

EXPERIMENTO No. 10

REACCIONES SOBRE COMPUESTOS POLIFUNCIONALES

REACCIONES A NIVEL MICROESCALA DE LA VAINILLINA

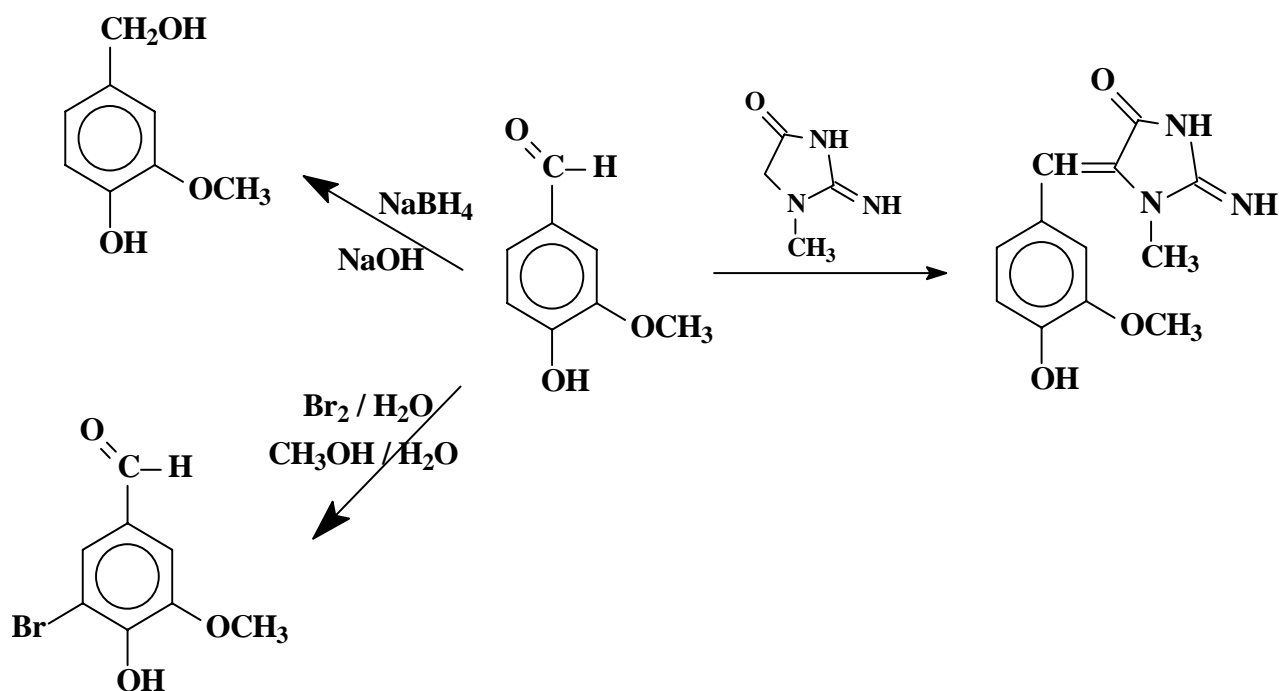
OBJETIVOS

- a) Familiarizar al alumno con técnicas utilizadas en síntesis orgánica a nivel microescala.
- b) Comparar la reactividad que exhiben diferentes grupos funcionales que contienen al oxígeno al estar unidos a un anillo aromático.

ANTECEDENTES

1. Reacciones de sustitución electrofílica en anillos aromáticos di y trisustituidos con grupos activantes y desactivantes.
2. Reacciones de adición nucleofílica al grupo carbonilo.
3. Reacciones de condensación aldólica.
4. Reacciones de esterificación.

REACCIONES



MATERIAL

Agitador de vidrio	2	Barra de agitación magnética	1
Base magnética	1	Buchner con alargadera	2
Espátula	1	Magneto	1
Matraz erlenmeyer de 25 ml	1	Matraz erlenmeyer de 50 ml	2
Mechero Bunsen con manguera	1	Pinzas para tubo de ensayo	1
Pinzas de 3 dedos con nuez	2	Pipetas de 5 ml	6
Pipetas de 1mL	2	Probeta graduada de 25 ml	1
Tubos de ensayo	1	Recipiente para baño maría	1
Vidrio de reloj	1	Vaso de p.p. de 150 ml	1
Recipiente de peltre	1	Pizeta	1
Kitasato con manguera	1	Tapón de corcho	1

REACTIVOS

Creatinina	113mg	Borohidruro de sodio	75mg
Etanol	5 ml	Vainillina	1.2g
KBr	0.5g	Metanol	3 mL
NaOH 1 M	2.5 ml	Br_2	0.12 mL
HCl 2.5 M	2.5 ml	Tiosulfato de sodio al 10%	5 mL

PROCEDIMIENTO

PREPARACIÓN DE 4-HIDROXIMETIL-2-METOXIFENOL

En un matraz erlenmeyer de 25 ml 380mg (2.5 mmol) de vainillina en 2.5 mL (2.5 mmol) de NaOH 1M. Agregar en 3 porciones 75mg (1.9 mmol) de NaBH₄, mantener con agitación durante 30 minutos (si la mezcla de reacción se calienta, enfriar en baño de hielo). Adicionar HCl 2.5 M hasta pH ácido e inducir la cristalización. Filtrar en embudo Buchner y lavar el producto sólido con 3 porciones de 0.3 mL de agua.

PREPARACIÓN DE 5-BROMO-4-HIDROXI-3-METOXIBENZALDEHÍDO

Disolver en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, 250 mg (1.6 mmol) de vainillina en 3 mL de metanol y 3 mL de agua. En la campana adicionar a temperatura ambiente y con agitación 3 mL de reactivo de bromo-agua. (Nota 1) en porciones de 1 mL cada 10 minutos, se mantendrá agitación magnética vigorosa todo el tiempo, después de la adición del tercer mL debe continuarse la agitación 10 minutos más.

Para aislar el producto adicionar 15 mL de agua, agitar y enfriar en baño de hielo-agua durante 15 minutos. Filtrar al vacío, retirar y guardar las aguas madres (Nota 2). Lavar el producto con 3 porciones de 1 mL cada una de solución de tiosulfato de sodio al 10 %, posteriormente lavar con otras tres porciones de 1 mL cada una de agua. Dejar secar el producto, determinar rendimiento, punto de fusión y cromatografía en capa fina.

NOTAS

Nota 1. Este reactivo se prepara en la campana disolviendo 8g de KBr en 50 ml de agua. Adicionar 6 g. (2 mL) de bromo.

Nota 2. La vainillina tiene el grupo aldehído fácilmente oxidable, por lo que podría estar presente el producto de oxidación en la aguas madres.

PREPARACIÓN DEL PRODUCTO DE CONDENSACIÓN

Colocar 250 mg (1.6 mmol) de vainillina y 113 mg (1 mmol) de creatinina en un tubo de ensaye y mezcle con el agitador de vidrio. Calentar con el mechero hasta que funda la mezcla, ocurre una reacción vigorosa formándose un producto solido de color rojo-anaranjado.

Enfriar el tubo a temperatura ambiente y adicionar 1ml de etanol. Calentar en baño maría y remover el sólido con una espátula hasta formar una suspensión. Filtrar y lavar el tubo con varias porciones de 0.5 ml de etanol y enseguida con tres porciones de 0.5 ml de agua caliente.

PREPARACIÓN DE 4-ACETOXI-3-METOXIBENZALDEHÍDO

Disolver en un matraz de 50 mL 300 mg(1.9 mmol) de vainillina en 5 mL (12.0 mmol) de NaOH al 10%. Adicionar 6 g de hielo y agragar gota a gota 0.8 mL(8.4 mmol) de anhídrido acético, tapar el matraz con tapón de corcho y agitar y destapar casionalmente durante 15 minutos. Filtrar y lavar con tres porciones de 1 mL de agua. Determinar rendimiento y punto de fusión.

CUESTIONARIO

1. Explique los factores que inducen las diferencias en reactividad entre aldehidos, éteres y fenoles.
2. En la preparación de 4-hidroximetil-3-metoxifenol, ¿porqué se enfría la mezcla de reacción equimolar de vainillina e hidróxido de sodio, antes de agregar el NaBH₄?
3. ¿Qué implica el color rojo en el paso de adición de la solución bromo-agua-bromuro de potasio a la disolución de vainillina?
- 4.¿En qué caso se recomienda la técnica de fusión?

BIBLIOGRAFÍA

Fowler, R.G.J.Chem.Ed. 1992, 69, A 43.

Mayo, D.W., Pike, R.M., Butcher, S.S.
Microscale Organic Laboratory,
Ed. Wiley, New York, 1986.

Deulofeu, V, Guerrero T.J.,
Organic Síntesis Collective, Vol III,
Horning, E.C. ed., Ed. Wiley, New York, 1955.