

PRACTICA VIII

IDENTIFICACION DE ALDEHIDOS Y CETONAS

OBJETIVOS

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

II. MATERIAL.

Matraz Erlenmeyer de 50 ml	1	Buchner con alargadera	1
Mechero con manguera	1	Agitador de vidrio	1
Probeta de 25 ml	1	Matraz Kitasato de 250 ml c/manguera	1
Anillo metálico	1	Pinzas para tubo de ensayo	1
Pipeta de 10 ml	1	Embudo de vidrio	1
Tela de alambre con asbesto	1	Vidrio de reloj	1
Tubos de ensayo	8	Recipiente de peltre	1
Espátula	1	Termómetro -10 a 400°C	1

III. SUSTANCIAS

2,4-dinitrofenilhidrazina	0.4 g	H ₂ SO ₄	2 ml
Etanol	20 ml	Sol. AgNO ₃ al 5%	2 ml
NaOH al 10%	10 ml	NH ₄ OH al 5%	5 ml
HNO ₃ conc.	5 ml	H ₂ SO ₄ conc.	5 ml
Reactivo de Benedict	4 ml	Dioxano	3 ml
Reactivo de Fehling	2 ml	Sol. de yodo en yoduro de KI	15 ml
CrO ₃	1 g	Benzaldehído, propionaldehído, Formaldehído, acetofenona,	4 mlc/u
Acetona destilada/KMnO ₄	4 g	Benzofenona, bencilo, glucosa, sacarosa	2 g c/u
Ciclohexanona, butanona			

IV. INFORMACION

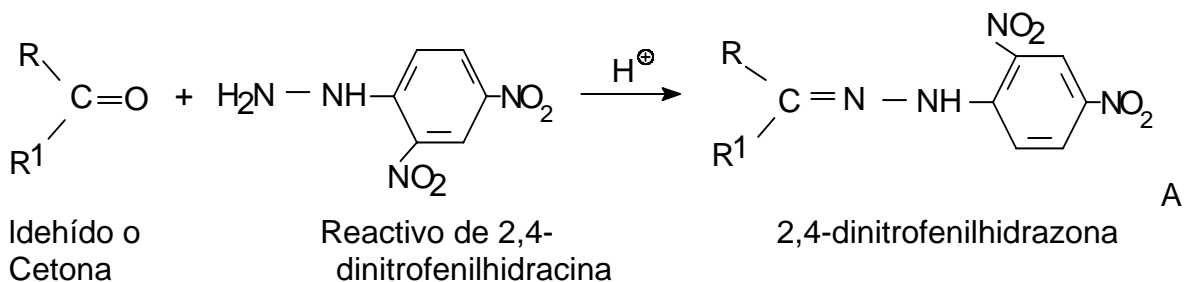
- a) El grupo carbonilo en aldehídos y cetonas reacciona con derivados del amoniaco produciendo compuestos sólidos de punto de fusión definido.
- b) El punto de fusión de los derivados de aldehídos y cetonas con derivados del amoniaco permite caracterizarlos mediante sus constantes físicas recopilados en tablas.

- c) El grupo carbonilo de aldehídos se oxida fácilmente y el de las cetonas no se oxida bajo las condiciones utilizadas.
- d) Los azúcares reductores reaccionan al igual que las &-hidroxicetonas de manera semejante a los aldehídos.
- e) Las metil cetonas, los metil alcoholes y el metil aldehído dan una reacción positiva en la prueba del haloformo.

V. PROCEDIMIENTO

a) Reacción para identificar presencia de carbonilo, con 2,4-dinitrofenilhidracina.

Preparación de 2,4-dinitrofenilhidrazonas. Formación de aldehidrazonas y cetohidrazonas.



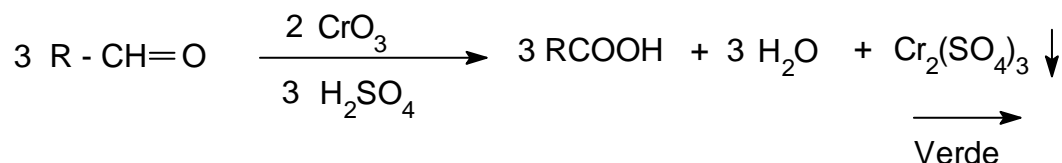
Procedimiento para la reacción de identificación de grupo carbonilo.

Aproximadamente 0.2 g ó 0.2 ml del problema se disuelven en 2 ml de etanol y se adicionan 2 ml del reactivo anterior, se calienta en baño de agua durante 5 minutos. Se deja enfriar, se induce la cristalización si no ha ocurrido (agregándose una gota de agua y enfriando sobre hielo). La aparición de un precipitado indica prueba positiva y presencia de carbonilo. El precipitado se filtra y se recristaliza de etanol o de etanol-agua. Determine punto de fusión o de descomposición y consulte tablas de derivados.

b) Ensayo con ácido crómico.

Reacción positiva con aldehídos, &-hidroxicetonas, y negativa para cetonas.

Reacción:



Preparación del reactivo: disolver 1 g de anhídrido crómico en 1 ml de H₂SO₄ concentrado, diluir con 3 ml de agua (1).

Procedimiento para realizar la reacción de identificación.

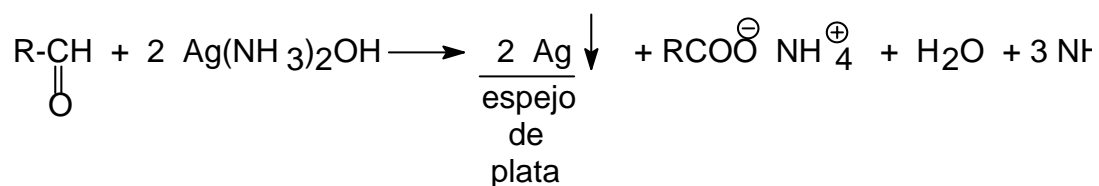
Disolver una gota ó 10 mg de aldehído en 1 ml de acetona (2), añadir varias gotas del reactivo en el que se ha formado el ácido crómico. Un resultado positivo será indicado por la formación de un precipitado verde o azul de sales del Cr⁺³.

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

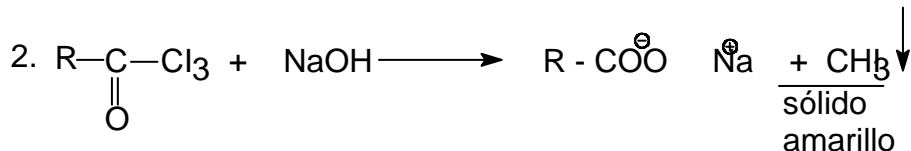
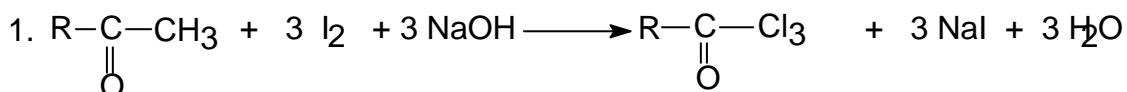


Reacción positiva para aldehídos, negativa para cetonas. Se efectúa solamente en caso de obtener prueba positiva con ácido crómico para evitar falsas positivas.

En un tubo de ensayo limpio se colocan 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, evitando cualquier exceso. Este reactivo debe usarse recién preparado.

Al reactivo recién preparado se agregan 0.1 g del problema ó 2 gotas si es líquido, se agita y se calienta en baño de agua, brevemente. La aparición de un espejo de plata indica prueba positiva. Una vez terminada la prueba, el tubo de ensayo deberá limpiarse con ácido nítrico. *No tirar el nitrato de plata resultante.

d) Prueba de iodoformo.



Reacción positiva para metilcetonas y los alcoholes precursores de los mismos del tipo estructural, R-CH(OH)-CH₃, (R=H, alquilo arilo). El único aldehído que da prueba positiva es el acetaldehído.

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

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

La solución, se decolora agregando 3 a 4 gotas de sosa al 10%, se diluye con agua hasta casi llenar el tubo, se deja reposar enfriando y se separa el iodoformo por filtración. Determine punto de fusión del iodoformo (119°) para evitar interpretaciones erróneas.

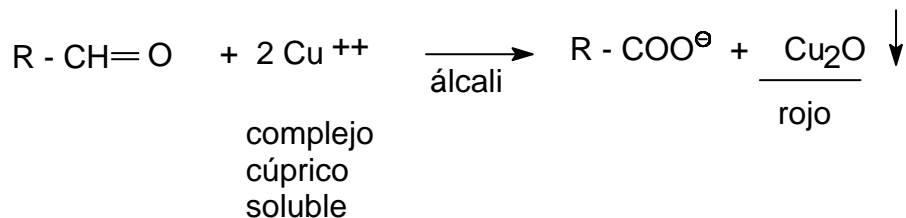
e) Prueba de Fehling y de Benedict para identificar azúcares reductores.

Estas dos pruebas dan reacción positiva para:

&-hidroxialdehídos, &-hidroxicetonas, &-cetoaldehídos y para azúcares reductores.

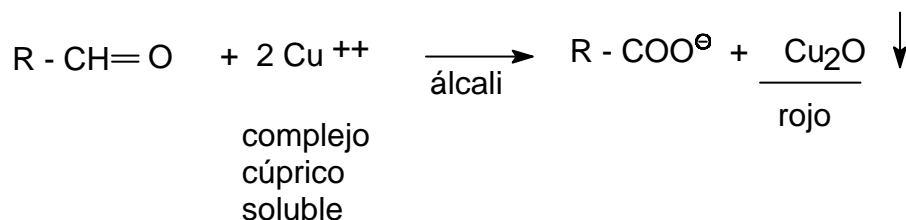
Procedimiento.

1) Prueba de Fehling



En un tubo de ensayo coloque 1 ml de la solución "A" y 1 ml de solución "B", agregue 2 ó 3 gotas de solución de azúcar al 2% o bien 0.05 g del compuesto sólido, caliente a ebullición. La formación de un precipitado rojo y la decoloración de la solución indica prueba positiva.

2) Prueba de Benedict



Procedimiento:

Coloque en un tubo de ensayo 1 ml de solución de benedict y 0.05 g del azúcar sólido o bien 2 ó 3 gotas de solución al 2%. Caliente a ebullición y deje enfriar a temperatura ambiente. Un precipitado cuya coloración varía desde amarillo hasta rojo, con decoloración de la solución, indica prueba positiva.

Indicaciones de importancia.

- (1) Es importante que antes de llevar a cabo cada prueba, los tubos y el material que se va a usar, estén limpios.
- (2) Se debe tener cuidado al usar los reactivos de no

contaminarlos.

- (3) Se deberá usar las cantidades de reactivos y problemas especificados en cada prueba, pues un exceso puede llevar a una interpretación falsa.

NOTAS

- 1) El reactivo debe prepararse el mismo día de la práctica.
¡PRECAUCION! reacción exotérmica, puede haber proyecciones.
- 2) La acetona que se usa debe ser pura para análisis, o de preferencia acetona que ha sido destilada en presencia de permanganato de potasio.

VI. ANTECEDENTES.

- a) Los aldehídos y las cetonas tienen reacciones comunes a los dos, las que se deben a la presencia del grupo carbonilo.
- b) Los aldehídos y las cetonas reaccionan de forma diferente en presencia de oxidantes, lo que permite distinguirlos entre sí.
- c) Las metilcetonas reaccionan con halógenos en medio básico generando el haloformo correspondiente.
- d) Las sales de Cu^{+2} oxidan a las α -hidroxicetonas y en especial a los azúcares produciendo reacción característica que permite su identificación.

VII. CUESTIONARIO

- a) ¿Cómo identificó el grupo carbonilo en los aldehídos y en las cetonas?
- b) Escriba la reacción que le permitió identificarlo.
- c) ¿Cómo distinguió a un aldehído de una cetona?
- d) Escriba la o las reacciones que se lo permitieron.
- e) ¿En qué consiste la reacción del haloformo y en qué casos ésta se lleva a cabo?
- f) Escriba la reacción anterior.

g) Escriba un cuadro en el que indica qué reacciones efectuó con cada uno de los siguientes compuestos, indicando qué observó en cada una de las pruebas efectuadas.

- | | | |
|------------------|----------------|-----------------|
| 1. Formaldehído | 3. Acetona | 5. Benzaldehído |
| 2. Butiraldehído | 4. Acetofenona | 6. Glucosa |

h) ¿Cómo debe tratar los efluentes líquidos de esta práctica para descartarlos en el drenaje?

i) El Cu^{++} ¿es tóxico?

j) El Cu^+ ¿es tóxico?

k) La Ag^+ ¿es tóxica, es explosiva?

VIII. BIBLIOGRAFIA

- 1)** Vogel, A.I. Elementary Practical Organic Chemistry, Part 2, Qualitative Organic Analysis, 2nd. Edition Longman, London (1966), páginas 106-109, 111-116.
- 2)** Pasto, D.J. y Johnson, C.R., Determinación de Estructuras Orgánicas, Editorial Reverté, S.A., México (1974).
- 3)** Shriner, R.L., Fusson R.C. y Curtin D.Y., Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos, Editorial Limusa-Wiley, México (1966).
- 4)** Morrison R. T. & Boyd R.N., Orgánica Chemistry 3rd. Edition, Allyn & Bacon Inc., Boston. (1973).
- 5)** Allinger N.L. et al Química Orgánica, Editorial Reverté, S.A., España (1975).
- 6)** Daniels, Rush, Baver. J. Chem. Ed. 37 página 203 (1960).
- 7)** Fiegl F. y Anger V. Pruebas a la gota en Análisis Orgánico. Editorial El Manual Moderno. México (1978) páginas 194-200 y 204-350.