2) Helmkamp, G. K. and Johnson Jr. H. W., ***Selected Experiments in Organic Chemistry***, Freeman and Co. Inc. London (1964), pág. 108
- 3) Morrison, R. T. and Boyd, R. N., ***Organic Chemistry.***, Prentice-Hall Inc., U.S.A. (1992), pág. 944,952-967.
- 4) Gould, E. S. ***Mechanism and Structure in Organic Chemistry***, Holt, Rinehart and Winston, U.S.A. (1959), pág. 452.
- 5) Wade, L. G.,JR., ***Química Orgánica***, Prentice-Hall Hispanoamericana, México(1993), pág. 202-203, 795.
- 6) Paula Yurkanis ***Bruice., Organic Chemistry***, Prentice-Hall Inc., U.S.A. (1995), pág. 614-618, 929.
- 7) Francis A. Carey and Richard J. Sundberg, ***Advanced Organic Chemistry***, Plenum Press Inc. U.S.A. (1990), pág. 579-587.

REDUCCION DE DERIVADOS NITRADOS

OBTENCION DE m-NITROANILINA A PARTIR DE m-DINITROBENCENO

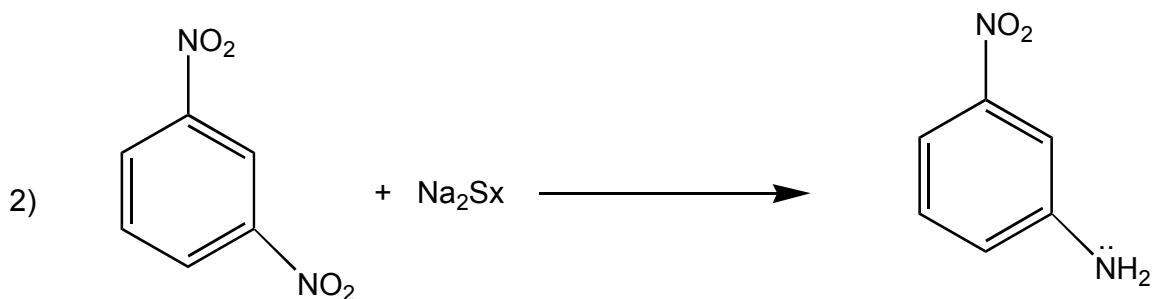
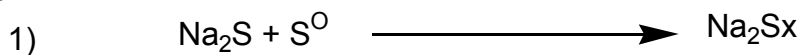
1. OBJETIVOS

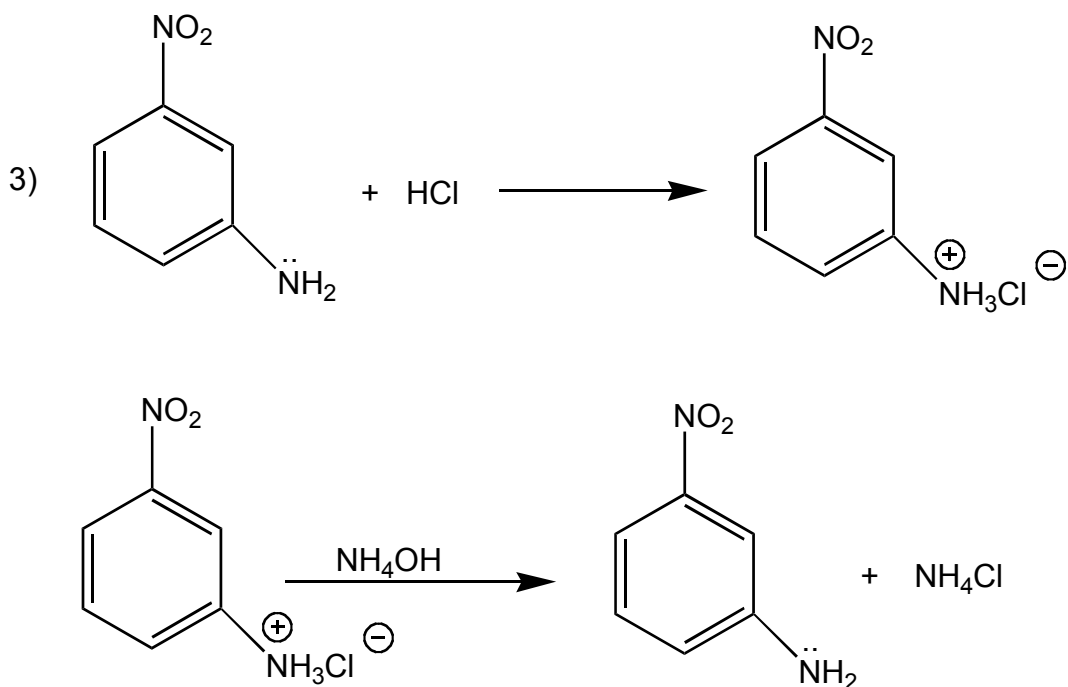
- Que el alumno efectúe una reducción selectiva de un grupo nitro.
- Que obtenga m-nitroanilina a partir de m-dinitrobenzeno y que los separe por sus características ácido-base.

2. ANTECEDENTES

- Diferentes agentes reductores para obtener aminas a partir de derivados nitrados.
- Agentes reductores selectivos de grupos nitro más empleados en el laboratorio.
- Importancia de esta reacción como método preparativo de aminas.
- Reducción de derivados nitrados en medio básico y productos que se pueden aislar en esta reducción.
- Efecto de los sustituyentes en la regioselectividad de la reducción selectiva de compuestos polinitrados.
- Toxicidad de reactivos y productos.

3. REACCION





4. PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

Se prepara, en la campana, una solución de polisulfuro de sodio, disolviendo 4g de sulfuro de sodio, ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), en 15 ml de agua y adicionando 1 g de azufre en polvo fino. Se calienta, agitando, hasta disolución del azufre y obtener una solución nítida. Trasvasarla aun embudo de separación.

En un matraz Erlenmeyer de 125 ml, se colocan 2.5 g de m-dinitrobenzeno y 20 ml de agua. Se calienta la mezcla suavemente y con agitación hasta que comience a hervir . En este momento, sin dejar de agitar, se agrega lentamente, la solución de polisulfuro de sodio y se deja hervir nuevamente por 30 minutos más (No deje secar la mezcla de reacción, si ésto ocurre, agregue agua). Se enfria (se puede agregar hielo) obteniéndose un sólido. Se filtra al vacío y se lava con agua fría, hasta que el agua de lavado sea ligeramente amarilla.

El sólido se pasa a un matraz Erlenmeyer de 125 ml, que contenga 15 ml de agua y 3.5 ml de HCl conc. y se hierve, con lo cual se disuelve la m-nitroanilina, quedando suspendidos el azufre y el m-dinitrobenzeno que no hayan reaccionado. Se filtra en caliente y el sólido se desecha. Al filtrado se le agrega una solución concentrada de amoniaco hasta pH alcalino, precipitando la m-nitroanilina, la cual se filtra y se recristaliza de agua hirviendo. Determine punto de fusión y cromatoplaca.

5. CUESTIONARIO

- a) ¿Cómo obtuvo el polisulfuro de sodio?
- b) ¿De que manera eliminó el m-dinitrobenceno que no reaccionó?
- c) ¿Cómo eliminó el azufre que se produjo en el seno de la reacción?
- d) ¿Cómo regeneró al final la amina ya purificada?
- e) ¿Qué le sucedería a usted si permanece en contacto directo prolongado con la m-nitroanilina?
- f) ¿Es tóxico el m-dinitrobenceno?
- g) ¿Qué papel juega el azufre en la naturaleza? ¿Es importante?
- h) ¿Qué pH tienen los efluentes líquidos de la reacción?
- i) Escriba un diagrama de manejo de desechos de la reacción efectuada.
(Diagrama ecológico)

6. BIBLIOGRAFIA

- 1) Vogel, A. I., ***Textbook of Practical Organic Chemistry***, 3rd. Ed. Longmans, London, (1970), pág. 563-574.
- 2) Cremlyn, R. J. W. and Still R. H.; ***Named and Miscellaneous Reactions in Practical Organic Chemistry***, Heinemann Educational Books, Ltd., London (1967).
- 3) Roberts, J. D. and Caserio, M. C., ***Basic Principles of Organic Chemistry***, W. A. Benjamin Inc. Ca. U.S.A. (1964).
- 4) Allinger N. L. *et al*, ***Química Orgánica*** Editorial Reverté, S. A., España (1975).
- 5) ***Org. React.*** 20 455-481.
- 6) T.W. Graham Solomons. ***Fundamentals of Organic Chemistry***, John Wiley and Sons. Inc. U.S.A. (1994), Pág. 635-639, 787, 798-799.
- 7) Louis F. Fieser and Kenneth Williamson; ***Organic Experiments.***, D.C. Heath and Company. U.S.A. (1992), Pág. 596.
- 8) Wade L.C., J.R.; ***Química.Orgánica***, Prentice-Hall Hispanoamericana. México (1993), pág 912

IDENTIFICACION DE AMINAS

METODO DE HINSBERG

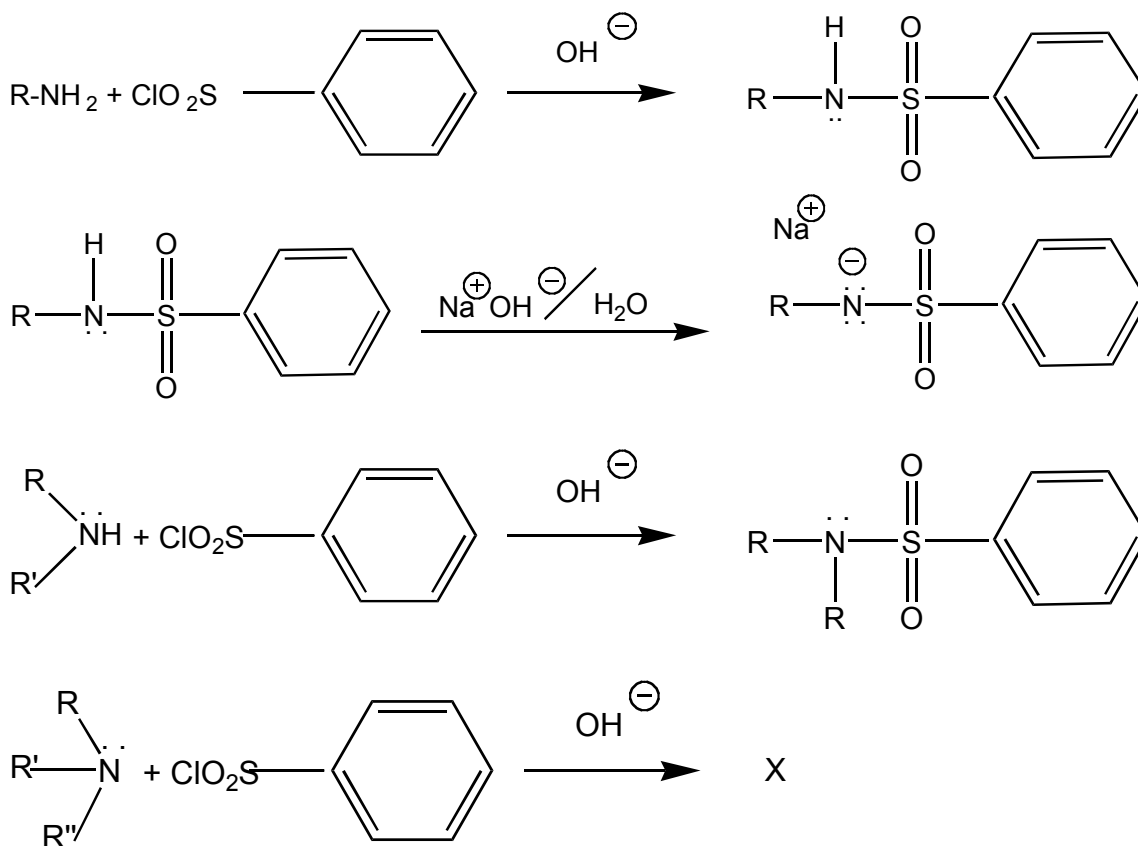
1. OBJETIVO

a) Separar e identificar mezclas de aminas primarias, secundarias y terciarias por el método de Hinsberg.

2. ANTECEDENTES

- Propiedades químicas de las aminas primarias, secundarias y terciarias.
- Comportamiento de las aminas primarias y secundarias cuando se les trata con cloruros de ácidos carboxílicos y con cloruros de ácidos sulfónicos.
- Comportamiento de las aminas terciarias cuando se les trata con el reactivo de Hinsberg.
- Comportamiento de solubilidad de las sulfonamidas en soluciones acuosas ácidas y básicas.
- Toxicidad de reactivos y productos.

3. REACCION



4. PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

En un tubo de ensayo coloque 0.3g (aproximadamente 6 gotas) de la amina o mezcla de ellas. Agregue 5 ml de hidróxido de sodio al 10% y 0.56g (aproximadamente 8 gotas de cloruro de bencensulfonilo) ó 0.6g de cloruro de p-toluensulfonilo. Tape el tubo con un tapón de corcho y agite energicamente. Destape y caliente a baño María de 5 a 10 minutos. Enfríe al chorro de agua, deje reposar y observe. Si aparece(n) otra(s) fase(s), sólida(s) o líquida(s) y ésta(s) permanece(n) después de diluir con 10 ml de agua, entonces se separa(n) de la fase acuosa, por filtración o extracción según sea el caso.

Acidule la fase acuosa con HCl al 10% hasta pH=3 y si aparece un precipitado u otra fase, ésto indicará la presencia de amina primaria.

Mezcle las fases diferentes a la acuosa y agregue HCl al 10% hasta pH=3, (medir con papel pH). Si no hay disolución, es indicio de amina secundaria, si la disolución es total, indica la presencia de amina terciaria. Si la disolución es parcial, ésto es indicio de la presencia de ambos tipos de aminas. Verifique la presencia de aminas terciarias separando la amina secundaria que no se disolvió y alcalinizando la porción soluble en la fase acuosa ácida con NaOH al 10%. La aparición de otra fase distinta a la acuosa confirmará la presencia de amina terciaria.

* La prueba de Hinsberg falla para algunas aminas que contienen grupos - OH, - NO₂ y - COOH, pues se comportan como aminas primarias aunque no lo sean.

5. CUESTIONARIO

- ¿Como es el comportamiento de una amina primaria cuando se le trata con el reactivo de Hinsberg?
- ¿Cuál es el comportamiento de una amina secundaria cuando se le trata con el reactivo de Hinsberg?
- ¿Como se comporta una amina terciaria con el reactivo de Hinsberg?
- ¿Como puede separar una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias de una manera cuantitativa?
- ¿Como se hidrolizan las sulfonamidas para recuperar las aminas correspondientes?
- Escriba un diagrama de manejo de desechos de la reacción efectuada. (Diagrama ecológico)
- ¿Cual es la toxicidad de los reactivos empleados en este experimento?

6. BIBLIOGRAFIA

- 1) Shriner R.L., Fuson R.C. & Curtin D.Y. **Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos**. Ed. Limusa Wiley, México 1966, pág 135.
- 2) Vogel A.I. **Elementary Practical Organic Chemistry, Part II**, Longmans Group Ltd, London 2nd. Edition 1971, pág 153-155, 205.
- 3) Francis A. Carey and Richard J. Sundberg, **Advanced Organic Chemistry. Part. B**, Reactions and Synthesis, Plenum Press. U.S.A. (1990) pág.686-689.
- 4) Andrew Streitwieser, Clayton H. Heath Cock, **Introduction to Organic Chemistry**, Mc Millan Publishing Company, Republic of Singapore (1992) pág. 727-731.
- 5) Morrison R.T. & Boyd R.N.; **Organic Chemistry**, Prentice-Hall, Inc. U.S.A. (1992) pág. 828-837

ACOPLAMIENTO DE SALES DE DIAZONIO.

OBTENCION DE ANARANJADO DE METILO Y NARANJA II

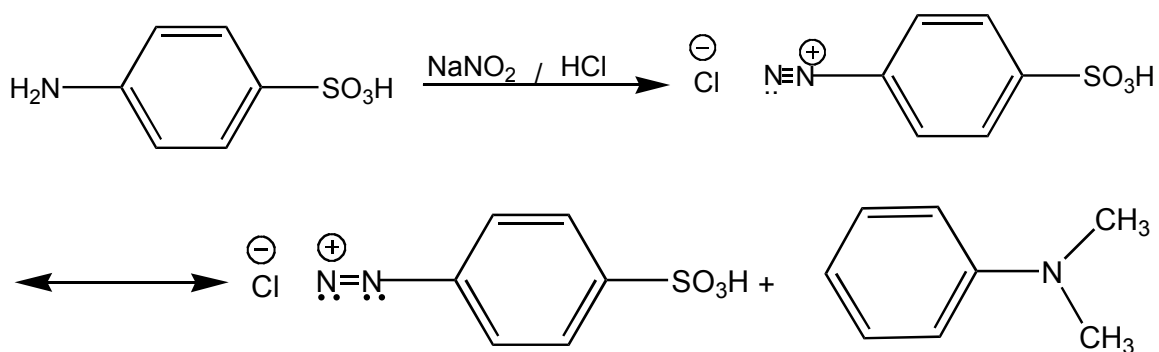
1. OBJETIVOS

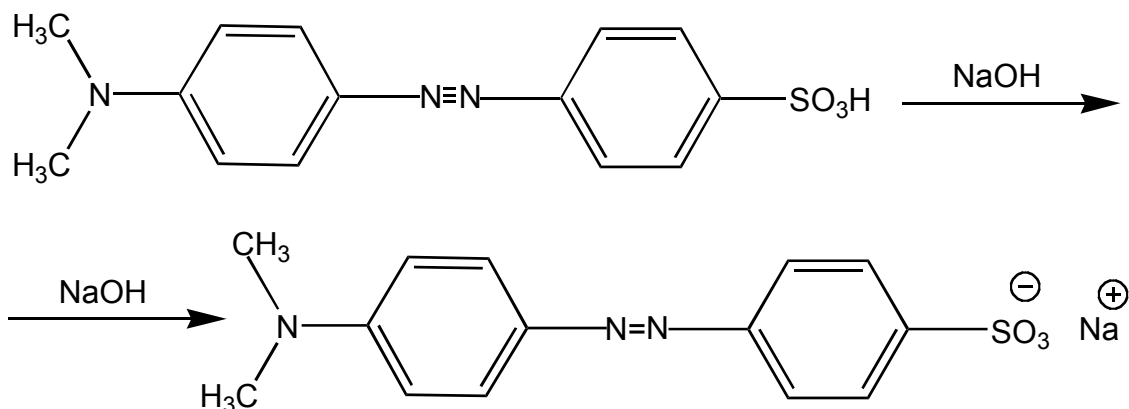
- Ilustrar en el laboratorio las reacciones de acoplamiento (copulación) de las sales de diazonio
- Obtener colorantes azoicos, a partir las reacciones de diazoación y acoplamiento de la sal de diazonio del ácido sulfanílico, (obtenido en un experimento previo al presente).
- Aplicar las propiedades químicas de los compuestos obtenidos, para la tinción de diferentes fibras.

2. ANTECEDENTES

- Formación de las sales de diazonio.
- Estabilidad de las sales de diazonio aromáticas.
- Salas de diazonio como agentes electrofílicos.
- Condiciones de reacción de sustitución electrofílica de las sales de diazonio con fenoles y con aminas.
- Efecto del pH en las reacciones de acoplamiento (copulación) de las sales de diazonio con aminas y con fenoles.
- Características estructurales de los colorantes.
- Métodos para aplicar colorantes a los diferentes tipos de fibras.
- Toxicidad de reactivos y productos.

3. REACCION





4. PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

ANARANJADO DE METILO:

En un vaso de precipitados de 125 ml, coloque 1 g de ácido sulfanílico, 0.6 ml de dimetilaminina y 0.5 ml de ácido clorhídrico concentrado; agregue 5 ml de agua y enfríe la mezcla hasta tener una temperatura de 0 - 5 °C.

En otro vaso de precipitados de 125 ml, prepare una solución de 0.35 g de nitrito de sodio disueltos en 2.5 ml de agua. Manteniendo la temperatura abajo de 5 °C agregue gota a gota y con agitación constante la solución de nitrito de sodio a la solución de la amina y el ácido sulfanílico, preparada anteriormente. Una vez terminada la adición agite la mezcla hasta que tome la temperatura ambiente. La mezcla adquiere una coloración rojo vino obscuro.

Agregue gota a gota y agitando, una solución de sosa al 10% hasta tener un pH=10. Caliente la mezcla de reacción con agitación constante, retire el recipiente en el momento en que se inicia la ebullición. Enfríe en hielo Si fuese necesario, induzca la cristalización y filtre. Lave con agua helada y seque el producto en el desecador o en la estufa para posteriormente pesarlo. El anaranjado de metilo precipita como sal sódica.

NARAJA II:

Reacción de Diazoación

Coloque 0.4 g de carbonato de sodio en un vaso de precipitados de 125 ml y adicione 10 ml de agua. Agregue 1 g de ácido sulfanílico hasta disolución total. Coloque la solución en baño de hielo-sal. Adicione a la mezcla de reacción 10 g

de hielo picado y 4 ml de solución de nitrito de sodio al 10% y 4 ml de ácido clorhídrico al 20% v/v. Al cabo de unos minutos se forma la sal de diazonio.

Reacción de Acoplamiento

Disuelva en un matraz Erlenmeyer 0.8 g de beta-naftol en 4 ml de hidróxido de sodio al 10% calentando si es necesario. Enseguida enfríe en baño de hielo-sal hasta 0-5 °C. Una vez fría la solución, adicione la sal de diazonio, manteniendo la mezcla de reacción en baño de hielo-sal y con agitación constante.

Terminada la adición, deje reposar la mezcla a temperatura ambiente durante 15-20 minutos.

Agregue 4 g. de cloruro de sodio, calentar casi a ebullición hasta disolución completa y enfríe en baño de hielo hasta la cristalización de la mayor parte del producto. Filtre al vacío, lave con 2 ml de etanol frío, seque al vacío y pese el producto obtenido. Tome punto de fusión y cromatoplaca.

Pruebas de tinción

En un matraz o vaso pequeño, colocar 10 ml de solución al 1% del colorante, agregar cortes pequeños de diferentes telas: algodón, lana o seda (preferentemente blancos). Hervir durante 5 minutos, y posteriormente lave los cortes de tela con agua. Observe y anote sus resultados.

6. DIAGRAMA ECOLOGICO

7. CUESTIONARIO

- Explique ¿cuál es la razón por la que las sales de diazonio aromáticas son relativamente estables?
- ¿Cómo evita que se descompongan las sales de diazonio?
- ¿Qué diferencia se requiere en el pH de la mezcla de reacción para que el acoplamiento de las sales de diazonio sea óptimo con fenoles y con aminas?
- ¿Qué es un colorante y cómo imparte color a una tela?
- ¿Cómo reacciona el ácido sulfanílico con el carbonato de sodio?
- ¿Qué productos se tienen en la mezcla de reacción en cada caso?
- Escriba un diagrama de manejo de desechos de la reacción efectuada. (Diagrama ecológico)

8. BIBLIOGRAFIA

- Vogel, A. I. , *Elementary Practical Organic Chemistry*, Part I, Small Scale Preparation. Longmans. London, 2nd. Edition, 3rd. Impr. (1970) pág. 293
- Brewster RQ., Vanderwerf C.A., McEwen W.E, *Curso Práctico de Química Orgánica*. Editorial Alhambra, Madrid, México. 2a Edición, 1970. pág 27-A.

- 3) Roberts, J. D. and Caserio, M. C., **Basic Principles of Organic Chemistry**, W. A. Benjamin Inc. Ca. U.S.A. (1964), Págs. 892-895 y 1048-1053
- 4) Louis F. Fieser and Kenneth Williamson, **Organic Experiments**, D.C. Heath and company. U.S.A. (1992), pág. 394,396,529,531.
- 5) Paula Yurkanis Bruice, **Organic Chemistry**,Prentice-Hall. U.S.A. (1995) pág. 607.
- 6) Francis A. Carey and Richard J. Sundberg, **Advanced Organic Chemistry Part. B, Reactions and Synthesis**. Plenum Press. U.S.A.(1990) pág. 504-516.
- 7) Morrison, R.T. and Boyd. R.N., **Organic Chemistry**, Prentice-Hall Inc. U.S.A. (1992), pág. 864, 866, 868-873.

**DERIVADOS DE ACIDOS SULFONICOS
OBTENCION DE SULFANILAMIDA. PRIMERA PARTE:**

**PREPARACION DE CLORURO DE p-ACETAMIDOBENCEN-SULFONILO
(CLORURO DE N-ACETILSULFANILILO).**

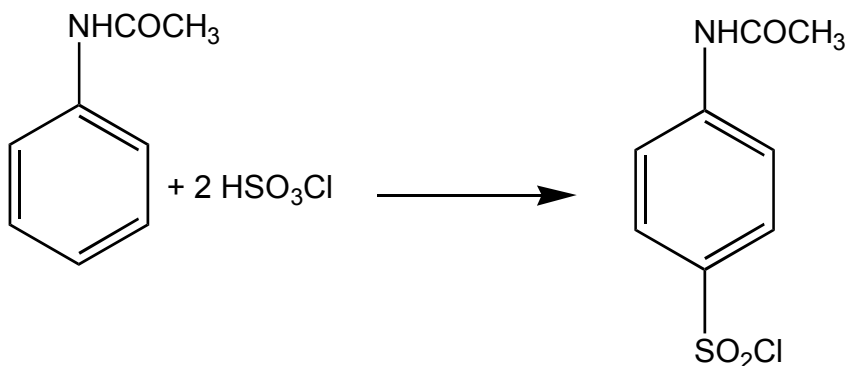
1. OBJETIVOS

- a) Ilustrar una reacción de clorosulfonación en un anillo aromático.
- b) Efectuar la preparación de un cloruro de sulfonilo intermediario derivado de acetanilida.

2. ANTECEDENTES

- a) Reacciones de formación y principales aplicaciones de los cloruros de ácidos sulfónicos aromáticos.
- b) Comportamiento de la anilina y la acetanilida frente al ácido clorosulfónico.
- c) Toxicidad de reactivos y productos

3. REACCION



4. PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

La clorosulfonación se realiza cuidando que el material esté perfectamente seco, sin disolvente y en la campana .
En un matraz Erlenmeyer de 250 ml coloque 5 g de acetanilida seca y caliente suavemente con mechero a través de la tela de alambre hasta fundirla. Suspenda el calentamiento y distribuya la amida en las paredes bajas del

matraz, rotándolo hasta que solidifique. Enfríe el matraz con la acetanilida en baño de hielo y adapte una trampa para gases, como se muestra en la figura . Usando guantes, mida 10 ml de ácido clorosulfónico en una probeta seca, los cuales se adicionan cuidadosamente en una sola operación al matraz que contiene la acetanilida. Conecte la trampa y saque el matraz del hielo para que la reacción comience. Rote el matraz ocasionalmente para que la mayor parte de la acetanilida reaccione y el desprendimiento de ácido clorhídrico gaseoso se efectúe a un ritmo rápido. Si el desprendimiento de ácido clorhídrico es violento, enfríe en hielo nuevamente. Después de 10 minutos, sólo quedan sin reaccionar unos cuantos granos de acetanilida; al llegar a este punto, caliente el matraz de reacción en baño de vapor por 10-15 minutos más. Enfríe el matraz con agua, vierta el contenido gota a gota y con agitación sobre 75-100 g de hielo contenidos en un vaso de precipitados, realice esta operación en la campana y con extrema precaución, ya que la reacción es muy violenta y se desprende gran cantidad de HCl (g). Use la varilla de vidrio para agitar efectivamente. Lave también cuidadosamente y con agua helada el matraz de reacción, recuperando el producto formado. Continúe la agitación hasta obtener una suspensión de un sólido blanco granular de cloruro de p-N-acetilsulfanililo. Separe el sólido por filtración y lávelo con agua fría. Maneje con precaución las aguas madres, ya que contienen una mezcla de HCl-H₂SO₄. Seque el producto ya sea colocándolo en un desecador o recristalizando de CH₂Cl₂.

5. CUESTIONARIO

- Escriba un mecanismo de reacción alternativo que explique la reacción de clorosulfonación.
- ¿Qué producto esperaría si en lugar de acetanilida utiliza anilina? Explique.
- Calcule la relación molar de la acetanilida y el ácido clorosulfónico en la reacción. Explique por qué se usa exceso de uno de ellos.
- Explique con reacciones ¿qué le ocurre al ácido clorosulfónico en presencia de agua?. ¿ al cloruro de bencensulfonilo con agua y calor?
- Escriba un diagrama de manejo de desechos de la reacción efectuada. (Diagrama ecológico)

6. BIBLIOGRAFIA

- Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S. **Introduction to Organic Laboratory Techniques**. W.B.Saunders Co. Philadelphia, 1976, pág 315.
- Vogel A. **Textbook of Practical Organic Chemistry**. 3rd Ed. Longmans, London. (1970) p. 1005-1007.
- Adams R., Johnson J.R., Wilcox C.F. **Laboratory Experiments in Organic Chemistry** 6th Ed. The McMillan Co. London (1970).

- 4) Allinger N.L., *et al.*, **Química Orgánica**. Ed. Reverté, S.A. España (1975).
- 5) Louis F. Fieser and Kenneth Williamson, **Organic Experiments**. D.C. Heath and Company. U.S.A. (1992), pág. 385 - 389.
- 6) Morrison, R.T. and Boyd R.N. **Organic Chemistry**. Prentice-Hall Inc. U.S.A. (1992), pág. 498,518,527.
- 7) Andrew Streitwieser and Clayton H. Heath Cock, **Introduction to Organic Chemistry**. Mc Millan Publishing Company. Republic of Singapore (1992), pág. 826.
- 8) T.W. Graham Solomons, **Fundamentals of Organic Chemistry**. John Wiley and Sons. Inc. U.S.A. (1994) pág. 721.

OBTENCION DE SULFANILAMIDA. SEGUNDA PARTE:

SUSTITUCION NUCLEOFILICA DEL CLORURO DE N-ACETIL-SULFANILILO (CLORURO DE p-ACETAMIDO BENCEN SULFONILO)

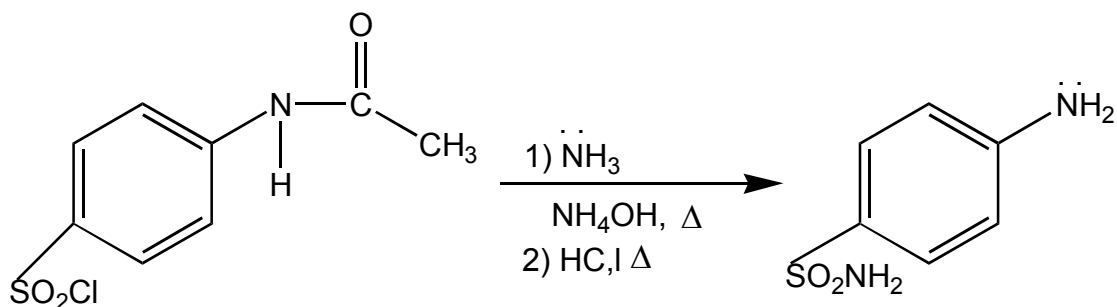
1. OBJETIVOS

- Efectuar una sustitución nucleofílica sobre un cloruro de ácido sulfónico
- Obtener la sulfanilamida que es un producto con acción farmacológica

2. ANTECEDENTES

- Reacciones de sustitución nucleofílica en ácidos clorosulfónicos.
- Hidrólisis de amidas de ácidos carboxílicos.
- Hidrólisis de amidas de ácidos sulfónicos
- Usos de la sulfanilamida y sulfas en general.
- Toxicidad de reactivos y productos.

3. REACCION



4. PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

Coloque 5 g de cloruro de N-acetilsulfanililo en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Agregue 15 ml de solución de hidróxido de amonio concentrado y 15 ml de agua, adaptando un sistema de reflujo. Caliente la mezcla de reacción a ebullición

con flama pequeña y agitación suave durante 5 minutos cuidando que no se seque; (si fuese necesario, agregue de 3 a 5 ml de agua). Enfríe exteriormente en baño de hielo, filtre y lave con agua helada, hasta eliminación del NH_4OH , (verifique este paso con papel pH). Seque el producto. Coloque la amida filtrada en un matraz y agregue lentamente y con agitación 2.5 ml de HCl concentrado y después 25 ml de agua, cuidando que el pH sea ácido. Caliente suavemente a ebullición durante 25 minutos hasta obtener una mezcla homogénea, cuidando que no se seque la reacción, (si es necesario agregue agua). Enfríe el matraz y agregue cuidadosamente bicarbonato de sodio sólido hasta tener $\text{pH}=7$. Enfríe en baño de hielo y filtre el sólido formado. Recrystalice de agua y determine punto de fusión y cromatoplaca.

5. CUESTIONARIO

- ¿Qué reacción se efectúa sobre el cloruro de N-acetilsulfanililo, cuando se le calienta con NH_4OH ?
- ¿Qué reacción se efectúa sobre el producto obtenido en el inciso anterior, cuando se hierve con HCl?
- ¿Porqué no se hidroliza la amida del ácido sulfónico?
- ¿Porqué agrega NaHCO_3 ? ¿Qué gas se desprende?
- Escriba un diagrama de manejo de desechos de la reacción efectuada. (Diagrama ecológico)

6. BIBLIOGRAFIA

- 1) Vogel A.I. ***A Textbook of Practical Organic Chemistry***. 3rd Ed. Longmans, London. (1970) pág. 1005-1007.
- 2) Adams R., Johnson J.R., Wilcox C.F. ***Laboratory Experiments in Organic Chemistry 6th Ed***. The McMillan Co. London (1970).
- 3) Allinger N.L., *et al.* ***Organic Chemistry***. Worth Pub. Inc. Nueva York (1971).
- 4) Morrison R.T. y Boyd R.N., ***Organic Chemistry***. Prentice-Hall Inc. U.S.A. (1992) pág. 514, 857.
- 5) Andrew Streitwieser and Clayton H. Heath Cock, ***Introduction to Organic Chemistry***. Mc Millan Publishing Company. Republic of Singapore (1992). pág. 826.
- 6) Louis F. Fieser and Kenneth Williamson. ***Organic Experiments***. D.C. Heath and Company. U.S.A. (1992) pág. 381,385.
- 7) T. W. Graham Solomons. ***Fundamentals of Organic Chemistry***. John Wiley and Sons. Inc. U.S.A. (1994) pág. 805-808.

REACCIONES DE ALDEHÍDOS Y CETONAS.

IDENTIFICACION Y PROBLEMAS DE ALDEHIDOS Y CETONAS

1. OBJETIVOS

- a) Identificar el grupo carbonilo en aldehídos y cetonas.
- b) Distinguir entre un aldehído y una cetona por medio de reacciones características.

2. ANTECEDENTES

- a) Estructura del grupo carbonilo.
- b) Adición nucleofílica al doble enlace carbono-oxígeno.
- c) Reacción de identificación del grupo carbonilo.
- d) Estructura de los aldehídos y cetonas.
- e) Oxidación de aldehídos y cetonas.
- f) Oxidación de metilcetonas.
- g) Pruebas químicas para determinación de aldehídos y cetonas.

3. REACCIONES A EFECTUAR

- **Identificación del grupo carbonilo. Formación de la 2,4-dinitrofenilhidrazona del aldehído o de la cetona.**
- **Ensayo con ácido crómico.**
- **Prueba de Tollens.**
- **Prueba del Haloformo (yodoformo).**
- **Prueba de Fehling.**
- **Prueba de Benedict.**

4. PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

Indicaciones de importancia.

- Antes de llevar a cabo cada prueba, los tubos y el material que se van a usar deben estar limpios.
- Al usar los reactivos, tener cuidado de no contaminarlos.
- Use las cantidades de reactivos y problemas especificados en cada prueba, pues un exceso puede llevar a una interpretación falsa.

a) Identificación del grupo carbonilo.

Disuelva aproximadamente 0.2 g ó 0.2 ml del problema en 2 ml de etanol y adicione 2 ml del reactivo de 2,4-dinitrofenilhidracina (el cual se prepara a partir de una solución de agua y etanol, a la cual se le adiciona la 2,4-dinitrofenilhidrazina y ácido sulfúrico). Caliente en baño de agua durante 5 min. Deje enfriar, induzca la cristalización, si no ocurre agregue una gota de agua y enfrie sobre hielo. La formación de un precipitado indica prueba positiva y presencia de carbonilo.

b) Ensayo con ácido crómico.

Reacción positiva con aldehídos y α -hidroxicetona y negativa para cetonas. Disuelva una gota o 10 mg de aldehído en 1 ml de acetona. Añada varias gotas del reactivo de Jones en el que se ha formado el ácido crómico. Un resultado positivo es indicado por la formación de un precipitado verde o azul de sales del Cr^{+3} .

Con los aldehídos alifáticos, la solución se vuelve turbia en 5 seg y aparece un precipitado verde oscuro en 30 seg.

Los aldehídos aromáticos requieren por lo general de 30 a 90 seg para la formación del precipitado.

Las cetonas no cambian la coloración, pues no ocurre reacción de óxido-reducción.

c) Prueba de Tollens.

Reacción positiva para aldehídos, negativa para cetonas. Se efectúa solamente en caso de obtener prueba positiva con ácido crómico para evitar reacciones falsas positivas.

En un tubo de ensayo limpio coloque 2 ml de una solución de nitrato de plata al 5%, una a dos gotas de sosa al 10% y gota a gota y con agitación, una solución de hidróxido de amonio al 5%, justo hasta el punto en que se disuelva el óxido de plata que precipitó, evite cualquier exceso. Este reactivo debe usarse recién preparado.

Al reactivo anterior agregue 0.1 g del problema o 2 gotas si es líquido, agite y caliente en baño de agua ligeramente. La formación de un espejo de plata indica prueba positiva. Una vez terminada la prueba, lave el tubo de

ensayo con ácido nítrico. Colecte el nitrato de plata resultante en un frasco para recuperar la plata.

d) Prueba del haloformo (yodoformo)

Reacción positiva para metilcetonas y los alcoholes precursores de los mismos del tipo estructural, $R-CH(OH)-CH_3$, ($R=H$, alquilo, arilo). El único aldehído que da prueba positiva es el acetaldehído.

En un tubo de ensayo coloque 0.1 g del problema ó 2 a 3 gotas si es líquido y 2 ml de agua, si el problema no es soluble en ella, agregue 3 ml de dioxano. Adicione 1 ml de NaOH al 10% agregue gota a gota y agitando, una solución de yodo-yoduro de potasio justo hasta que el color café oscuro del yodo persista.

Caliente la mezcla en baño de agua durante 2 minutos. Si durante este tiempo el color café desaparece, agregue unas gotas más de la solución yodo-yoduro de potasio, hasta que el color no desaparezca después de 2 minutos de calentamiento.

Decolore la solución agregando 3 a 4 gotas de sosa al 10%, diluya con agua hasta casi llenar el tubo, deje reposar enfriando y separe el iodoformo por filtración.

REACCIONES DE IDENTIFICACION DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

Otra alternativa. Reacciones a la gota.

a) Identificación. Del grupo carbonilo.

Coloque 1 gota de solución problema, 10 gotas de etanol y 10 gotas (0.5 ml) de reactivo de 2,4-dinitrofenilhidracina en un tubo de ensayo. Caliente en baño de agua durante 5 min, deje enfriar, en caso de que no se forme un precipitado al calentar, raspe las paredes del tubo y enfríe en baño de hielo. La formación de un precipitado indica la prueba positiva para grupo carbonilo.

El precipitado será amarillo claro en caso de aldehído alifático, color naranja para cetonas alifáticas. Amarillo-naranja para aldehídos aromáticos y rojo en caso de cetonas aromáticas.

b) Prueba con bisulfito de sodio.

Coloque una gota de solución alcohólica del problema y una gota de solución concentrada de bisulfito de sodio en un tubo de ensayo; agregue 4 ó 5 gotas de agua, agite muy bien y deje reposar 5 minutos. Agregue 1 gota de solución de almidón.

La prueba será positiva si permanece una coloración azul y nos indica la presencia de aldehído o de cetona.

c) Prueba de Ag_2O para identificar aldehídos alifáticos, aromáticos y azúcares reductores.

Mojar un papel filtro en solución de nitrato de plata al 5% y dejarlo secar. Sobre este papel coloque una gota de una solución de problema y una gota de solución de hidróxido de sodio al 5%. Deberá aparecer una mancha parda.

Pasado 1 min, se coloca el papel en solución de hidróxido de amonio al 10%.

El óxido de plata que no sufrió alteración se disuelve, y la mancha desaparece.

La otra mancha deberá permanecer ya que se produce plata metálica finamente dividida y ésto indicará prueba positiva para aldehídos alifáticos, aldehídos aromáticos y azúcares reductores.

d) Prueba de fucsina amoniacal para detección de aldehídos.

Coloque 1 gota de aldehído y 1 ml de solución de fucsina amoniacal en un tubo de ensayo. La presencia de una coloración violeta en un lapso de 30 segundos indica prueba positiva para aldehídos.

e) Prueba para comprobar la presencia de monocetonas alifáticas.

Coloque 1 gota de solución alcohólica de m-dinitrobenceno al 1% en un tubo de ensayo, agregue 1 gota de solución metanólica de hidróxido de potasio y 1 gota de problema.

Caliente el tubo en baño de agua (70-80°C) durante 5 minutos. La presencia de un color rojo-violeta, indica que la prueba es positiva.

5. CUESTIONARIO

- ¿Cómo identificó el grupo carbonilo en los aldehídos y en las cetonas?
- Escriba la reacción que le permitió identificarlo.
- ¿Cómo distinguió un aldehído de una cetona?
- Escriba la o las reacciones que se lo permitieron.
- ¿En qué consiste la reacción del haloformo y en qué casos ésta se lleva a cabo?
- Escriba la reacción anterior.
- Escriba un cuadro en el que indique, qué reacciones efectuó con cada uno de los siguientes compuestos, indicando qué observó en cada una de las pruebas efectuadas.

1. Formaldehído	2. Butiraldehído	3. Acetona
4. Acetofenona	5. Benzaldehído	

- Escriba un diagrama de manejo de desechos de la reacción efectuada. (Diagrama ecológico)
- El Cu^{++} ¿es tóxico?
- El Cu^+ ¿es tóxico?
- La Ag^+ ¿es tóxica, es explosiva?

6. BIBLIOGRAFIA

- Vogel, A.I. **Elementary Practical Organic Chemistry, Part 2, Qualitative Organic Analysis**, 2nd. Edition Longman, London (1966), págs. 106-109, 112-116.
- Pasto, D.J. y Johnson, C.R., **Determinación de Estructuras Orgánicas**, Editorial Reverté, S.A., México (1974), pág. 428-444.
- Shriner, R.L., Fusson R.C. y Curtin D.Y., **Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos**, Editorial Limusa-Wiley, México (1966), págs. 132-143, 145, 154, 165.
- Morrison, R.T. & Boyd R.N., **Química orgánica**, 5ª Edición, Fondo Educativo Interamericano, México (1985), pág. 732.
- Allinger N.L. et al **Química Orgánica**, Editorial Reverté, S.A., España (1975).
- Daniels, Rush, Bayer. **J. Chem. Ed.** 37 pág. 203 (1960).
- Fiegl F. y Anger V. **Pruebas a la gota en Análisis Orgánico**. Editorial El Manual Moderno. México (1978) páginas 194-200 y 204-350.
- Solomons T.W.G. **Química orgánica**, Editorial Limusa, México (1979), pág. 719.

REACCIONES DE CONDENSACIÓN PARA FORMAR ENLACES C-C

a) CONDENSACION BENZOINICA

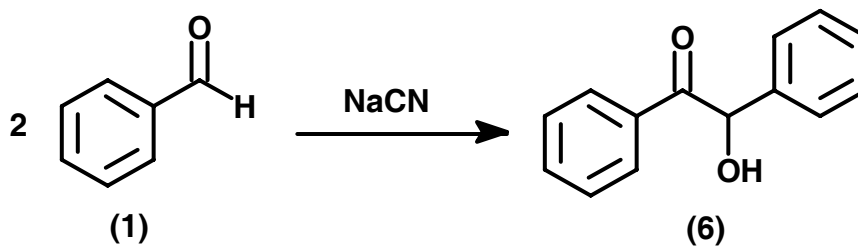
1. OBJETIVOS

- Efectuar una reacción de aldeídos en la que se invierte la reactividad del grupo carbonilo por la acción de NaCN.
- Ilustrar una reacción de formación de unión carbono-carbono, para producir una α -hidroxicetona.
 - Obtener benzoína a partir de benzaldehído y cianuro de sodio.

2. ANTECEDENTES

- Reacciones de adición nucleofílica a grupos carbonilo.
- Reacciones de adición-eliminación a grupos carbonilo.
- Reacciones de condensación de aldeídos aromáticos.
- Métodos de obtención de α -hidroxialdeídos y α -hidroxicetonas.
- Catalizadores usados en estas condensaciones.

3. REACCIÓN



4. PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

Disuelva 0.5 g de cianuro de sodio en 3.5 ml de agua en un matraz esmerilado de 60 ml y adicione una solución de 4 ml de benzaldehído en 8 ml de etanol.

Mezcle ambas soluciones y coloque el refrigerante en posición de reflujo.

Caliente la mezcla en baño de agua a ebullición durante 30 minutos, transcurrido este tiempo deje enfriar a temperatura ambiente y vierta lentamente el contenido del matraz a un vaso de precipitados, enfríe en baño de hielo y filtre al vacío el precipitado formado.

Lave con 1.5 ml de etanol frío y posteriormente repetidas veces con agua fría.

El producto se purifica por recristalización de etanol, filtre y seque al vacío. Determine su punto de fusión y calcule el rendimiento.

Si se desea, puede realizar una cromatografía en capa fina para verificar la pureza del producto.

Datos para cromatografía en capa fina

Suspensión. Gel de sílice para c.c.f. al 35% en $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (3:1) o acetato de etilo

Disolvente: Acetona o acetato de etilo

Eluyente: Acetato de etilo. Revelador: I_2 ó Luz. U.V

5. CUESTIONARIO

- Diga ¿qué catalizador utilizó para esta condensación y cómo actúa?
- Indique qué características debe tener un aldehído para que pueda sufrir una reacción de condensación.
- Explique si los aldehídos alifáticos pueden formar aciloínas por este método.
- Escriba un diagrama de manejo de desechos de la reacción efectuada.
(Diagrama ecológico)
- ¿Cómo actúa el cianuro de potasio en el organismo? ¿Porqué es venenoso?
- ¿Se puede formar ácido cianhídrico como subproducto de la reacción?
- ¿Cómo determinaría la presencia de ácido cianhídrico?

6. BIBLIOGRAFIA

- Admans R., Johnson J. R. & Wilcox, C.F. **Laboratory Experiments in Organic Chemistry**, 1. Ed. Mc Millan Co. Londres (1970). pág. 366.
- Vogel A. I. **Elementary Practical Organic Chemistry Part I; Small Scale Preparations** 2a. Ed. Longmans Londres (1966).
- Roberts J. D. & Caserio M. C. **Basic Principles of Organic Chemistry** W.A. Benjamin Inc. U.S.A. (1964).
- J. Am. Chem. Soc.**, 21, 889-911 (1899).
- G. D. Muir (Ed), **Hazards in the Chemical Laboratory**. 2a. Ed. Londres (1977). págs. 204-205.
- Pavia Lampman Kriz. **Introduction to Organic Laboratory Techniques**. Third edition. Saunders Golden Sunburst Series Saunders College Publishing. USA, 1988. p. 304.

**b) CONDENSACION ALDOLICA.
CONDENSACIÓN ALDOLICA CRUZADA. OBTENCIÓN DE
DIBENZALACETONA
(CONDENSACIÓN DE CLAISEN-SCHMIDT)**

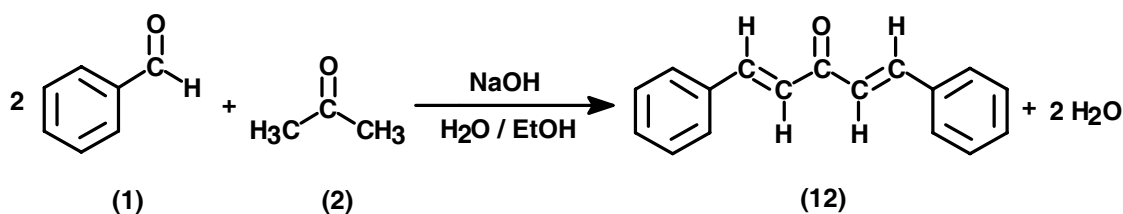
1. OBJETIVOS

- a) Ilustrar una reacción de adición nucleofílica-eliminación.
- b) Efectuar una condensación aldólica cruzada.
- c) Realizar reacciones de formación de enlace C-C.
- d) Estudiar reacciones del grupo carbonilo.
- e) Obtener un producto de uso comercial.

2. ANTECEDENTES

- a) Reacciones de adición nucleofílica a grupos carbonilo.
- b) Reacciones de condensación aldólica.
- c) Reacciones de condensación aldólica cruzada.
- d) Ejemplos de la reacción de Claisen-Schmidt.
- e) Usos de la dibenzalacetona.
- f) Deshidratación de aldoles en medio básico.
- g) Efectos inductivos y de resonancia.
- h) Conjugación de grupos carbonilo con dobles enlaces.
Reactividad de grupos carbonilo α,β -insaturados.

3. REACCIÓN



4 PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

En un matraz Erlenmeyer de 25 ml. coloque 2.25 g. de hidróxido de sodio, 25 ml. de agua y 20 ml. de etanol. En seguida agregue poco a poco y con agitación 3 ml. de benzaldehído y 1 ml. de acetona. Continúe agitando la mezcla de reacción durante 15 min. más, mantenga la temperatura de la mezcla de reacción a 20-25°C, use de ser necesario un baño de agua fría o tibia según el caso.

Filtre el precipitado, lave con agua fría hasta que las aguas de lavado tengan pH = 7. Seque y purifique el producto por recristalización de etanol. El producto obtenido bajo estas condiciones tiene una pureza entre 96 y 98% determinada por cromatografía de gases.

Si al recristalizar la solución, esta se torna de color rojo-naranja, es debido a que el pH es ligeramente alcalino, por lo que debe agregar ácido clorhídrico (1:1), hasta pH = 7. Pese el producto, calcule el rendimiento y determine el punto de fusión. Si se desea comprobar la pureza realice una c.c.f.

5. CUESTIONARIO

- Explique porqué debe adicionar primero el benzaldehído y después la acetona a la mezcla de reacción.
- Explique porqué obtiene un solo producto y no una mezcla de productos en este experimento.
- Indique porqué se pierde fácilmente agua (reacción de eliminación) en medio alcalino en el producto de adición, para obtener un producto α, β insaturado.
- Diga porqué para recristalizar el producto obtenido, la solución no debe ser alcalina.
- ¿Porqué se utilizan 0.029 moles de benzaldehído y sólo 0.013 moles de acetona.
- La dibenzalacetona puede existir como diferentes isómeros geométricos. ¿Cuáles son? ¿Cuál se obtiene preferentemente? Cómo lo analizaría, si obtuviera una mezcla?
- Diga cómo afectaría en la reacción, la presencia de ácido benzoico en el benzaldehído.
- Qué característica tienen los hidrógenos unidos un carbono vecino al carbonilo.
- ¿Cuál sería la temperatura máxima a la que se puede hacer esta reacción? ¿porqué?
- Escriba un diagrama de manejo de desechos de la reacción efectuada. (Diagrama ecológico)

6. BIBLIOGRAFIA

- Vogel A. I. *Elementary Practical Organic Chemistry Parte I Small Scale Preparations* 2a. Ed. Longmans. Londres (1967) pág. 327.

- 2) Conrad C. R. & Dolliver M. A. **Organic Synthesis**, Coll. 2 167 (1943).
- 3) Cremlyn R. J. W. & Still R. H. **Named and Miscellaneous Reactions in Practical Organic Chemistry** Heinemann Educational Books Ltd. Londres (1976).
- 4) Morrison R. T. y Boyd R. N. **Química Orgánica**. Fondo Educativo Interamericano, S.A. México (1983) pág. 868.
- 5) **J. Org. Chem.** 27, 327-328.
- 6) Salomons T.W.G **Química Orgánica**, Editorial Limusa, México 1979, pág. 736.

REACCIÓN DE KNOEVENAGEL. (MODIFICACIÓN DE DOEBNER) OBTENCIÓN DE ACIDO CINÁMICO

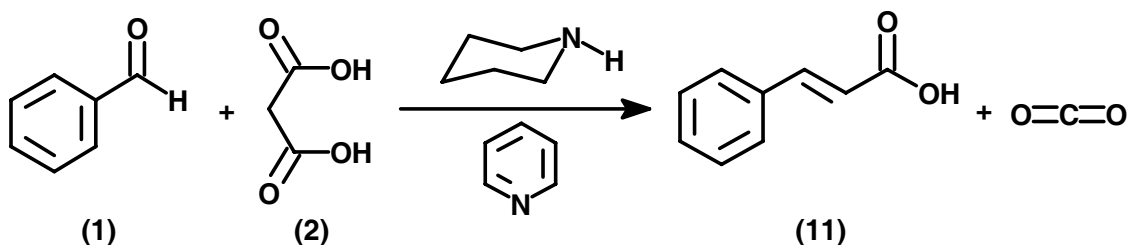
1. OBJETIVOS

- Efectuar una reacción de condensación de un aldehído aromático con ácido malónico, catalizada con bases orgánicas.
- Efectuar en forma simultánea una reacción de descarboxilación, la cual a su vez en forma concertada provoca una reacción de eliminación, generando un doble enlace carbono-carbono, conjugado con un grupo carboxilo.
- Sintetizar el ácido cinámico a partir de benzaldehído y ácido malónico.

2. ANTECEDENTES

- Reacciones de adición nucleofílica, en especial de carbaniones a aldehídos sin hidrógenos en el carbono alfa al grupo carbonilo.
- Grupos funcionales que causan que los hidrógenos en posición α al mismo sean ácidos.
- Conceptos de acidez y basicidad (K_a , K_b , pK_a , pK_b).
- Aminas primarias, secundarias y terciarias. Estructura y propiedades.
- Carbaniones estabilizados por resonancia; métodos para su obtención, formación y reactividad.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas de los reactivos utilizados, del producto y subproductos obtenidos.
- Otras reacciones para sintetizar el ácido cinámico.
- Métodos para preparar ácidos α,β -insaturados.
- Usos del ácido cinámico y de sus derivados (por reducción del grupo ácido, por esterificación del grupo ácido y por introducción de sustituyentes en el anillo aromático).

3. REACCION



4. PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

En un matraz esmerilado coloque 3 g de ácido malónico, 8 ml de piridina y 6 a 8 gotas (1 ml) de la amina (1^a o 2^a)* si es líquida ó 1 g si es sólida. Adicione 2.6 ml de benzaldehído y coloque el refrigerante en posición de reflujo. Caliente la mezcla de reacción con un mechero durante 60 ó 120 min. Deje enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y vierta sobre 30 ml de agua helada que contenga 12 ml de ácido clorhídrico concentrado.

Enfríe en baño de hielo-agua, verifique que el pH sea aproximadamente de 1 a 2, induzca la cristalización si es necesario.

Filtre el producto formado, lave con agua helada hasta pH neutro y purifique el producto por recristalización de etanol-agua o de agua sola (en este último caso se requiere un volumen considerable). Seque el producto obtenido, calcule el rendimiento y determine punto de fusión.

5. CUESTIONARIO

- Explique en que consiste la condensación de Knoevenagel y sus modificaciones.
- ¿Cuál sería el mecanismo cuando se utiliza una amina primaria, una secundaria y una terciaria, además de la piridina ?
- ¿Cuál es la estereoquímica del ácido cinámico obtenido por esta ruta? ¿Se podría obtener el otro isómero? ¿Por qué?
- ¿Cómo ocurre la formación del doble enlace carbono-carbono?
- ¿Para qué se utiliza el ácido clorhídrico? ¿Se podrían utilizar otros ácidos? ¿Cuáles? ¿Por qué?
- Escriba un diagrama de manejo de desechos de la reacción efectuada. (Diagrama ecológico)

6. BIBLIOGRAFIA

- Morrison, R.T. y Boyd, R.N. **Química Orgánica**, 5^a Ed. Adison-Wesley Latinoamericana, Delaware U.S.A. (1990) págs. 903-904, 1046 y 1201.
- Solomons, T.W.G. **Química Orgánica**, Ed. Limusa, México (1982) págs. 850-851.
- March, J. **Advanced Organic Chemistry**, 3^a Ed. John Wiley & Sons, New York (1985) págs. 835-841.
- Jones, G. **Organic Reactions**, XV, 204. Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York (1967).
- Cremlyn R.J. y Still R.H., **Named and Miscellaneous Reactions in Practical Organic Chemistry**, 2^a Ed. Editorial Heinemann Educational Books, Ltd; Londres (1976),
- Moore, J.A. y D.L. Dalrymple, "**Experimental Methods in Organic Chemistry**", 2^a Edición, W.B. Sanders Co., Philadelphia, (1976).

OXIDACIÓN DE LA BENZOÍNA. OBTENCIÓN DE BENCILO

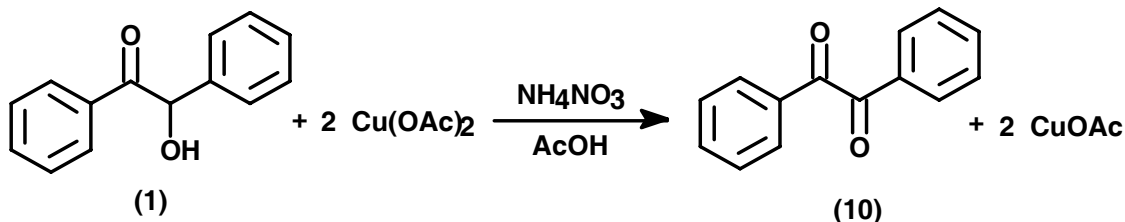
1. OBJETIVOS

- Efectuar una oxidación usando sales cúpricas en cantidades catalíticas.
- Regenerar dentro del seno de la reacción el agente oxidante, utilizando una segunda reacción de oxido-reducción.
- Realizar la misma oxidación pero usando ácido nítrico.
- Sintetizar bencilo.

2. ANTECEDENTES

- ¿Qué se entiende por oxidación?
- Reacciones de oxidación de las α -hidroxicetonas y los α -hidroxialdehídos.
- Oxidación de aldehídos y cetonas. Oxidantes utilizados y condiciones de reacción.
- Usos del bencilo.

3. REACCIÓN



b)



c)



4. PARTE EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

Coloque en el matraz esmerilado de 50 ml 2.5 g de benzoína, 10 ml de ácido acético glacial 1.25 g de nitrato de amonio y 2.5 ml de una solución al 2.5% de acetato cúprico en agua. Agregue cuerpos para regular la ebullición, coloque el refrigerante en posición de reflujo y caliente la mezcla con mechero durante cuarenta minutos agitando periódicamente, observe el desprendimiento de nitrógeno y la coloración verde que toma la solución.

Si la mezcla se torna de color café, adicione 1 g de nitrato de amonio, 5 ml de acetato cúprico y continúe calentando.

Deje enfriar la mezcla y vierta sobre 25 g de hielo en 25 ml de agua agitando continuamente.

Filtre el producto formado, lave con agua y purifique el producto por recristalización de etanol-agua. Seque, determine el punto de fusión y calcule el rendimiento.

Si desea comprobar la pureza del producto realice una c.c.f.

Datos para cromatografía en capa fina (c.c.f.)

Suspensión: gel de sílice para c.c.f. al 35% en $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$
3:1 o acetato de etilo.

Disolvente: acetona o acetato de etilo

Eluyente: acetato de etilo

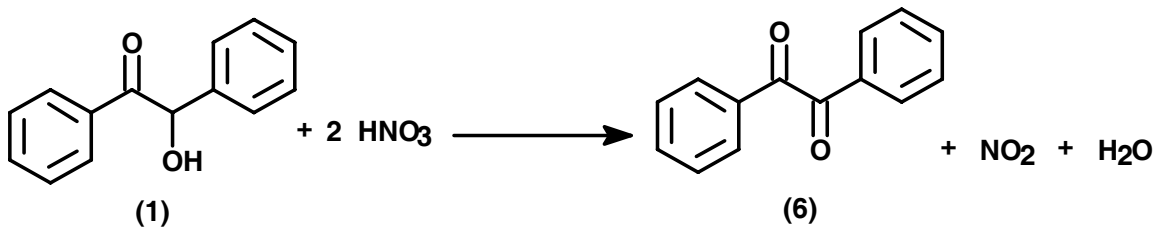
Revelador: I_2 o luz U.V.

OXIDACIÓN DE LA BENZOÍNA. METODO ALTERNATIVO OBTENCIÓN DE BENCILO

1. MÉTODO ALTERNATIVO DE OXIDACIÓN DE BENZOINA CON ÁCIDO NÍTRICO

Una segunda opción para obtener bencilo es oxidar la benzoína con ácido nítrico al 70%, con el cual también se obtiene un buen rendimiento.

3. REACCIÓN



PROCEDIMIENTO

Coloque en un matraz esmerilado de 50 ml, 2 g de benzoína y 5 ml de ácido nítrico al 70%, adicione cuerpos porosos para regular la ebullición y ponga el refrigerante en posición de reflujo. Caliente a fuego directo, a través de la tela de asbesto durante 40 min agitando ocasionalmente. Si el desprendimiento de óxido nítrico es muy abundante se recomienda poner una trampa de agua o de sosa. Concluido el calentamiento vierta la mezcla de reacción sobre 30 ml de agua fría agite hasta que el producto cristalice. Filtre al vacío, lave con agua fría hasta eliminar el ácido nítrico, seque el producto, determine el punto de fusión y calcule el rendimiento.

Si se desea verificar la pureza haga una cromatografía en capa fina, de gases o HPLC.

5. CUESTIONARIO

- a) ¿Cómo puede comprobar que la oxidación se está llevando a cabo?
- b) Explique cómo puede saber que ya no hay oxidante presente en el seno de la reacción.
- c) ¿Se podría utilizar solamente acetato cúprico o nitrato de amonio? Explique su respuesta.
- d) En ocasiones se forma cobre metálico ¿qué se debe hacer en tal caso, cómo sabría que se formó? Explique su formación.
- e) Si la reacción se efectuara con bencilo como materia prima ¿cuál sería el producto de la reacción?
- f) ¿Cuáles serían las diferencias entre los espectros de IR y RMN de la benzoína y del bencilo?
- g) ¿Cómo sabría si quedó nitrato de amonio en exceso?
- h) ¿El nitrato de amonio al pasar a nitrógeno se oxida o se reduce. Es estable en el medio de la reacción?
- i) ¿Qué otros agentes oxidantes podría utilizar en la reacción?
- j) Diga qué tratamiento deberá darle a los afluentes líquidos de la reacción para poder desecharlos por el drenaje.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1) Adams R., Johnson J.R. & Wilcox C.F. **Laboratory Experiments in Organic Chemistry** 6a. Ed. Mc Millan Co. Londres (1970) p. 369.
- 2) Clarke H.T. et al **Org. Syn. Coll.** 1 87 (1941).
- 3) **J. Am. Chem. Soc.** 70, 366-367 (1948).
- 4) Roberts J.D. & Caserio M.C. **Basic Principles of Organic Chemistry** W.A. Benjamin Inc. U.S.A. (1964).