

En la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, el día **MARTES 29 de AGOSTO de 2023** se expone en cartelera digital el tema para la prueba de oposición del Concurso para proveer 23 ayudantes de segunda DP área QO, Departamento de Química Orgánica (Res. CD N°1562/23).

Los postulantes deberán exponer **a partir del MIÉRCOLES 6 DE SEPTIEMBRE de 2023** en pizarrón -con marcador- el siguiente tema (o elegir entre los siguientes temas) de la guía de laboratorio de la materia Química Orgánica II (durante 10 minutos, más 10 minutos adicionales de preguntas):

- TP N° 3: REDUCCIÓN DE BENZOÍNA. DETERMINACIÓN DE LA ESTEREOQUÍMICA DEL 1,2-DIFENIL-1,2-ETANODIOL
- TP N° 6: REACCIÓN DE WITTIG
- TP N° 7: REACCIÓN DE GRIGNARD

CRONOGRAMA DE EXPOSICIÓN - MIÉRCOLES 6/9/23, JUEVES 7/9/23, VIERNES 8/9/23		
HORARIO (estar 10 min. antes de su turno)	POSTULANTE	
MIÉRCOLES 6/9 – 9:30-10:30 h	1	ACOSTA, Leandro 41834219
MIÉRCOLES 6/9 – 9:30-10:30 h	2	AGREST, Ignacio 43324895
MIÉRCOLES 6/9 – 9:30-10:30 h	3	ALONSO, Homero 43920940
MIÉRCOLES 6/9 – 10:30-11:30 h	4	ALONSO, Joaquin 44668701
MIÉRCOLES 6/9 – 10:30-11:30 h	5	ARCEO, Ignacio Nicolas 41851290
MIÉRCOLES 6/9 – 10:30-11:30 h	6	ARGENTO ARRUÑADA, Ignacio Manuel 42586964
MIÉRCOLES 6/9 – 11:30-12:30 h	7	BANCHÓN PAREDES, Cristhy Carolina 95119249
MIÉRCOLES 6/9 – 11:30-12:30 h	8	BARBIERI OLIVERI, Lucas 42833218
MIÉRCOLES 6/9 – 11:30-12:30 h	9	BATTAGLIESE, Ignacio Roman 41709829
MIÉRCOLES 6/9 – 11:30-12:30 h	10	BERNHARDT, Marianne Jazmin 42102261
MIÉRCOLES 6/9 – 13:30-14:30 h	11	BEVIGLIA, Martina Emilce 38613099
MIÉRCOLES 6/9 – 13:30-14:30 h	12	CALGARO, Nicolás Francisco 42102335
MIÉRCOLES 6/9 – 13:30-14:30 h	13	CHAHIN, Pilar Emilia 43459850
MIÉRCOLES 6/9 – 14:30-15:30 h	14	CONTE, Nahuel 42301549
MIÉRCOLES 6/9 – 14:30-15:30 h	15	CUBAS, Bautista 46580548
MIÉRCOLES 6/9 – 14:30-15:30 h	16	EMBRIONI, Lucía 43087458
MIÉRCOLES 6/9 – 15:30-16:30 h	17	EZEIZA, Magali Abril 44729902
MIÉRCOLES 6/9 – 15:30-16:30 h	18	FERNÁNDEZ LUNA, Abril 41236247
MIÉRCOLES 6/9 – 15:30-16:30 h	19	GÓMEZ BLANCO, Natalia Sofía 40227483
JUEVES 7/9 – 9:00-9:30 h	20	RAMÍREZ, Rocio Daniela 42818113
JUEVES 7/9 – 9:30-10:30 h	21	GONZÁLEZ, Germán Ezequiel 41107897
JUEVES 7/9 – 9:30-10:30 h	22	GUAITA, Sol 41586511
JUEVES 7/9 – 9:30-10:30 h	23	GUERBEROFF, Clara Lucía 39436717
JUEVES 7/9 – 10:30-11:30 h	24	JURADO, Dulce Constanza 42496982
JUEVES 7/9 – 10:30-11:30 h	25	LEVIN MARINO, Juan Pablo 41758069
JUEVES 7/9 – 10:30-11:30 h	26	LONARDI, Nicolas Emmanuel 37179855
JUEVES 7/9 – 11:30-12:30 h	27	MACHAIN, Lucas Gabriel 40869711
JUEVES 7/9 – 11:30-12:30 h	28	MACIEL PACCINI, Juan Ignacio 41353026
JUEVES 7/9 – 11:30-12:30 h	29	MOLLERACH, Francisco 43627457
JUEVES 7/9 – 12:30-13:30 h	30	NORRES, Martina 43876383
JUEVES 7/9 – 12:30-13:30 h	31	ORDOÑEZ TERRAZAS, Débora Fabiana 42409488
JUEVES 7/9 – 12:30-13:30 h	32	ORTUÑO ORGAZ, Melina Noelia 36696254
VIERNES 8/9 – 9:30-10:30h	33	OSLER, Iván 40238946
VIERNES 8/9 – 9:30-10:30h	34	PARADA RIOS, Patricio Emanuel 40396900
VIERNES 8/9 – 9:30-10:30h	35	PEGENAUTE, Malena 43084726
VIERNES 8/9 – 10:30-11:30h	36	PFANDER, Carolina Ana 43630930
VIERNES 8/9 – 10:30-11:30h	37	PLIAUZER, Juan Cruz 44670268
VIERNES 8/9 – 10:30-11:30h	38	PUGLIESE, Micaela Belén 40730718
VIERNES 8/9 – 11:30-12:30h	39	RAMÍREZ FAELLA, Nicolas Agustín 48011474
VIERNES 8/9 – 11:30-12:30h	40	ROJAS CAMPIÓN, Ignacio Ezequiel 41893417
VIERNES 8/9 – 11:30-12:30h	41	ROSET, Violeta 41396524
VIERNES 8/9 – 12:30-13:30h	42	SANMARTÍN, Rocio Ailén 40901013
VIERNES 8/9 – 12:30-13:30h	43	SIERRA, Catalina 42252177
VIERNES 8/9 – 12:30-13:30h	44	SOLIS VALDERRAMA, Malena Jazmin 40393491

VIERNES 8/9 – 14:30-15:30h	45	STORANI, Esteban Valentino	44429789
VIERNES 8/9 – 14:30-15:30h	46	SUÁREZ, Daniel Tomás	38625049
VIERNES 8/9 – 14:30-15:30h	47	SUÁREZ, Rodrigo Martín	41723266
VIERNES 8/9 – 14:30-16:30h	48	VARELA GAMARNIK, Sol	43036955
VIERNES 8/9 – 15:30-16:30h	49	VÁZQUEZ, Tamara Jimena Belén	40857559
VIERNES 8/9 – 15:30-16:30h	50	YACOVONE, Cristel Inés	39758292

### IMPORTANTE

Las exposiciones son **PRESENCIALES** en el AULA SEMINARIO del Departamento de Química Orgánica, excepto quienes hayan enviado constancia de su estadía a más de 500 km (\*) ó situación evaluada por el Jurado previamente.

El postulante que realice su prueba de oposición virtual, deberá proveerse de una pizarra de escritura manual, de forma tal que en el zoom pueda simular su prueba en un pizarrón de aula con marcador. La exposición será de forma oral y sincrónica a través de la plataforma Zoom. Se requerirá tener la **cámara y micrófono encendidos** durante toda la presentación y preguntas según el siguiente procedimiento:

1. El postulante deberá unirse con los siguientes datos:

DATOS DE ACCESO	DATOS DE ACCESO ALTERNATIVO
<a href="https://exactas-uba.zoom.us/my/qo.aula02">https://exactas-uba.zoom.us/my/qo.aula02</a> ID reunión qo.aula02 Password: exactas20	<a href="https://exactas-uba.zoom.us/my/qo.aula02">https://exactas-uba.zoom.us/my/qo.aula02</a> ID de reunión: 7055974618 Código de acceso: exactas20

2. Deberán nombrarse con **APELLIDO, Nombre/s.**

Una vez que el jurado lo incorpore a la sala exhibir su DNI y luego comenzar su exposición. Una vez finalizada la prueba/preguntas deberá salir de la sala.

- En caso de necesitar justificadamente un cambio de franja horaria, deberá comunicarlo a los Jurados (**antes del 1/9/23**) vía e-mail: [concursos.si@qo.fcen.uba.ar](mailto:concursos.si@qo.fcen.uba.ar) con el comprobante que lo certifique.
- En caso de **NO PRESENTARSE** a la prueba de oposición deberá informar **antes del 1/9/23**, vía e-mail a [concursos.si@qo.fcen.uba.ar](mailto:concursos.si@qo.fcen.uba.ar) su renuncia.



Dra. Carla C. Spagnuolo  
JURADO TITULAR



Dra. Evangelina Repetto  
JURADO TITULAR



Dr. Cristian R. Rodríguez  
JURADO TITULAR

*Universidad de Buenos Aires*  
*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales*

# Química Orgánica II

## Guía de Trabajos Prácticos

1º cuatrimestre 2022

### Profesoras:

Dra. Alicia Couto

Dra. Carola Gallo

### Jefes de Trabajos Prácticos:

Lic. Pablo Morrone

Dra. Evangelina Repetto

## Química Orgánica II -1º Cuatrimestre 2021

Carácter: Obligatoria	Duración: 16 semanas (cuatrimestral)
Profesores Responsables:	Dra. Alicia Couto Dra. Carola Gallo
Jefes de Trabajos Prácticos:	Lic Pablo Morrone Dra. Evangelina Repetto

Carga horaria semanal: 7 horas

Correlatividades: Final de Química Inorgánica II y Trabajos Prácticos de Química Orgánica I.

- 1. Reacciones de funcionalización e interconversión de grupos funcionales.** Reacciones de oxidación y reducción de alcoholes y compuestos carbonílicos. Reacciones específicas (Baeyer-Villiger, Oppenauer, Clemmensen, Wolff - Kishner). Reacciones de sustitución en el acilo. Ácidos carboxílicos y derivados: halogenuros de acilo, cetenas, anhídridos, ésteres, amidas. Hidrólisis. Saponificación. Reactividad de los distintos derivados. Reacciones de reducción. Degradación de amidas. Reacciones de halogenación en C- $\alpha$  de compuestos carbonílicos y ácidos. Reacción de Hell - Vollhard - Zelinsky.
- 2. Reacciones de formación del enlace C-C.** Reacciones de enolización de compuestos carbonílicos, sustitución en C- $\alpha$ . Reacciones de condensación de compuestos carbonílicos y carboxílicos. Condensación aldólica y relacionadas (Claisen, Perkin, Knoevenagel, Dieckman). Síntesis malónica y acetoacética. Alquilación de compuestos carbonílicos. Enaminas. Reacciones de compuestos carbonílicos con iluros (Wittig) y con compuestos organometálicos de magnesio, litio, cadmio, etc. Reacciones de anelación. Anelación de Robinson. Aplicación de la reacción de Diels-Alder.
- 3. Funciones nitrogenadas.** Aminas. Relación entre basicidad y estructura. Formación de sales. Reacciones de las aminas y de sus sales de diazonio. Eliminación de Hoffmann. Nitrilos. Nitrocompuestos alifáticos y aromáticos.
- 4. Introducción a la síntesis orgánica.** Planeamiento de una síntesis. Síntesis convergente y síntesis lineal. Camino retrosintético. Sintones. Concepto de grupo protector. Estrategia en síntesis orgánica: Inducción asimétrica. Quimio-, regio- y estereo- (enantio- y diastereo-) selectividad. Moldes quirales. Quirones. Ejemplos.
- 5. Compuestos heterocíclicos.** Sistemas aromáticos  $\pi$ -excesivos (pirrol, furano, tiofeno) y  $\pi$ -deficientes (piridina) y sus análogos saturados. Basicidad y reacciones. Anillos benzocondensados (indol, quinolina, etc.). Compuestos heterocíclicos con más de un heteroátomo. Heterosistemas policíclicos.
- 6. Polímeros.** Polimerización por condensación y por adición: mecanismos. Copolímeros. Configuración de las cadenas poliméricas: polímeros estereoespecíficos (catalizadores de Ziegler-Natta).
- 7. Hidratos de carbono.** Monosacáridos. Configuraciones furanósica y piranósica. Mutarrotación. Análisis conformacional. Reacciones. Glicósidos. Determinación estructural de oligosacáridos y polisacáridos. Acidos Nucleicos.
- 8. Lípidos.** Grasas y aceites. Jabones y detergentes. Lípidos complejos, fosfolípidos, glicolípidos y esfingolípidos.
- 9. Aminoácidos y proteínas.** Aminoácidos. Propiedades físicas. Unión peptídica. Determinación estructural de péptidos. Síntesis de péptidos. Proteínas.

## Bibliografía

1. F. A. Carey. "Química Orgánica". Editorial McGraw Hill. 6<sup>ta</sup> Edición, 2006.
2. R. T. Morrison; R. N. Boyd. "Química Orgánica". Editorial Addison Wesley Iberoamericana. 5<sup>ta</sup> Edición, 1998.
3. J. McMurry. "Organic Chemistry", Brooks/Cole Publishing Company, 8<sup>va</sup> Edición, 2012. Edición en español: Cengage Learning Ed., 2012.
4. S. H. Pine; J. B. Hendrikson; D. J. Cram; G. S. Hammond. "Química Orgánica", McGraw - Hill, 1982.
5. R. J. Fessenden; J. S. Fessenden. "Química Orgánica". Grupo Editorial Iberoamérica, 1996.
6. K. P. C. Vollhardt. "Química Orgánica: Estructura y función". Ediciones Omega. 5<sup>ta</sup> Edición, 2007.
7. H. Beyer; W. Walter. "Manual de Química Orgánica". Editorial Reverté, 1987.
8. F. A. Carey; R. J. Sundberg. "Advanced Organic Chemistry". Springer. 5<sup>ta</sup> Edición, 2007. Part A: Structure and Mechanisms.
9. F. A. Carey; R. J. Sundberg. "Advanced Organic Chemistry". Springer. 5<sup>ta</sup> Edición, 2007. Part B: Reactions and Synthesis.
10. T. W. G. Solomons. "Fundamentals of Organic Chemistry". Editorial Wiley. 5<sup>ta</sup> Edición, 1997.
11. N. L. Allinger, "Química Orgánica". Editorial Reverté. 2<sup>da</sup> Edición, 1979.
12. M. A. Fox; J. K. Whitesell. "Química Orgánica". Editorial Addison Wesley Longman. 2<sup>da</sup> Edición, México, 2000.
13. L. G. Wade. "Química Orgánica". Editorial Pearson. 7<sup>ma</sup> Edición, 2012.
14. P. Yurkanis Bruice, "Química Orgánica", Pearson Educación. 5<sup>ta</sup> Edición, 2008.
15. J. Clayden; N. Greeves; S. Warren, "Organic Chemistry", Oxford U.P. 2<sup>nd</sup> ed. 2012.

## Parte Práctica

Los libros de técnicas más utilizados en un laboratorio de Química Orgánica son:

1. A. I. Vogel. "A textbook of practical organic chemistry". Editorial Longman, 1996.
2. L. F. Fieser. "Experiments in Organic Chemistry". Editorial Heath & Co. 2<sup>da</sup> Ed., 1967.
3. R. L. Shriner; R. C. Fuson; D. Y. Curtin, "Identificación sistemática de compuestos orgánicos". Editorial Limusa, 1966 (reimpr. 1995).
4. D. W. Mayo; R. M. Pike; P. K. Trumper. "Microscale organic laboratory: with multistep and multiscale syntheses". Editorial Wiley. 3<sup>ra</sup> Edición, 1994.
5. J. Leonard; B. Lygo; G. Procter. "Advanced practical organic chemistry". Blackie Academic & Professional. 2<sup>da</sup> Edición, 1995 (reimpr. 1996).
6. K. B. Wiberg, "Laboratory technique in organic chemistry". Editorial McGraw-Hill, 1960.
7. W. J. Hickinbotton, "Reactions of Organic Compounds". Editorial Longmans, 1936.
8. F. Giral; C. A. Rojanh. "Productos químicos y químico-farmacéuticos". Ed. Atlante, 1956.
9. L. R. Galagovsky Kurman. "Química Orgánica. Fundamentos teórico-prácticos para el laboratorio", Serie Cuadernos Universitarios, EUDEBA, (1999, reimpr. 2000).

## RÉGIMEN DE APROBACIÓN DE TRABAJOS PRÁCTICOS

La materia Química Orgánica II consta de clases Teóricas y de Trabajos Prácticos, los cuales a su vez se dividen en clases de problemas y de laboratorio. Es importante recalcar que para la firma de los Trabajos Prácticos se requiere la aprobación SIMULTÁNEA de los cursos de Laboratorio y de Problemas. Estos cursos tendrán el siguiente régimen de aprobación:

### A. Laboratorio

**Se permitirá un máximo de dos (2) ausentes durante el cuatrimestre (cuatro (4) en los turnos de dos días).** La asistencia se tomará 15 min. después del comienzo de la clase; a los alumnos que lleguen más tarde se les podrá permitir realizar los trabajos prácticos pero se los considerará como ausentes.

Para cada trabajo práctico se tomará un parcialito inicial obligatorio para asegurar que el alumno conozca la base de la práctica que va a realizar. De no aprobarse el alumno deberá retirarse a estudiar y tendrá media falta en los turnos completos y una falta en los turnos partidos.

Se tomará un parcialito al final de la práctica. En caso de no aprobar, cada parcialito tendrá una instancia de recuperación. De no aprobar el parcialito y su recuperatorio, el mismo se considerará desaprobado.

Se requiere la aprobación de TODOS los trabajos prácticos, lo cual incluye evaluación de manualidad, **informes** y conocimientos demostrados sobre el tema de cada práctica (fundamento de las tareas en realización, técnicas, reacciones, etc.); los alumnos podrán orientarse a través de los temarios preparados a tal efecto. La práctica se dará por aprobada cuando el alumno haya demostrado conocimientos suficientes sobre los temas del trabajo práctico realizado. Durante las prácticas de laboratorio, cada alumno deberá tener su cuaderno de laboratorio completo y al día, el cual deberá ser entregado cada vez que se lo solicite.

No se permitirá comenzar un nuevo trabajo práctico si no se ha aprobado el precedente. Se seguirá un cronograma de realización de los trabajos prácticos, el cual se dará a conocer desde el comienzo de las clases en la cartelera de información del laboratorio. Los alumnos que no hayan aprobado una práctica pasadas dos (2) semanas desde la fecha de finalización establecida para la misma no podrán continuar la materia ni rendir exámenes parciales.

La firma de los Trabajos Prácticos quedará sujeta a la entrega del cajón y del material común del laboratorio.

### B. Problemas:

La asistencia a las clases de Problemas no es obligatoria; sin embargo, se recomienda enfáticamente su asistencia.

### Exámenes Parciales:

Los conocimientos adquiridos en clases Teóricas, de Problemas y de Laboratorio durante el desarrollo de la asignatura se evaluarán en dos (2) exámenes parciales teórico-prácticos (“prácticos” = problemas + laboratorio). La aprobación de cada parcial requerirá un mínimo de **60 puntos sobre 100 y no menos del 50 % del puntaje asignado a cada una de las partes (problemas y laboratorio)**. El ausente será considerado equivalente a cero. Ambos parciales tendrán una instancia de recuperación independiente al final del cuatrimestre. Los exámenes recuperatorios se aprobarán con **60 puntos sobre 100**, en las mismas condiciones descriptas para la aprobación de los parciales. El parcial no aprobado se debe recuperar íntegramente.

## Lista de material de los cajones correspondientes a Química Orgánica II

1.-Agarradera de hierro, s/nuez, Ø mín 23cm. Ancho mord. 25-30mm.	2
2.-Nueces de hierro o bronce; plancha de espesor mín 4mm	3
3.-Anillo de hierro, s / nuez, Ø 6 -8 cm, Ø del alambre mín 6.5mm.	1
4.-Anillo de hierro, c/ nuez, Ø 10 - 12 cm, Ø del alambre mín 6.5 mm.	1
5.-Mecheros Bunsen	2
6.-Telas metálicas (15 x 15 cm)	2
7.-Gradilla de madera para tubos de ensayo de 16 x 150 mm	1
8.-Escobilla para tubos de ensayo D.E. 25 mm.	1
9.-Pinza de madera, largo 20 cm.	1
10.-Tubos de goma, D.I 8 mm, D.E. 12 mm, trozos l. mín 80 cm	4
11.-Tubos de ensayo Pyrex C.R. de 16 x 150 mm con borde y zona p/marcar	10
12.-Tubos de ensayo Pyrex C.R de 25 x 150 mm con borde y zona p/marcar	1
13.-Tubos de ensayo Pyrex C.R de 13 x 100 mm	5
14.-Balón Pyrex de 500 ml, esm.24 / 40	1
15.-Balón Pyrex de 250 - 300 ml, esm.24 / 40	1
16.-Balón Pyrex de 100 - 150 ml, esm.24 / 40	1
17.-Balón Pyrex de dest. de 50-100 ml, esm.19 / 19	2
18.-Balón Pyrex de 25 ml, esm.19 / 19	1
19.-Vaso de precipitados Pyrex de 500 ml	1
20.-Vaso de precipitados Pyrex de 250 ml	1
21.-Vaso de precipitados Pyrex de 150 ml.	1
22.-Erlenmeyer Pyrex de 500 ml	1
23.-Erlenmeyer Pyrex de 250 ml	1
24.-Erlenmeyer Pyrex de 125 ml esm.24 / 40	1
25.-Erlenmeyer Pyrex de 50 ml	2
26.-Ampolla de decant. Pyrex, 250 ml tapa plást. 19 / 21 ó 16 / 18, vást 9 cm	1
27.-Ampolla de decant. Pyrex, 125 ml tapa plást. 19 / 21 ó 16 / 18, vást 9 cm	1
28.-Embudo común, D.E. 6-8 cm, vástago l. mín 6 cm	1
29.-Cristalizador Pyrex 100 x 50 mm, seg Cat Rigolleau No 3140	1
30.-Vidrio de reloj común diámetro 10 cm	1
31.-Probeta graduada de 100 ml	1
32.-Probeta graduada de 50 ml.	1
33.-Pipeta graduada de 10 ml.	1
34.-Pipeta graduada de 5 ml.	1
35.-Kitasato Pyrex de 250 ml.	1
36.-Tubo Kitasato Pyrex, según modelo	1
37.-Refrigerante Liebig , Pyrex, camisa 30 - 40 cm, esm. 24 / 40	1
38.-Embudo Büchner de porcelana, Gunther 140/56	1
39.-Refrigerante Pirex con esmeriles 19/19	1
40.-Termómetro 0-250°C	1
41.-Espátula	1

***Los abajo firmantes se comprometen a devolver el material arriba detallado en las condiciones que fue recibido.***

La devolución del material completo es requisito indispensable para la aprobación de los Trabajos Prácticos y para una futura inscripción en cualquier materia de Departamento

NOMBRE Y APELLIDO	FIRMAS	Teléfono/turno

## **MATERIAL NECESARIO PARA EL LABORATORIO**

- Cuaderno de anotaciones.
- Candado con 3 llaves.
- Anteojos de seguridad.
- Guardapolvo.
- Tela adhesiva o lápiz marcador (de tinta no soluble en agua)
- Recipientes de vidrio con tapa, chicos (mínimo 3) (son muy útiles por su tamaño, los de extracto de tomate), para efectuar las cromatografías en microplacas.
- Guantes descartables.
- Repasador o trapo.

También se recomienda traer:

- Plato poroso (azulejo).
- Tijera.
- Fósforos.
- Tetinas de goma o látex.
- Detergente.
- Tapones de corcho o goma de varias medidas.
- Anteojos de seguridad.
- Pipetas Pasteur.

REGLAS BÁSICAS DE HIGIENE Y SEGURIDAD PARA ALUMNOS DE LABORATORIOS DE QUÍMICA Y BIOLOGÍA - PAUTAS DE ACTUACION EN CASOS DE EMERGENCIAS  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES - SERVICIO DE HIGIENE Y SEGURIDAD

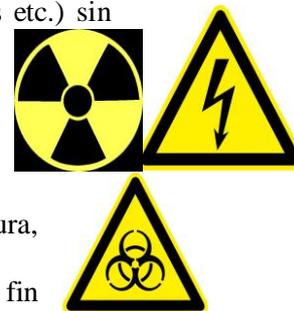
---

Las prácticas que se realizan en los laboratorios presentan riesgos propios de cada actividad. Las reglas básicas aquí indicadas son un conjunto de normas destinadas a proteger la salud de los alumnos y a evitar accidentes y contaminaciones tanto dentro del ámbito de trabajo, como hacia el exterior.

Es un elemento clave en la seguridad la información que permita reconocer y minimizar o evitar los riesgos presentes en el laboratorio. Será fundamental respetar la metodología de cada técnica, y trabajar con cuidado y en forma ordenada.

### MEDIDAS GENERALES

1. Se deberá conocer la ubicación de los elementos de seguridad en el lugar de trabajo, tales como: matafuegos, salidas de emergencia, mantas ignífugas, lavaojos, gabinete para contener derrames, accionamiento de alarmas, etc.
2. No se debe comer, beber, fumar o maquillarse en el laboratorio.
3. No se debe guardar alimentos en heladeras que contengan drogas o preparados.
4. Se debe utilizar vestimenta apropiada para realizar trabajos de laboratorio, guardapolvo abrochado (preferentemente de algodón y de mangas largas) y zapatos cerrados. Evitar el uso de accesorios colgantes (aros, pulseras, collares, etc.) y cabello recogido.
5. Las mesadas de trabajo, deben estar despejadas, sin libros, ni abrigos ni objetos personales. Es imprescindible mantener el orden y la limpieza. Cada persona es responsable directa de la zona que le ha sido asignada y de todos los lugares comunes.
6. Las manos deben lavarse cuidadosamente después de cualquier manipulación de laboratorio y antes de retirarse del mismo.
7. Se deben utilizar guantes apropiados para evitar el contacto con sustancias química o material biológico. Toda persona cuyos guantes se encuentren contaminados no deberá tocar objetos, ni superficies, tales como: teléfono, lapiceras, manijas de cajones o puertas, cuadernos, etc.
8. No se permite correr en los laboratorios.
9. No se deben bloquear las rutas de escape o pasillos con bancos, sillas, equipos, máquinas u otros elementos que entorpezcan la correcta circulación.
10. De aviso inmediato al docente responsable si encuentra instalaciones eléctricas y de gas precarias o provisionarias.
11. No utilice equipos (ej. Rotavap, columnas de destilación, sonicadores, hornos etc.) sin haber recibido entrenamiento previo y sin supervisión durante su uso.
12. Toda herida o abrasión, aún los pequeños cortes que puedan producirse durante el trabajo práctico deben ser informados al Docente. Los laboratorios cuentan con un botiquín de primeros auxilios con los elementos indispensables para atender casos de emergencia.
13. Respete las señales de advertencia (ej.: riesgo eléctrico, alta temperatura, radiaciones, etc.).
14. Todo residuo generado debe colocarse en los recipientes destinados para tal fin según las indicaciones del docente (ver Pautas para Gestión de Residuos).



## LABORATORIOS DE QUÍMICA

1. No se permite pipetear con la boca.
2. Siempre que sea necesario proteger los ojos y la cara de salpicaduras o impactos se utilizarán anteojos de seguridad, viseras o pantallas faciales u otros dispositivos de protección. Cuando se manipulen productos químicos que emitan vapores o puedan provocar proyecciones, se evitará el uso de lentes de contacto.
3. No utilice el contenido de un recipiente que no esté identificado. Los envases que contengan agentes químicos deben adecuadamente etiquetados con la denominación del compuesto y el tipo de riesgo (Ej.: corrosivo, tóxico, inflamable, oxidante, radiactivo, explosivo o nocivo).



4. Cuando sea necesario manipular grandes cantidades de materiales inflamables (más de 5 litros) deberá tenerse a mano un extintor apropiado para ese material en cuestión.
5. Al almacenar sustancias químicas se debe considerar las incompatibilidades que dan lugar a reacciones peligrosas. Consultar con el Docente.
6. No almacenar en estantes sobre mesadas sustancias corrosivas y en caso de ácidos o álcalis concentrados (mayor de 2N) deben ser mantenidos en bandejas de material adecuado.
7. Las prácticas que produzcan gases, vapores, humos o partículas, y que puedan ser riesgosas por inhalación deben llevarse a cabo bajo campana.
8. Se debe verificar la ausencia de vapores inflamables antes de encender una fuente de ignición.
9. No se debe trabajar con materiales inflamables o solventes sobre llama directa o cerca de las mismas. Para calentamiento, sólo se utilizarán resistencias eléctricas o planchas calefactoras blindadas. Se prestará especial atención al punto de inflamación y de autoignición del producto.
10. Está prohibido descartar líquidos inflamables o tóxicos o corrosivos por los desagües de las piletas, sanitarios o recipientes comunes para residuos. Se deben seguir las pautas para la gestión de residuos.
11. Los cilindros de gases comprimidos y licuados deben estar en posición vertical sujetos con correas o cadenas a la pared en sitios de poca circulación, de ser posible fuera del lugar de trabajo, protegidos de la humedad y fuentes de calor.
12. El material de vidrio roto no se depositará con los residuos comunes. Será conveniente envolverlo en papel y ubicarlo en cajas resistentes.
13. Todo recipiente que hubiera contenido agentes químicos puede ser descartado junto a los residuos comunes vaciado totalmente, enjuagado apropiadamente y sin etiquetas.
14. Está terminantemente prohibido hacer experimentos no autorizados por el Docente. No substituya nunca, un producto químico por otro en una práctica.

## PAUTAS PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS

Peligrosos (ácidos, álcalis, oxidantes, corrosivos, guantes, trapos, etc.):

Los residuos líquidos se deberán acumular en Bidones provistos por el Servicio de Higiene y Seguridad. Mantenerlos tapado. No mezclar sin consultar al Docente.

Los residuos sólidos se deberán acumular en bolsas negras dentro de cajas provistas por el Servicio de Higiene y Seguridad. No tirar residuos domésticos.

**ANTE CUALQUIER DUDA CONSULTE CON EL DOCENTE**

***La seguridad la disfrutamos todos. Actuemos responsablemente***

## PAUTAS DE ACTUACIÓN EN CASO DE EMERGENCIAS

En caso de accidente, avisar inmediatamente al Docente.

### EMERGENCIAS MÉDICAS

**Si ocurre una emergencia tal como cortes o abrasiones, quemaduras o ingestión accidental de algún producto químico, tóxico o peligroso, se deberá proceder en la siguiente forma:**

1. A los accidentados se les proveerá los primeros auxilios
2. Se da aviso al Departamento de Seguridad y Control (Int. 58311 Emergencias o anterior 311)
3. **El Docente responsable del turno o una autoridad del Departamento, deberá completar el Formulario de Incidentes y enviarlo al Servicio de Higiene y Seguridad para su conocimiento y evaluación.**

### CENTROS PARA REQUERIR AYUDA MEDICA

*S.A.M.E. Teléfono 107*

*Hospital Pirovano Av. Monroe 3555 Tel. 4542-5552 / 9279*

*INTOXICACIONES: Hospital de Niños. Dr. R. Gutiérrez  
Sánchez de Bustamante 1399. Capital Federal. Tel: 4962-6666.  
Hospital de Niños. Dr. P. de Elizalde  
Av. Montes de Oca 40 Tel. 4307-7491 Toxicología 4300-2115*

*QUEMADURAS: Hospital de Quemados  
Av. Pedro Goyena 369 Tel. 4923-4082 / 3022*

*OFTALMOLOGÍA: Hospital Santa Lucía  
Av. San Juan 2021 Tel. 4941-7077  
Hospital Dr. P. Lagleyze  
Av. Juan B. Justo 4151 Tel. 4581-0645 / 2792*

#### 1. Quemaduras.

Las pequeñas quemaduras producidas por material caliente, baños, placas o mantas calefactoras, etc., se tratarán lavando la zona afectada con agua fría durante 10-15 min. Las quemaduras más graves requieren atención médica inmediata. No utilizar cremas y pomadas grasas en las quemaduras graves.

#### 2. Cortes.

Los cortes se tienen que lavar bien, con abundante agua corriente, durante 10 min. como mínimo. Si son pequeños y dejan de sangrar en poco tiempo, deberán ser lavados con agua y jabón y protegidos con una venda o apósito adecuados. Si son grandes y no paran de sangrar, requieren asistencia médica inmediata.

#### 3. Derrame de productos químicos sobre la piel.

Los productos químicos que se hayan vertido sobre la piel han de ser lavados inmediatamente con agua corriente abundante, como mínimo durante 15 min. Es necesario sacarle toda la ropa contaminada a la persona afectada lo antes posible. El lavado es muy importante para reducir la gravedad y la extensión de la herida. Requiere asistencia médica.

#### 4. Actuación en caso de producirse corrosiones en la piel.

Por ácidos. Sacar o cortar lo más rápidamente posible la ropa. Lavar con agua corriente abundante la zona afectada. Neutralizar la acidez con bicarbonato sódico durante 15-20 min. Esperar la asistencia médica.

Por álcalis. Lavar la zona afectada con agua corriente abundante y luego con una solución saturada de ácido bórico. Secar y esperar la asistencia médica.

#### 5. Fuego en el cuerpo.

Ante el incendio de ropa, pedir ayuda inmediatamente. El afectado no correrá, se acostará en el suelo y rodará sobre sí mismo para apagar las llamas. Es tu responsabilidad ayudar a alguien que se esté quemando. Conducirlo hasta la ducha de seguridad, si está cerca. Cubrirlo con una manta antifuego sólo si no hay ducha. No utilizar nunca un extintor sobre una persona. Una vez apagado el fuego, mantener a la persona tendida, hasta que llegue la asistencia médica.

#### 6. Actuación en caso de producirse corrosiones en los ojos.

En este caso el tiempo es esencial (menos de 10 segundos). Cuanto antes se lave el ojo, menos grave será el daño producido. Lavar los dos ojos con agua corriente abundante durante 15 min. como mínimo en una ducha de ojos, o con solución fisiológica. Es necesario mantener los ojos abiertos con la ayuda de los dedos para facilitar el lavado debajo de los párpados. Es necesario recibir asistencia médica, por pequeña que parezca la lesión.

#### 7. Actuación en caso de ingestión de productos químicos.

Antes de cualquier actuación concreta pide asistencia médica. Si el paciente está inconsciente, ponerlo en posición inclinada, con la cabeza de lado. Si está consciente, mantenlo apoyado. No dejarlo sólo. No provocar el vómito si el producto ingerido es corrosivo.

#### 8. Actuación en caso de inhalación de productos químicos.

Identificar el vapor tóxico. Si se trata de un gas, utilizar el tipo adecuado de máscara para gases durante el tiempo que dure el rescate del accidentado. No arriesgarse. Conducir inmediatamente la persona afectada a un sitio con aire fresco. Requiere asistencia médica lo antes posible. Ante el primer síntoma de dificultad respiratoria, iniciar la respiración artificial boca a boca.

### ☞ INCENDIOS

#### 1. Fuego en el laboratorio.

Mantenga la calma.

Informe al docente responsable.

Se dará aviso inmediatamente al Dpto. de Seguridad y Control (Int. 58311 Emergencias o anterior 311) informando el lugar y las características del siniestro.

#### 2. Fuegos pequeños

Si el fuego es pequeño y localizado, y sabe utilizar un extintor, trate de apagarlo utilizando un extintor adecuado, arena, o cubriendo el fuego con un recipiente de tamaño adecuado que lo ahogue.

Retirar los productos químicos inflamables que estén cerca del fuego.

No utilice nunca agua para extinguir un fuego provocado por la inflamación de un solvente.

#### 3. Fuegos grandes

Si el fuego es de consideración, no se arriesgue y manteniendo la calma ponga en marcha el plan de evacuación. Apague los equipos eléctricos y cierre las llaves de gas y ventanas.

Acate las indicaciones de los brigadistas.

Evacue la zona por la ruta asignada.

No corra, camine rápido, cerrando a su paso la mayor cantidad de puertas. No utilice ascensores.

Descienda siempre que sea posible.

No lleve consigo objetos, pueden entorpecer su salida.

Si pudo salir por ninguna causa vuelva a entrar. Deje que los equipos especializados se encarguen.

☞ DERRAME MAYORES DE PRODUCTOS QUÍMICOS

- Avise al Departamento de Seguridad y Control (Int. 58311 Emergencias o anterior 311)
- Atender a cualquier persona que pueda haber sido afectada.
- Notificar a las personas que se encuentren en las áreas cercanas acerca del derrame. Buscar los elementos en el Gabinete para contener derrames.
- Coloque la cinta de demarcación para advertir el peligro.
- Evacuar a toda persona no esencial del área del derrame.
- Si el derrame es de material inflamable, apagar las fuentes de ignición, y las fuentes de calor.
- Evite respirar los vapores del material derramado, si es necesario utilizar una máscara respiratoria con filtros apropiados al tipo de derrame.
- Ventilar la zona.
- Utilizar los elementos de protección personal tales como equipos de ropa resistente a ácidos, bases y solventes orgánicos y guantes.
- Confinar o contener el derrame, evitando que se extienda. Para ello extender los cordones en el contorno del derrame.
- Luego absorber con los paños sobre el derrame.
- Deje actuar y luego recoger con pala y colocar el residuo en la bolsa roja (patogénicos) o negra (peligrosos) y ciérrela.
- Si el derrame es de algún elemento muy volátil deje dentro de la campana hasta que lo retire para su disposición.
- Disponer la bolsa con los residuos (consultar al Servicio de Higiene y Seguridad, int. 275)
- Lave el área del derrame con agua y jabón. Seque bien.
- Cuidadosamente retire y limpie todos los elementos que puedan haber sido salpicados por el derrame.
- Lave los guantes, la máscara y ropa.

Fecha: .....

Declaro haber leído las REGLAS BÁSICAS DE HIGIENE Y SEGURIDAD EN LABORATORIOS DE QUÍMICA Y BIOLOGÍA – PROCEDIMIENTOS ANTE EMERGENCIAS que aparecen en la guía de Trabajos

Prácticos de la Materia:.....

Turno de Laboratorio: .....

Firma:.....

Aclaración:.....

L.U. Nº: .....

## ACCIDENTES

**En caso de accidente, informar al personal de laboratorio inmediatamente.**

### FUEGO

**ROPA EN LLAMAS.** Evitar que la persona corra y avive las llamas. Hacerla rodar por el suelo ayuda a sofocar el fuego, protege la cabeza y evita la inhalación de vapores nocivos. Si hay una ducha de seguridad cerca, mantener a la persona bajo la ducha hasta que se extingan las llamas y se haya lavado todo reactivo. Sólo usar manta contra incendio si no hay ducha: la manta no enfría y las quemaduras prosiguen. Quitar la ropa contaminada. Envolver a la persona en una manta para evitar shock. Conseguir inmediata atención médica.

No usar en ninguna circunstancia extinguidor de tetracloruro de carbono, ya que es tóxico. Tener mucho cuidado con los extinguidores de CO<sub>2</sub> porque se puede asfixiar el afectado.

**REACTIVOS EN LLAMAS.** Apagar todos los mecheros próximos. Retirar materiales combustibles y solventes. Los fuegos menores en recipientes se pueden sofocar cubriendo los mismos con una tela metálica con amianto, un vidrio de reloj o un cristizador boca abajo. **No usar agua.**

### QUEMADURAS TERMICAS O QUIMICAS

Bañar con agua fría la zona afectada al menos durante 15 min. Repetir si vuelve el dolor. Retirar los reactivos lavando abundantemente con agua salvo que se indique lo contrario (p. Ej.: **ácido sulfúrico**, que se neutraliza con bicarbonato de sodio y sólo después se lava con agua). Nunca usar solventes para retirar un reactivo, ya que esto aumenta su absorción por la piel. La práctica médica recomienda no aplicar pomadas, cremas o agentes químicos (picratos). Si se vuelcan reactivos en una vasta zona del cuerpo, quitar la ropa contaminada bajo la ducha de seguridad. Los segundos cuentan y no debe perderse tiempo. Conseguir atención médica inmediatamente.

**Quemaduras con bromo:** eliminar el bromo lavando con agua; luego tratar la quemadura con solución saturada de tiosulfato o bisulfito de sodio, lavar nuevamente con agua y pasar glicerina.

**Quemaduras con fenol:** lavar con agua y quitar lo que pueda quedar de fenol con glicerina o etanol.

### SALPICADURAS EN LOS OJOS

Bañar el ojo abundantemente con agua usando un vaso ocular o simplemente aplicando agua sobre el ojo abierto de la persona, echada boca arriba sobre el piso. Mantener el ojo abierto para lavar detrás de los párpados. Si se salpicó el ojo con un **ácido**, continuar el lavado con solución de **bicarbonato de sodio al 1 %**; si se trata de un **álcali**, con solución de **ácido bórico al 1 %**. Luego de 15 min. de lavado, brindar inmediata atención médica, haya o no lesión aparente.

### CORTES

**MENORES:** Lavar la herida, retirar los fragmentos de vidrio y aplicar presión para detener la hemorragia. Desinfectar y conseguir atención médica.

**MAYORES:** Si hay hemorragia importante, poner un paño directamente sobre la herida y aplicar presión con firmeza. Abrigar al individuo para evitar el shock y conseguir **inmediata** atención médica. Nunca usar torniquete.

### INGESTIÓN DE SUSTANCIAS TÓXICAS

**ÁCIDOS:** Tomar mucha agua para diluirlo, luego leche de magnesia y finalmente leche. No tomar eméticos.

**BASES:** Tomar mucha agua para diluirlo, luego vinagre, jugo de limón o solución de ácido cítrico, y finalmente leche. No tomar eméticos.

**SALES DE METALES PESADOS:** Tomar leche o clara de huevo.

**COMPUESTOS DE MERCURIO:** Tomar inmediatamente un emético.

Eméticos: 1. Una cucharada de mostaza en agua tibia (formar una pasta)

2. Solución de sulfato de zinc tibia.

3. Dos cucharadas de cloruro de sodio o bicarbonato de sodio en un vaso de agua tibia.

## **EN CASO DE ACCIDENTE - DIRECCIONES Y TELÉFONOS**

SAME (Atención Médica de Urgencia) <b>107</b>	4342-4001
	4923-1051
Centro de Intoxicaciones. Hospital de Niños	4962-6666
Hospital Pirovano. Monroe 3551	4542-5552
	4542-9279
Hospital Militar Cosme Argerich. Luis M. Campos 726	4771-7879
	4771-7635
Hospital Santa Lucía. San Juan 2021	4941-5555
	4941-6261
	4942-7456
Hospital Pedro Lagleyze.	4682-1278
Instituto del Quemado. Pedro Goyena 369	4923-3022
	4923-4223
Bomberos (Cuartel Belgrano). V. Obligado 2254	4783-2222
	4782-0736
Bomberos (Cuartel Central) Belgrano 1549	4383-2222
	4304-2222
	4381-2222

## PRÁCTICA PERMANENTE SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

1) **Objetivos específicos:** Conocimiento de elementos de seguridad y primeros auxilios. Porque:

- i) La seguridad en el laboratorio es responsabilidad de todos.
- ii) Es importante conocer los peligros, para prevenirlos y evitarlos.
- iii) De los primeros auxilios, depende en gran medida, la evolución del accidentado.

2) **Anecdotario - Cuestionario:**

i) Durante la síntesis de bromobenceno, un alumno: a) pipeteó bromo con la boca, esto implicó vapores asfixiantes de bromo en la boca y garganta; b) al abrir una ampolla de bromo recibió la salpicadura de este líquido en el ojo; c) al agregar bromo con una ampolla de decantación, safó el robinete y se derramó este reactivo en su mano.

¿Qué medidas tomaría para prevenir estos accidentes? ¿Cómo ayudaría al accidentado?

ii) Durante la síntesis de nitrobenzono un alumno:

a) Transporta benceno de un lugar a otro del laboratorio en un vaso de precipitado abierto; b) prepara la mezcla sulfonítrica sin enfriar el sistema, y al verter  $H_2SO_4$ , se proyecta el líquido violentamente hacia fuera del sistema; c) para purificar destila el nitrobenzono en un equipo cerrado.

¿Qué problemas y/o accidentes ocasiona cada ítem? ¿Cómo los solucionaría?

iii) Trasvasando NaOH (c) un alumno se salpicó los ojos. ¿Qué haría para auxiliarlo? ¿A dónde lo llevaría inmediatamente después de darle los primeros auxilios?

iv) Su compañero de mesada se cortó la mano gravemente con un tubo de ensayo cuando pretendía taparlo con un tapón demasiado grande. ¿Cómo debe proceder en este caso?

v) Enfrente de su mesada se incendia el contenido de un vaso de precipitado de 500 mL que está sobre un mechero y a) alguien le tira agua; b) alguien le tira una manta de amianto.

¿Qué inconvenientes implica cada acción? ¿Cómo hubiera actuado Ud.? ¿Y si se hubiera encendido el guardapolvo de un compañero?

¿Cuándo lavarías una quemadura por sustancias con glicerina, alcohol ó éter de petróleo?

¿Cuándo aplicarías ungüentos grasos?

vi) ¿Cuándo darías eméticos? ¿Ya anotó el T.E.L. de emergencias para consultar sobre intoxicaciones?

### Bibliografía:

- “The Merck Index”. 12ª Edición, 1996.
- D. Pasto y C. Johnson. “Determinación de estructuras orgánicas”. Editorial Reverté, 1974. Capítulo 1.
- [www.orgsyn.org/hazard](http://www.orgsyn.org/hazard)
- Guía de Trabajos Prácticos.

## INTRODUCCIÓN AL CURSO DE LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA II

¿Qué pretendemos de los alumnos de Química Orgánica II?

Podríamos responder en forma general, que queremos que los alumnos de Química Orgánica “conozcan y empleen el método científico”, o que logren “pensar, tener criterio y manipular los equipos como lo haría un buen químico” o que tengan “creatividad”.

Específicamente en este curso de Química Orgánica II, nos hemos planteado como objetivo que los alumnos, a través de una adecuada comprensión de la reactividad de los diferentes grupos funcionales, puedan diseñar síntesis de compuestos orgánicos a partir de materias primas sencillas. Pretendemos que frente a un problema concreto sepan recurrir a la literatura original y puedan decidir cuál es el método experimental más conveniente, y cómo llevarlo a la práctica.

### Objetivos específicos del área laboratorio

Es obvia la importancia de los cursos de laboratorio para la formación de un profesional químico. Sin embargo, la mayoría de los programas de laboratorio y guías de trabajos prácticos hacen hincapié en cómo llegar con buenos rendimientos a compuestos conocidos de antemano, y en cómo hacer el experimento, y dan mínima importancia a la comprensión de los principios básicos y lógicos sobre los que se construyó dicha técnica experimental.

Nos parece razonable pretender que los estudiantes aprendan mucho más que la mera tarea de seguir las instrucciones de una guía de T.P., como si fueran recetas de un libro de cocina.

Hemos resuelto, entonces, planificar el curso de laboratorio de una manera diferente.

Tradicionalmente la guía de T.P. es una fuentes de información, pero, una guía que describe paso a paso la técnica experimental a seguir en cada práctica, determina que la experiencia pueda ser ejecutada tanto por un estudiante de ciencias, como por un individuo cuidadoso que sepa leer. Sin embargo, es claro que ambos experimentadores tienen una actitud diferente frente al experimento.

Queremos una guía de T.P. que estimule la diferencia de actitudes y que ayude al estudiante a alcanzar los objetivos generales planteados. La guía de T.P. será fuente de información, pero con un diseño nuevo. Cada práctica presentará tres secciones:

- a) Los objetivos específicos que se pretenden por práctica, es decir, de logros manuales e intelectuales que se plantean como desafío.
- b) Los datos a partir de los cuales cada estudiante accede al conocimiento indispensable para cada práctica.
- c) Un cuestionario que ayudará al alumno a orientarse sobre su avance en el logro de los objetivos propuestos.

### Algo para recordar

“La sabiduría no se transmite de una cabeza a otra”

“Enseñar”, contar, decir, manifestar verbalmente, no es suficiente para que quien escucha “aprenda”, comprenda, aprehenda.

Este salto, entre lo que se enseña y lo que se aprende, lo debe resolver el alumno (¡El que lo enseña ya lo sabe!).

El plantel docente de Química Orgánica II con su tarea orientará y delimitará el camino a seguir, pero sólo con su dedicación individual cada alumno lo recorrerá y arribará a los objetivos planteados.

## BIBLIOGRAFÍA GENERAL

- Vogel. "Practical Organic Chemistry". Longmans, 3<sup>ra</sup> Edición, 1972.
- R. M. Roberts, J. C. Gilber, L. B. Rodmald, A. S. Wingrove. "An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry." Ed. Austin. Holt, Rinehart and Winston, Inc. N.Y., 1969.
- L. Fieser. "Experimentos en Química Orgánica." Reverté, 1967.
- H. Gilman y A. H. Blatt. "Síntesis Orgánica." Editorial Gustavo Gili, Barcelona 1950.
- W. L. F. Armarego y D. D. Perrin. "Purification of Laboratory Chemicals." Elsevier, 1999

Colecciones:

- "Organic Reactions". Wiley, desde 1942.
- "Heterocyclic Compounds". Interscience, desde 1953.
- "Heterocyclic Compounds". R. Elderfield. Wiley, desde 1950.
- "Organic Syntheses". J. Wiley desde 1921. [www.orgsyn.org](http://www.orgsyn.org)
- Beilstein. Base de datos en Química Orgánica.
- Chemical Abstracts. American Chemical Society. [www.cas.org/index](http://www.cas.org/index).

## IMPORTANTE

### Guías de estudio:

Se incluyen a continuación de los cuestionarios, temarios que servirán al alumno como guía para el estudio de las prácticas correspondientes.

Estos temas son los más importantes de cada práctica, pero no deben considerarse como los únicos. Servirán como base para encarar el estudio de las mismas.

## INFORMES

La aprobación de cada una de las prácticas está sujeta a la aprobación del informe. En él deben constar:

- Fechas de inicio y finalización de la práctica.
- Reacciones involucradas balanceadas, con su mecanismo.
- Reacciones secundarias, si las hay.
- Para cada una de las reacciones realizadas, debe realizarse un cuadro de reactivos y productos (excluir solventes), en el que figure: nombre de los compuestos, P.eb. o P.f., peso molecular, densidad, cantidad utilizada (en g o mL), cantidad utilizada (en moles).
- Determinación del reactivo limitante.
- Rendimiento obtenido.
- Toxicidades de los compuestos involucrados (incluir solventes).
- Observaciones y comentarios.

# PRÁCTICA N° 1

## COMPUESTOS AROMÁTICOS

### INTRODUCCIÓN

Los compuestos aromáticos tienen en común la presencia en su estructura de un anillo benceno, estructura muy particular, descubierta en 1825 por Michael Faraday, cuya estabilidad fue interpretada en 1939 cuando el químico norteamericano Linus Pauling presentó el concepto mecánico cuántico del enlace molecular y representó a los electrones que forman sus enlaces “resonando” entre los átomos que unían.

Desde su descubrimiento, el benceno y sus derivados han sido utilizados en innumerables síntesis, como productos intermediarios y/o finales.

Ejemplos de compuestos aromáticos son:

Fórmula	Nombre común	Utilidad
<chem>CC(=O)Nc1ccc(OCC)cc1</chem>	fenacetina	analgésico, antipirético
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	floroglucinol	antiespasmódico
<chem>O=Cc1ccccc1O</chem>	salicilaldehído	perfumería
<chem>OCc1ccccc1O</chem>	salicilalcohol	analgésico local
<chem>NC(=O)c1ccc(O)c(I)c1Oc2ccc(O)c(I)c2I</chem>	tiroxina	hormona tiroidea

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta práctica se sintetizarán productos intermediarios en la síntesis de colorantes. Los compuestos obtenidos se guardarán para finalizar la síntesis del colorante en la práctica de “Reactividad de aminas”.

Cada alumno deberá:

- A partir de anilina obtener 4-bromo-3-nitroanilina.
- Controlar pureza e identidad de intermediarios y productos finales.
- Buscar las técnicas de síntesis de: 4-cloroanilina; 2,4,6-tribromoanilina y 4-iodoanilina.

**Importante:** Antes de empezar el trabajo práctico, cada alumno deberá tener registrado en su cuaderno el cuadro de reactivos y productos, que incluya sustancia; P.f.; P.eb.; PM; densidad; cantidad empleada, n° de moles; solubilidad en agua, éter y etanol; toxicidad.

## 1. Síntesis de acetanilida

### *Técnica I*

En un vaso de precipitados de 125 mL se mezclan 50 mL de agua con 3,55 mL de HCl (c) y 3,75 mL de anilina. Se agita la mezcla hasta disolución total de la anilina. A la solución resultante se añaden 4,9 mL de anhídrido acético, agitando hasta disolución. La solución se vuelca inmediatamente sobre una solución de 6,2 g de acetato de sodio en 20 mL de agua. Se agita vigorosamente y se enfría con hielo. Se filtra la acetanilida cruda y se lava el Büchner 3 veces con aproximadamente 8 mL de agua helada cada vez. El producto crudo se recristaliza de agua, se seca, se calcula el rendimiento y se determina el punto de fusión.

### *Técnica II*

En un balón de 50 mL se colocan 3,8 mL de anilina, 3,8 mL de ácido acético glacial, 3,8 mL de anhídrido acético y 0,025 g de cinc en polvo. Se adapta un refrigerante a reflujo y se calienta a ebullición suave durante 30 min. No olvide colocar plato poroso.

El líquido aún caliente se vuelca en chorro fino y con buena agitación sobre aprox. 90 mL de agua fría contenida en un vaso de precipitados de 250 mL. Se enfría con hielo, se filtra el producto crudo, se lava con aproximadamente 8 mL de agua fría cada vez (3 veces en total). Se recristaliza de agua, se seca, se calcula el rendimiento y se determina el punto de fusión.

## 2. Síntesis de *p*-bromoacetanilida

Se enfría ácido acético (aprox. 22 mL) hasta que solidifique, en baño de hielo durante 15 min. Se decanta el líquido sobrenadante, se deja a temperatura ambiente para que funda y se obtienen así aprox. 18 mL de ácido acético glacial (rend. 85 %).

Se disuelven 1,4 mL de bromo en 6 mL de ácido acético glacial, bajo campana. La solución resultante se agrega lentamente sobre una solución de 3,35 g de acetanilida en 11 mL de ácido acético glacial, enfriada en baño de hielo (para lograr la disolución de la acetanilida se necesita calentar; se disuelve y no precipita al enfriar). La solución resultante es anaranjada, debido al exceso de bromo. Se lo deja reposar durante media hora a temperatura ambiente.

Se vuelca sobre 75 mL de agua helada, agitando continuamente, usando luego 15 mL de agua para lavar el recipiente. Precipita el producto con un tinte amarillento, debido al exceso de bromo. Se decolora agregando una solución saturada de bisulfito de sodio (aprox. 3 mL).

Se filtra y se lava sobre el filtro con pequeñas porciones de agua helada. Se seca, pesa y se toma el punto de fusión. (P.f. 167 °C). En caso necesario se recristaliza de etanol-agua o agua.

## 3. Síntesis de *p*-bromoanilina

En un balón de 50 mL se suspenden 3 g de *p*-bromoacetanilida en 6,4 mL de agua. Se agrega 4,1 mL de HCl (c). RECUERDE: agregar un trozo de plato poroso para evitar ebullición violenta. Se continúa el calentamiento con llama baja para evitar carbonización. Aproximadamente 30 min. después del agregado de HCl se produce la disolución. La solución es de color ámbar. Se toma con una pipeta Pasteur una muestra de 0,1-0,2 mL, se pasa a un tubo de ensayos y se añade 0,4-0,5 mL de agua. Se repite la operación cada 5 min. Cuando no se produce más turbidez se suspende el calentamiento.

Se vuelca sobre aprox. 10 mL de agua helada. Si hay impurezas sólidas se filtra la solución. Se neutraliza con solución de NaOH 8 % hasta ligera alcalinidad al tornasol. Se requieren aprox. 14 mL Precipita el producto blanco amarillento. Se filtra y se lava con agua helada hasta que las

aguas de lavado no den reacción básica al tornasol. Se seca el producto y se determina el P.f. (62-63 °C). Si difiere de este valor conviene recristalizar de agua o etanol/agua (tener en cuenta que la *p*-bromoanilina es algo soluble en agua fría).

#### 4. Síntesis de 4-bromo-3-nitroanilina

En un vaso de 50 mL se disuelven 0,65 g de *p*-bromoanilina en 3,5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) (la solución puede oscurecerse). La disolución se hace a temperatura ambiente, rompiendo los grumos que se formen con una varilla. Simultáneamente se prepara la mezcla nitrante. Se toma un tubo de ensayos 1,4 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) y se agregan 0,2 mL de HNO<sub>3</sub> (enfriar rápidamente la solución, no tiene importancia el orden de agregado ya que la cantidad de nítrico es pequeña). Se enfría en baño de hielo y posteriormente se agrega la mezcla sulfonítrica a la solución de la *p*-bromoanilina.

El agregado se hace muy lentamente, agitando en forma continua. Se cuida que la temperatura no pase de 5 °C.

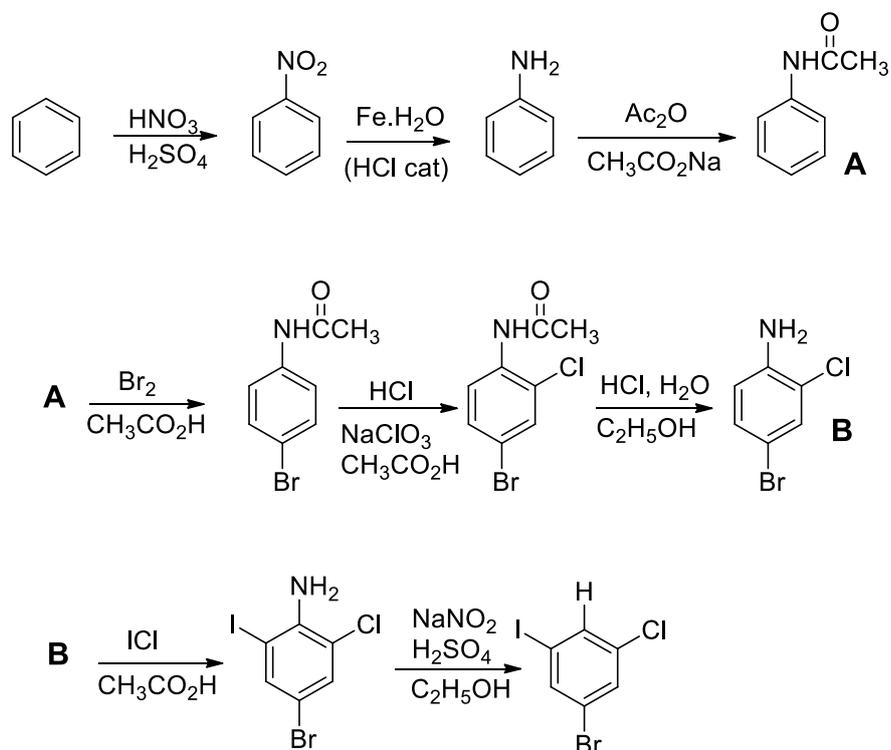
Cuando comienza a agregarse la mezcla sulfonítrica, la solución toma color rojo. Terminada la adición se vuelca sobre 25 g de hielo machacado (aprox. un vaso de 100 mL a la mitad). Puede precipitar algo de producto. Se añade una solución de amoníaco al 14 % (diluir al medio el amoníaco concentrado) hasta ligera alcalinidad. Se filtra y lava con agua helada. Queda un producto de color marrón. Se seca y se toma el punto de fusión. Se disuelve en agua a ebullición se filtra en caliente para eliminar las impurezas insolubles. Al enfriar se obtienen cristales de color amarillo anaranjado de P.f. 130 °C (desc.). Se puede aumentar el rendimiento extrayendo con agua el residuo insoluble de la primera purificación).

#### BIBLIOGRAFÍA

1. A. I. Vogel. "Practical Organic Chemistry". Longmans, 3<sup>o</sup> Edición, 1972.
2. R. Roberts y otros. "An introduction to modern experimental Organic Chemistry". Ed. Holt, Rinehardt and Winston , 1969.

## CUESTIONARIO

1. Conteste las preguntas formuladas sobre la siguiente estrategia sintética.



### Nitrobenzeno.

En un Erlenmeyer de 250 mL se colocan 36 mL de ácido sulfúrico y se enfría sobre un baño de hielo. Sobre el ácido enfriado se le agregan 28 mL de ácido nítrico concentrado agitando continuamente manteniéndolo frío mediante el baño de hielo. Cuando termina la reacción exotérmica la mezcla se lleva a temperatura ambiente y se transfiere a una ampolla de decantación de 250 mL. En un Erlenmeyer de 500 mL se colocan 0,25 moles de benceno y se le agregan 7 mL de la mezcla sulfonítrica. Se coloca un termómetro sobre la mezcla de reacción durante el transcurso de la nitración. Se agita suavemente manteniendo la temperatura entre 50-60 °C por medio de un baño de agua. Agregar la mezcla ácida en pequeñas porciones, a medida que la reacción exotérmica cesa, hasta terminar de agregar la totalidad. La temperatura se debe mantener cuidadosamente entre 50-60 °C durante el agregado. Cuando se termina de agregar la mezcla sulfonítrica, agitar cuidadosamente hasta que la mezcla de reacción alcance una temperatura menor de 40 °C. Luego se enfría la mezcla y se la coloca en una ampolla de decantación. Se extrae la fase orgánica, se lava con 50 mL de agua, 50 mL de una solución de  $\text{NaOH}$  0,5 M y por último con 50 mL de agua. Se descartan los lavados acuosos y se coloca la fase orgánica en un Erlenmeyer limpio. Se le agregan 5 g de cloruro de calcio (anhidro) y se calienta con baño de agua hasta que la turbidez de la fase orgánica desaparezca. Filtrar el crudo de nitrobenzeno sobre un balón y destilar con columna de fraccionamiento. Se colecta la fracción que destile entre 205-212 °C. La presencia de trazas de agua se evidencia por la turbidez en la fracción de nitrobenzeno destilada producto de un secado insuficiente. La fracción turbia debe colectarse aparte, se seca nuevamente y se redestila. *Cuando se destila, tener cuidado de no dejar que el balón llegue a secarse.* El residuo contiene mayoritariamente *m*-dinitrobenzeno que puede descomponerse si se calienta por encima del punto de ebullición del nitrobenzeno. Sólo se forma una pequeña porción de dinitrobenzeno, pero la misma puede causar una pequeña explosión. Se obtiene el nitrobenzeno con un rendimiento de 83-85 %.

- ¿Cuál es el reactivo electrofílico?
- ¿Es lo mismo nitrar fenol que benceno?
- ¿Por qué no agrega gota a gota el benceno sobre la mezcla sulfonítrica?
- ¿Qué saca en cada lavado?
- ¿Para qué es el  $\text{CaCl}_2$ ? ¿Qué otra droga podría usar?

f) ¿Por qué no puede llevar el balón a sequedad durante la destilación?

### Anilina

En un balón de 500 mL se colocan 30 g de hierro en polvo (1), se agregan 0,24 moles de nitrobenzeno y 100 mL de agua. Se adosa al balón un refrigerante a reflujo y se agrega por el extremo superior 0,5 mL de HCl (c). Se agita vigorosamente la mezcla de reacción y si la reacción no se inicia inmediatamente (se evidencia por la producción de calor), se calienta con llama suave (tener preparado un recipiente con agua para enfriar el balón si la reacción no se puede controlar). Luego de iniciada la reacción, se agregan 0,5 mL de HCl (c) y se agita nuevamente el balón en forma vigorosa. Una vez que no se observa más liberación de calor, la mezcla de reacción se lleva a reflujo. Luego de 15 min., se agrega 1 mL de HCl (c) y se mantiene el calentamiento a reflujo durante 45 min. más (2).

Se deja enfriar, se agregan 5 mL de NaOH 6 M a la mezcla y se realiza un arrastre por vapor hasta que las gotas de destilado que condensan no contengan cantidades visibles de compuesto orgánico. (El destilado puede verse ligeramente turbio, pero si no se ven cantidades visibles de compuesto orgánico, se puede asumir que la destilación se completó). Se agregan 20 mL de HCl (c) al destilado y se destila esta mezcla por arrastre hasta que el residuo en el balón esté límpido y libre de compuesto orgánico.

Se basifica el residuo ácido de la destilación con el mínimo volumen de NaOH 12 M. (Cuidado: libera calor). Se satura la solución básica con NaCl (aproximadamente 25 g de NaCl por 100 mL de solución), se enfría y se transfiere a una ampolla de decantación. Se extrae con dos porciones de 50 mL de CCl<sub>4</sub>, usando la primera para enjuagar el recipiente donde se realizó la neutralización. La fase acuosa se separa de la fase orgánica, se transfieren los extractos orgánicos combinados a un Erlenmeyer pequeño y se seca con lentejas de NaOH hasta que la solución se vea límpida. La solución se transfiere por decantación a un balón y se destila. Se colectan tres fracciones: la primera que destila entre 70 y 90 °C, la segunda entre 90 y 180 °C y la tercera entre 180 y 185 °C. La primera fracción se descarta y si la segunda fracción tiene un volumen significativo se redestila para obtener más producto. La anilina pura es incolora pero se oscurece inmediatamente después de destilar ya que sufre oxidación con el aire. Comúnmente la anilina se redestila justo antes de ser usada para remover productos de oxidación coloreados. El rendimiento de la anilina debería ser de 85-90 %.

(1) El hierro en polvo debe estar finamente dividido y sin capa de óxido. La reacción de reducción es una reacción en fase heterogénea por lo que necesita tener una superficie grande del metal. El hierro metálico obtenido por reducción del óxido con hidrógeno se denomina "reducido con hidrógeno" y es el más conveniente para esta reacción.

(2) Si el inicio de la reacción requirió calentar con mechero, mantener el reflujo por 90 min.

- a) ¿Qué precauciones debe tener con las limaduras de hierro?
- b) ¿Por qué basifica antes del arrastre?
- c) ¿Por qué el destilado del arrastre es turbio?
- d) ¿Por qué acidifica el destilado y lo vuelve a destilar?
- e) ¿Por qué basifica y trata con CCl<sub>4</sub>?
- f) ¿Por qué recoge tres fracciones en la última destilación?
- g) ¿Cómo guarda la anilina?

### Síntesis de 4-bromoacetanilida

- a) ¿Qué subproducto se forma?
- b) ¿Cómo justifica que el P.f. de la 4-bromoacetanilida sea 167 °C y el de la 2-bromoacetanilida sea 99 °C? ¿Cómo separaría ambos isómeros? Justifique.
- c) ¿Por qué no bromó la anilina libre?

### 4-Bromo-2-cloroacetanilida.

*Nota: Llevar a cabo esta reacción bajo campana.*

Suspender 0,05 moles de 4-bromoacetanilida en una mezcla de 23 mL de HCl (c) y 28 mL de ácido acético glacial usando un Erlenmeyer de 250 mL. Calentar la mezcla suavemente en baño de agua hasta que sea homogénea y luego enfriarla a 0 °C. Agregar 0,026 moles de clorato de sodio disueltos en 7 mL de agua a la solución fría.

Durante el agregado se observa evolución de cloro. Mientras se lleva a cabo el agregado se va formando un precipitado amarillo y la solución se vuelve amarilla. Dejar la reacción a temperatura ambiente durante una hora, y luego filtrar al vacío para obtener el precipitado. El precipitado obtenido es el crudo de reacción de 4-bromo-2-cloro-acetanilida; el rendimiento debería ser de aproximadamente 97 %. El producto crudo se puede recrystalizar de metanol (7-8 mL de metanol por gramo de producto crudo) para dar 4-bromo-2-cloro-acetanilida puro, P.f. 153-154 °C.

- ¿Qué problemas trae el uso de Cl<sub>2</sub> gaseoso?
- ¿Cuál es el reactivo clorante en esta técnica?

#### **4-Bromo-2-cloroanilina (B)**

En un Erlenmeyer de 250 mL se mezclan 0,05 moles de 2-cloro-4-bromoacetanilida con 20 mL de Etanol (95 %) y 13 mL de HCl (c). Se calienta la mezcla en un baño de agua a ebullición por 30 min. Durante el calentamiento el precipitado amarillo se disolverá y aparecerá un precipitado color blanco. Al final del calentamiento se agregan 90 mL de agua caliente. Se agita el Erlenmeyer para disolver totalmente el precipitado blanco y se vuelca la solución sobre 50 g de hielo. Agregar a la mezcla resultante 12 mL de una solución de NaOH 50 % agitando continuamente durante el agregado. A medida que se incorpora la solución alcalina deben precipitar cristales amarrados. Se colectan los cristales por filtración con vacío y se secan. Se obtiene el producto crudo con un rendimiento del 91 %. El crudo se recrystaliza de éter de petróleo (3-4 mL /g de producto crudo) dando 2-cloro-4-bromoanilina, P.f.65-66 °C.

- ¿Para qué se agrega alcohol?
- ¿Por qué se hidroliza en medio ácido y no en básico?

#### **4-Bromo-2-cloro-6-iodoanilina**

- \* Disolver 24 mmol de 2-cloro-4-bromoanilina en 80 mL de ácido acético glacial y agregar unos 20 mL de agua a la mezcla.
- \* Preparar una solución de 30 mmol de monoclورو de iodo técnico en 20 mL de ácido acético glacial en un frasco Erlenmeyer. Agregar dicha solución a la mezcla de reacción, en un período de 8 min.
- \* Calentar la mezcla negra resultante hasta 90 °C, y agregar solución de bisulfito de sodio hasta que la mezcla adquiera un color amarillo brillante. (Anotar que volumen de bisulfito de sodio se utiliza)
- \* Diluir la mezcla de reacción con suficiente agua, de manera tal que la suma de los volúmenes de solución de bisulfito de sodio y de agua sea de 25 mL.
- \* Enfriar la mezcla de reacción en baño de hielo; el producto se separará en forma de cristales marrón claro. Separar el sólido por filtración por succión y lavar los cristales con una pequeña cantidad de ácido acético 33 %, frío y luego con agua helada.
- \* Es aconsejable purificar el producto antes de realizar el paso final de la síntesis, por recrystalización en acético agua, como se indica a continuación:
- \* Mezclar el producto con ácido acético glacial en una relación de 20 mL de ácido acético glacial por gramo de producto. Calentar la mezcla y agregar lentamente a la solución, 5 mL de agua por gramo de producto mientras esta se calienta. Al enfriar lentamente la solución resultante, se formarán cristales largos e incoloros del producto. Filtrar y secar el producto purificado. El rendimiento debe ser de un 80 % (basado en el producto crudo), y el punto de fusión deberá ser de 96-98 °C.

- ¿Qué otros reactivos de iodación conoce?
- ¿Cuál es la estructura del ICl?
- ¿Por qué no iodó la 4-bromo-2-cloroacetanilida?

#### **1-Bromo-3-cloro-5-iodobenceno**

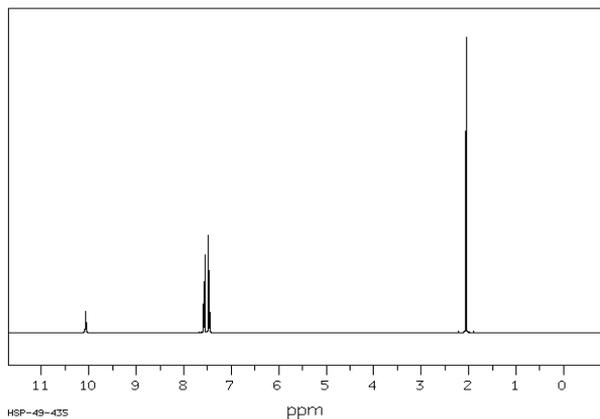
Suspender 6 mmol de 4-bromo-2-cloro-6-iodoanilina, en 10 mL de etanol absoluto en un balón de 250 mL con boca esmerilada, que contenga material poroso. Agregar gota a gota y con agitación 4,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. Colocar un refrigerante a reflujo y agregar 10 mmol de nitrito de sodio pulverizado, en pequeñas porciones a través del refrigerante. Cuando la adición del nitrito de sodio se haya completado calentar la mezcla suavemente por 10 min. Agregar 50 mL de agua caliente al balón, a través del refrigerante. Luego armar el aparato de destilación y destilar. Recoger alrededor de 80 mL de destilado, que deberá ser claro y no contendrá producto

orgánico. El producto orgánico se formará como sólido en el condensador, por lo cual se recomienda tener cuidado para que el refrigerante no se tape durante la destilación. (Una posibilidad es utilizar un refrigerante de aire).

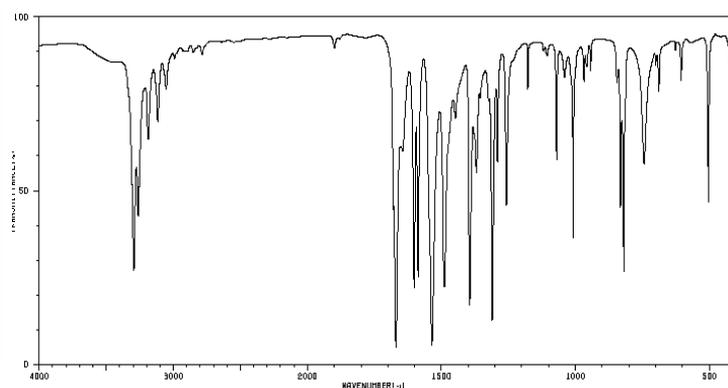
Es fácil remover el producto sólido pasando éter, que disuelve el producto, a través del refrigerante. Secar el extracto etéreo con sulfato de magnesio anhidro, filtrar y eliminar el éter etílico por destilación en el evaporador rotatorio.

Recristalizar el producto con aproximadamente 10 mL de metanol, para dar el producto. (Rendimiento aprox. 40 %). Se obtienen cristales largos incoloros en forma de agujas. P.f. 82-84 °C.

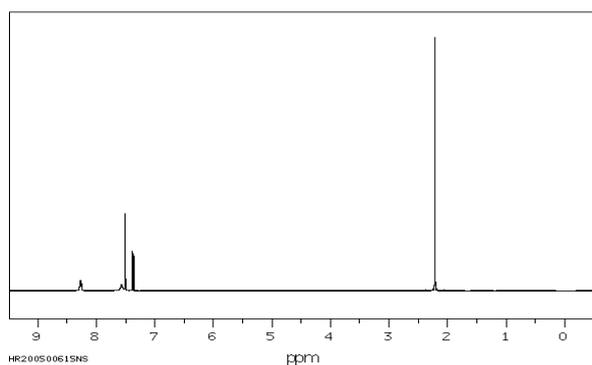
## 2. Interprete los siguientes espectros



HSP-49-43S  
RMN <sup>1</sup>H de 4-bromoacetanilida (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz)

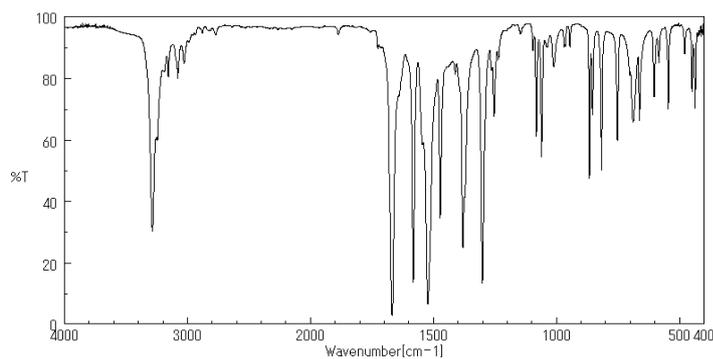


IR de 4-bromoacetanilida

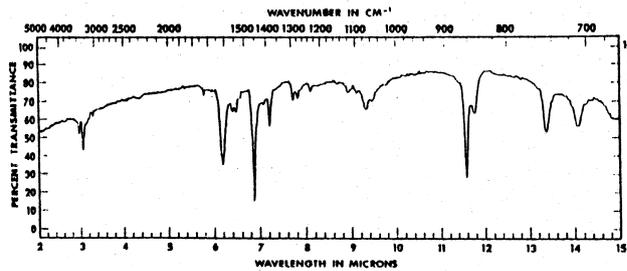


HR200500615NS

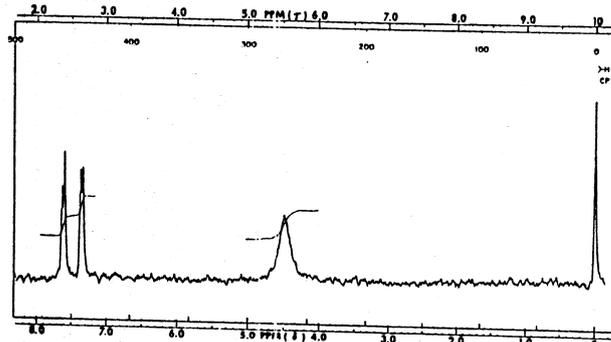
RMN <sup>1</sup>H de 2-cloro-4-bromoacetanilida (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz)



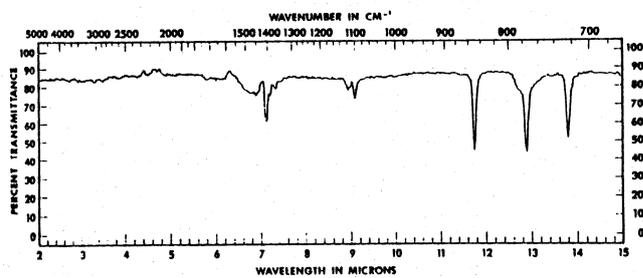
IR de 2-cloro-4-bromoacetanilida



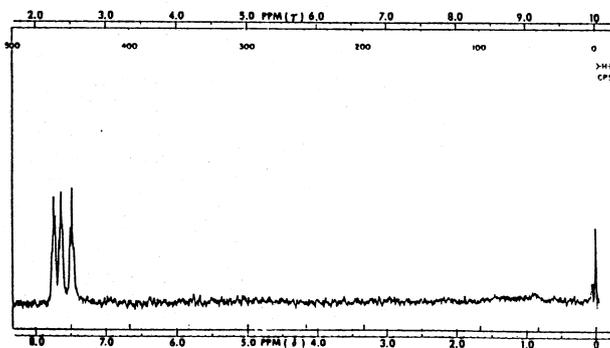
IR spectrum of 2-chloro-4-bromo-6-iodoaniline.



NMR spectrum of 2-chloro-4-bromo-6-iodoaniline.



IR spectrum of 1-bromo-3-chloro-5-iodobenzene.



NMR spectrum of 1-bromo-3-chloro-5-iodobenzene.

## GUÍA DE ESTUDIO

### COMPUESTOS AROMÁTICOS

#### 1. Preparación de anilina a partir de nitrobeneno por reducción con Fe / H<sub>2</sub>O / HCl.

- Reacción principal. Productos de reducción intermedios.
- Detalles experimentales y objeto de las operaciones realizadas.
- Cálculo del reactivo limitante y rendimiento.
- Otros reactivos empleados para la reducción de nitrocompuestos aromáticos. Productos obtenidos en cada caso.

- Reducción del nitrobeneno en medio ácido y en medio alcalino por tratamiento con:

- \* Sn / HCl, SnCl<sub>2</sub> / HCl, Zn / HCl.
- \* Zn / NH<sub>4</sub>Cl.
- \* CH<sub>3</sub>OH / NaOH.
- \* SnCl<sub>2</sub> / NaOH.
- \* Zn / NaOH.

- Reducción selectiva de dinitrobenenos con S(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

#### 2. Preparación de acetanilida a partir de anilina por las técnicas I y II.

- Reacción. Mecanismo.
- Detalles experimentales y objeto de las operaciones realizadas.
- Cálculo del reactivo limitante y rendimiento.

#### 3. Preparación de *p*-bromoacetanilida a partir de acetanilida.

- Reacción principal. Mecanismo.
- Reacciones secundarias.
- Detalles experimentales y objeto de las operaciones realizadas.
- Cálculo del reactivo limitante y rendimiento.

#### 4. Preparación de *p*-bromoanilina hidrólisis ácida de *p*-bromoacetanilida.

- Reacción. Mecanismo.
- Detalles experimentales y objeto de las operaciones realizadas.

#### 5. Preparación de 4-bromo-3-nitroanilina a partir de *p*-bromoanilina.

- Reacción. Mecanismo. Orientación en bencenos disustituídos.
- Detalles experimentales y objeto de las operaciones realizadas.

## **ALQUENOS**

### **1. Ensayos de reconocimiento**

- a. Permanganato de potasio.
- b. Bromo en tetracloruro de carbono.

## **HIDROCARBUROS AROMÁTICOS**

### **1. Ensayos de reconocimiento**

- a. Ácido sulfúrico fumante.
- b. Agua de bromo.
- c. Formaldehido-ácido sulfúrico.

## **HALOGENUROS DE ALQUILO**

### **1. Ensayos de reconocimiento**

- a. Nitrato de plata en etanol.
- b. Ioduro de sodio en acetona.

## **HALOGENUROS DE ARILO**

### **1. Ensayo de reconocimiento general para halógenos:**

- a. Ensayo de Beilstein.

## **ALCOHOLES**

### **1. Ensayos de reconocimiento:**

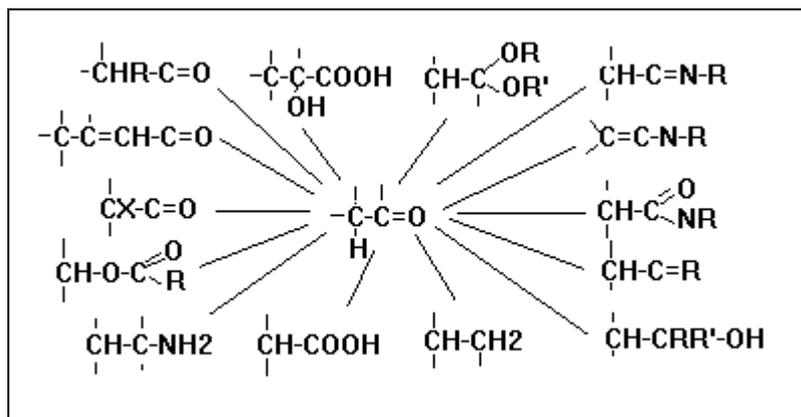
- a. Sodio.
- b. Permanganato de potasio.
- c. Trióxido de cromo / ácido sulfúrico.
- d. Ensayo de Lucas.

## PRÁCTICA N° 2 ALDEHÍDOS Y CETONAS

### INTRODUCCIÓN

La reactividad del grupo carbonilo es uno de los temas fundamentales en el programa de Química Orgánica II, y esto se debe a la versatilidad que le ofrece al químico como grupo funcional intermediario en rutas sintéticas.

Este amplio panorama se observa mejor en la siguiente red “parcial” de su reactividad (Ud. complete con los reactivos sobre las flechas).



Por supuesto, la naturaleza ha demostrado maestría en la aplicabilidad de tan enorme reactividad, y es así que el grupo carbonilo está presente, como parte de sustrato, de enzima, o de producto final, en la mayoría de los procesos bioquímicos.

En esta práctica, sintetizaremos compuestos derivados del carbonilo que son intermediarios en la síntesis de polímeros de uso textil.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Cada alumno:

- Realizará las experiencias de caracterización de grupo carbonilo.
- Obtendrá un derivado cristalino de ciclohexanona.

El informe y la evaluación serán individuales.

Se discutirá grupalmente el análisis de la técnica.

**IMPORTANTE:** La acetona y la butanona han sido purificadas por destilación, luego de ser sometidas a reflujo sobre  $\text{KMnO}_4$ . ¡Es fundamental que no se contaminen con pipetas sucias! **NO INTRODUCIR PIPETAS EN LAS BOTELLAS. USAR LOS FRASCOS GOTERO.**

## 1. Reacciones generales de aldehídos y cetonas

Realizar los ensayos de caracterización de aldehídos y cetonas para los compuestos entregados por los docentes (acetona, acetaldehído, formaldehído y benzaldehído).

- a) *Acción sobre el reactivo de Tollens:* El reactivo de Tollens se prepara agregando gota a gota, amoníaco al 10 % sobre 3 mL de una solución acuosa (preparada mezclando volúmenes iguales de solución A y B) de nitrato de plata hasta que se redisuelva el precipitado de óxido de plata. Al reactivo así preparado se le agrega 1 mL del compuesto carbonílico y se calienta en baño de agua hirviente.

*Solución A:* 3,3 % p/v de  $\text{AgNO}_3$  en agua.

*Solución B:* 3,35 % p/v de NaOH en agua.

- b) *Acción sobre el reactivo de Fehling:* Agregar 1 mL de solución diluida del compuesto a 5 mL de reactivo de Fehling, que se prepara mezclando volúmenes iguales de solución 1 y 2, y calentar a ebullición. Formular la reacción.

*Solución 1:* 70 g de  $\text{CuSO}_4$  en 1 litro de agua acidulada.

*Solución 2:* 120 g de NaOH y 346 g de tartrato de sodio y potasio en 1 L de agua.

- c) *Oxidación con permanganato de potasio:* Colocar en un tubo de ensayos 2 mL de una solución débilmente coloreada de permanganato de potasio acidulada con unas gotas de ácido sulfúrico diluido y agregarle unas gotas de solución del compuesto. Formular la reacción.
- d) *Formación de compuesto de adición:* Colocar en un tubo de ensayo 3 mL de solución saturada en frío de bisulfito de sodio y agregar 1 mL de compuesto. Agitar y enfriar exteriormente con hielo. Si no se formara precipitado, agregar 1-2 mL de etanol. Formular la reacción.
- e) *Acción sobre el reactivo de Schiff:* Agregar unas gotas de solución de compuesto a 1 mL de reactivo de Schiff. Observar e interpretar los resultados

### *Reacciones de condensación*

- a) *Formación de la base de Schiff:* a 0,3 g de *p*-nitrobenzaldehído se le agrega 0,2 mL de anilina en baño de hielo. Se agita con varilla formándose un producto cristalino mientras se lleva a temperatura ambiente agitando. Se recrystalizará de etanol. Se corre una c.c.d. en hexano: acetato de etilo (8:2).

## 2. Caracterización de ciclohexanona

### *Preparación de la 2,4-dinitrofenilhidrazona*

Suspenda 0,25 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina en 5 mL de metanol y agregue 0,4-0,5 mL de ácido sulfúrico concentrado con cuidado (se eleva la temperatura); filtre la solución. Prepare una solución de 0,1-0,2 g de ciclohexanona ( $\delta = 0.95$  g/mL) con la mínima cantidad de metanol posible y agréguela sobre la anterior.

Si no se separa un sólido en 10 min., diluya cuidadosamente con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M.

Filtre al vacío el precipitado obtenido y lave con metanol acuoso. El precipitado se recrystaliza de etanol. (P.f. 159-160 °C)

### ***Preparación de la Oxima***

En un tubo de crioscopia se disuelve 1 g de clorhidrato de hidroxilamina y 1,6 g de acetato de sodio cristalino en 4 mL de agua.

Se lleva a 40°C y se agregan 1 g de la ciclohexanona, se tapa el tubo con un corcho y se agita vigorosamente.

La oxima precipita. Se enfría con hielo la mezcla de reacción, se filtra, se lava con agua helada y se recrystaliza de éter de petróleo. (P.f. 91 °C)

La oxima así preparada se guarda para la síntesis de caprolactama.

### **3. Síntesis de caprolactama (actividad optativa)**

En un vaso de precipitado se coloca 5 g de oxima y 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 85 %. Se calienta con llama pequeña y agitando hasta que aparezcan las primeras burbujas (la reacción es violenta y debe tener color oscuro). Se separa de la llama inmediatamente y se deja 1 minuto sin agitar (debe realizarse bajo campana).

Una vez que llegó a temperatura ambiente se coloca en baño de hielo y se lleva a justa alcalinidad por adición de KOH 4 M (aq.) desde una ampolla (aprox. 70 mL) entre 30 y 60 min. Se filtra para sacar el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con vacío y se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 x 12,5 mL).

Los extractos se lavan con 10 mL de agua 2 veces (comprobar neutralidad) y se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se elimina el solvente al vacío, se enfría y precipitan cristales blancos. Se recrystaliza con carbón si es necesario, de hexano: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7:1). P.f. 65-70 °C.

Se pueden correr placas de sílica con acetato de etilo de la oxima y la caprolactama.

### **BIBLIOGRAFÍA**

1. A. Vogel. "Practical Organic Chemistry" Longman, 3 Ed., 1972.

## CUESTIONARIO

Conteste las preguntas sobre las siguientes técnicas:

### Preparación de derivados cristalinos de compuestos carbonílicos.

#### a) Semicarbazonas.

Disolver 0,5 g de clorhidrato de semicarbazida y 0,8 g de acetato de sodio en 5 mL de agua en un tubo de ensayos y agregar 0,5 mL de compuesto carbonílico. Tapar y agitar el tubo vigorosamente. Retirar el tapón y colocar el tubo en un baño de agua hirviendo. Parar el calentamiento y dejar enfriar hasta temperatura ambiente, dentro del baño de agua. Llevar el tubo de ensayos a un baño de hielo y raspar en un costado del tubo con una varilla de vidrio en la interfase entre el líquido y el agua. La semicarbazona puede ser recristalizada de agua o etanol-agua. Si el compuesto carbonílico es insoluble en agua, disolverlo en 5 mL de etanol. Agregar agua hasta que la solución se enturbie y luego un poco de etanol hasta que la turbidez desaparezca. Agregar el clorhidrato de semicarbazida y el acetato de sodio y continuar como lo descrito más arriba a partir de este punto.

#### b) 2,4-Dinitrofenilhidrazonas.

Si el reactivo no es provisto, prepararlo disolviendo 1 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina en 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agregar esta solución a 7 mL de agua y 25 mL de etanol 95 %, con agitación. Luego de agitar vigorosamente, filtrar la solución para separar cualquier resto de sólido sin disolver. Disolver una o dos gotas del compuesto carbonílico líquido (o alrededor de 100 mg de sólido) en 2 mL del reactivo. Agitar la mezcla vigorosamente; si el precipitado no se forma inmediatamente, dejar reposar la solución durante unos 15 min. Si se desean más cristales para tomar el punto de fusión, disolver 200-500 mg de compuesto carbonílico en 20 mL de etanol 95 % y agregar esta solución a 15 mL del reactivo. El producto puede ser recristalizado de etanol.

- a) ¿Por qué guarda la semicarbazida como clorhidrato?
- b) ¿En qué medio efectúa la condensación con 2,4-dinitrofenilhidrazina? ¿Por qué? ¿Cuál es la diferencia con la semicarbazida?
- d) Formule y dé el mecanismo de ambas reacciones.
- e) ¿Con qué objeto se realizan estas reacciones?

**PRÁCTICA N° 3**  
**REDUCCIÓN DE BENZOÍNA**  
**DETERMINACIÓN DE LA ESTEREOQUÍMICA DEL 1,2-DIFENIL-1,2-ETANODIOL**

## INTRODUCCIÓN

La reducción del C  $sp^2$  de una cetona asimétrica a un alcohol secundario  $sp^3$  crea un nuevo centro asimétrico. La estereoquímica del producto depende de cuál es la cara del grupo carbonilo que es atacada por el reactivo. El curso de la estereoquímica de la reducción de cetonas está influenciado por la presencia de grupos vecinos al carbonilo. Este experimento ilustra la reducción estereoselectiva de benzoína usando borohidruro de sodio como agente reductor, seguido de la conversión del 1,2-diol resultante al correspondiente acetónido (isopropilidén-derivado), catalizada por ácido *p*-toluensulfónico. El análisis del espectro RMN- $^1\text{H}$  del acetónido permite determinar la estereoquímica relativa de los dos carbonos asimétricos en el producto final.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL<sup>1,2</sup>

### 1. Preparación de 1,2-difenil-1,2-etanodiol

En un Erlenmeyer de 125 mL, suspender 2 g de benzoína (9,4 mmol) en 20 mL de metanol. Agregar 0,6 g (15,8 mmol) de borohidruro de sodio sólido en porciones pequeñas y agitar ocasionalmente a temperatura ambiente, a los 30 min. se controla el avance de la reacción por c.c.d. (Hexano: AcOEt, 7:3). Una vez finalizada la reacción enfriar en baño de hielo y agregar 30 mL de agua y 1 mL de HCl 6 M. El producto que precipita se filtra al vacío y se lava con agua. Se seca en plato poroso y se mide el punto de fusión. Separar 1 g de este producto que está lo suficientemente puro como para seguir con la siguiente reacción, y recrystalizar el resto de éter de petróleo/acetona. Medir punto de fusión del producto recrystalizado.

### 2. Preparación del acetónido (2,2-dimetil-4,5-difenil-1,3-dioxolano)

Disolver 1 g (0,7 mmol) del producto de la reacción anterior en 30 mL de acetona destilada y agregar 75 mg de ácido *p*-toluensulfónico, y calentar a reflujo hasta reacción total (aprox. 1-1.5 h, controlar por c.c.d.). En caso de que la reacción no finalice, agregue más cantidad del ácido *p*-toluensulfónico. Luego suspender el calentamiento y dejar llegar la mezcla a temperatura ambiente, neutralizar con amoníaco concentrado (3 ó 4 gotas). El producto que precipita se filtra y se lava con poco volumen de acetona. Evaporar a presión reducida el filtrado. Disolver el concentrado resultante en cloruro de metileno, secar con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, filtrar y evaporar en rotavap. En esta etapa puede precipitar, en caso contrario cristalizar de hexano. Determinar el punto de fusión. Si fuera necesario filtrar de éter de petróleo caliente (40 °C).

Determine cuál de los estereoisómeros posibles del 1,2-difenil-1,2-etanodiol se obtuvo en base al espectro RMN- $^1\text{H}$  del acetónido.

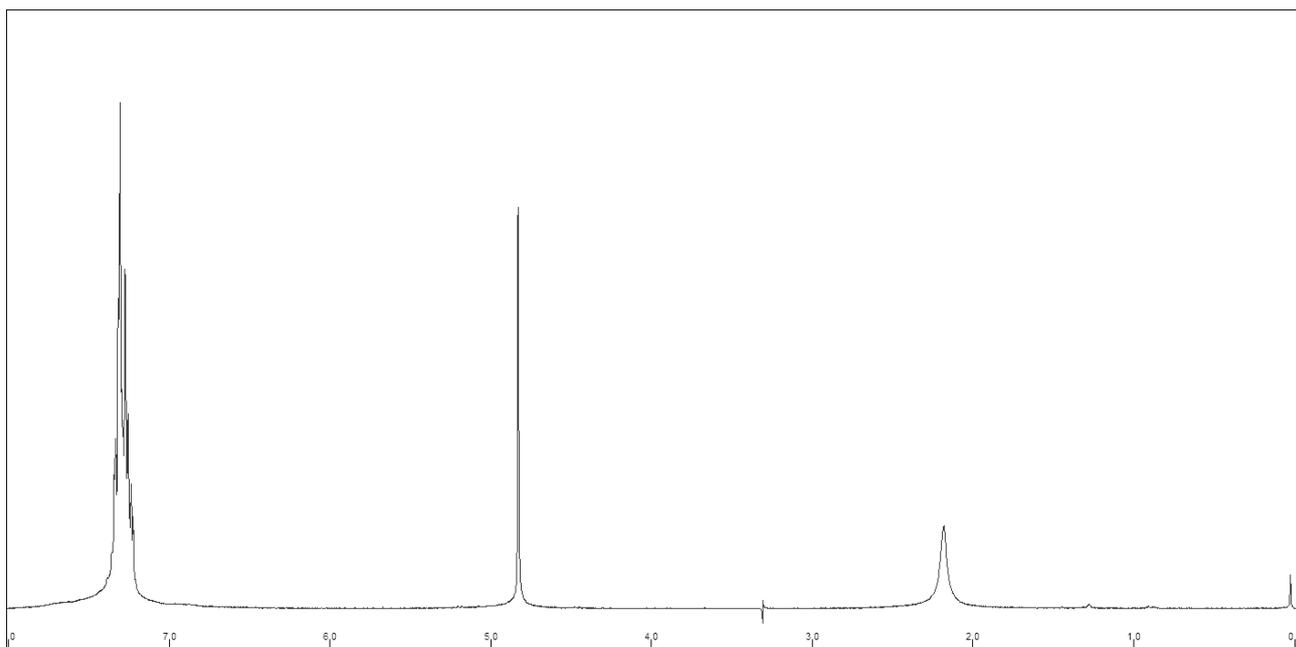
## Datos adicionales

- *Meso* (*R,S*)-1,2-difenil-1,2-etanodiol (diol *eritro*), P.f. 137 °C.
- (+/-)-(*SS,RR*)-1,2-difenil-1,2-etanodiol (diol *treo*, mezcla racémica), P.f. 119 °C.
- (+)-(*R,R*)-1,2-difenil-1,2-etanodiol (diol *treo*), P.f. 148-150 °C.
- *Meso*-4,5-difenil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (acetónido *eritro*), P.f. 60 °C.

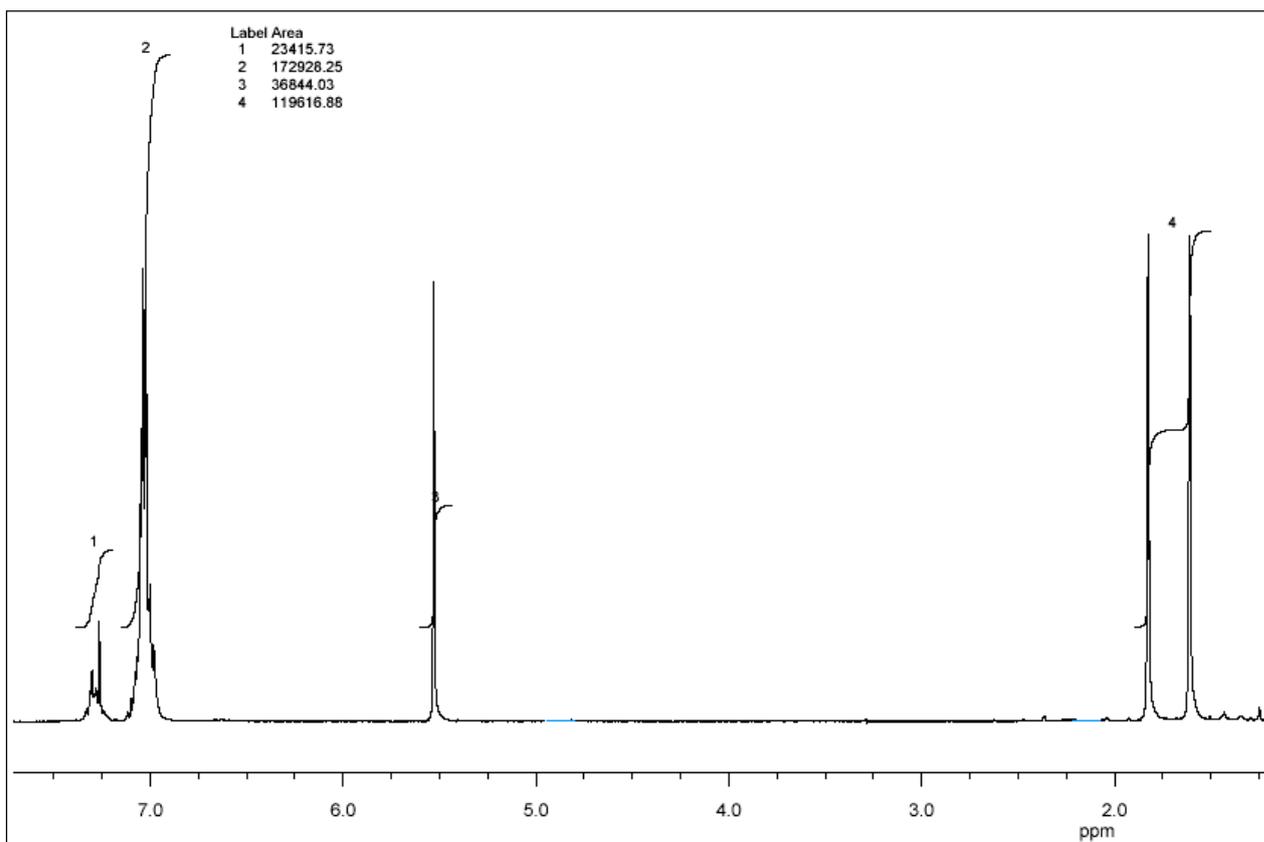
## CUESTIONARIO

- 1- Durante el agregado de NaBH<sub>4</sub> se produce desprendimiento de gases, justifique.
- 2- Dibuje una estructura tridimensional de la hidrobenczoína. Indique cuántos estereoisómeros existen de esta estructura.
- 3- Basándose en la regla de Cram quelado, indique cuál es o cuáles son los estereoisómeros que se obtienen preferentemente en esta reacción. Dibuje estructuras espaciales.
- 4- ¿Presenta este producto actividad óptica?
- 5- ¿Cuál es el sólido que se filtra en éter de petróleo a 40 °C?
- 6- ¿En qué señales del espectro de RMN-<sup>1</sup>H del acetónido se basa para determinar la estructura de la hidrobenczoína sintetizada?

### Espectro de RMN-<sup>1</sup>H-de la hidroxibenczoína sintetizada (CDCl<sub>3</sub>)



## Espectro de $^1\text{H}$ -RMN 200 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ) del acetónido sintetizado



## BIBLIOGRAFÍA

1. Rowland, A. T., *J. Chem. Ed.* 60, **1983**, 1084-1085.
2. Harwood & Moody, *Experimental Organic Chemistry, Principles and Practice*, Blackwell Scientific Publications Ed., Oxford, **1994**.

## GUÍA DE ESTUDIO

### 1. Métodos de obtención de aldehídos y cetonas

Obtención de aldehídos por:

- Oxidación de alcoholes primarios ( $K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$  y destilar,  $CrO_3 /$  piridina,  $MnO_2$  para alcoholes alílicos y bencílicos,  $CrO_3$  acuoso en acetona).
- Oxidación de metil bencenos.

Obtención de cetonas por:

- Oxidación de alcoholes secundarios ( $Na_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$ ,  $NaClO$ , etc.). Reacción principal. Balanceo de la ecuación. Mecanismo. Comparación de métodos.
- Acilación de Friedel-Craft.

### 2. Ensayos de reconocimiento de aldehídos y cetonas

- Ensayo con 2,4-dinitrofenilhidracina.
- Ensayo con el reactivo de Tollens.
- Ensayo con el reactivo de Fehling.
- Ensayo con  $KMnO_4$ .
- Ensayo con el reactivo de Schiff.
- Ensayo con iodoformo.
- Formación del compuesto de adición bisulfítica.

Se requiere saber:

- Cómo se efectúa el ensayo y qué se observa cuando el resultado es positivo.
- Interpretar el resultado.
- Formular todas las reacciones.
- Conocer el mecanismo en los ensayos a), f) y g).
- Qué tipo de compuestos carbonílicos dan resultado positivo en cada uno de los ensayos a) hasta g).
- Empleo de la reacción g) para la separación o purificación de compuestos carbonílicos. Cómo se regenera el compuesto carbonílico a partir del derivado bisulfítico.

### 3. Otras reacciones de aldehídos y cetonas

- Condensación aldólica.

Se requiere saber:

- Qué se observa e interpretar el resultado.
- Formular la reacción. Mecanismo.
- Qué compuestos carbonílicos dan esta reacción.

#### **4. Derivados de aldehídos y cetonas.**

- a. Base de Schiff (imina).
- b. Oxima.
- c. Fenilhidrazona.
- d. 2,4-dinitrofenilhidrazona.
- e. Semicarbazona.

Se requiere saber:

- Reactivos empleados en la preparación de estos derivados y objeto de su empleo.
- Formular cada una de las reacciones.
- Cuáles de los derivados anteriores pueden usarse para aldehídos o cetonas de peso molecular bajo, y por qué.

#### **5. Síntesis de caprolactama. Transposición de Beckman.**

- a. Reacción. Mecanismo. Estereoespecificidad.
- b. Detalles experimentales y objeto de las operaciones realizadas.
- c. Otros reactivos utilizados para transposición.

## PRÁCTICA N° 4 CONDENSACIÓN ALDÓLICA Y RELACIONADAS

### SÍNTESIS DE UN COMPUESTO ORGÁNICO A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS SENCILLAS. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE UN ALDEHÍDO AROMÁTICO Y UNA CETONA SIMÉTRICA

#### DISEÑO DE UN EXPERIMENTO

Se dispone de los siguientes compuestos carbonílicos:

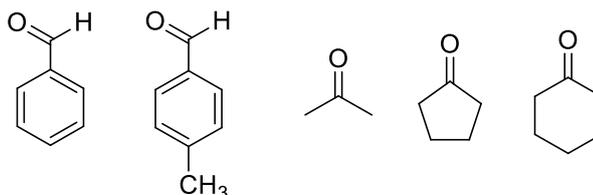


Figura 1

El docente indicará que productos de condensación aldólica deberá sintetizar, por lo que deberá elegir los compuestos de partida apropiados. Con dicho fin, será necesario que se adapte la técnica general a cada caso particular.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL

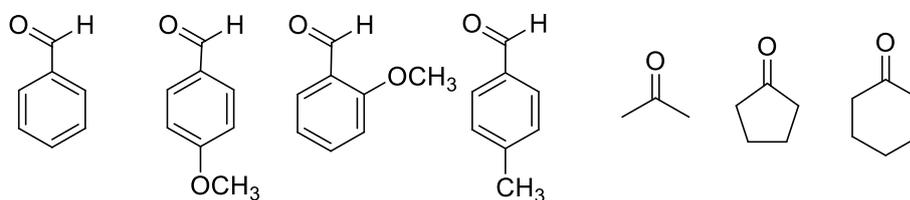
En un Erlenmeyer de 125 mL se mezclan la cetona (7,0 mmol), el aldehído (20 mmol), etanol 95 % (10 mL) y solución acuosa de hidróxido de sodio 2 N (7,5 mL). Se deja reaccionar la mezcla a temperatura ambiente, agitando periódicamente y raspando las paredes del recipiente para inducir la cristalización del producto. En algunos casos, la precipitación es completa al cabo de 15-20 min.; en otros, puede requerir 2-3 horas. Para acelerar la reacción se puede calentar en un baño de agua hirviente durante 15 min. y luego dejar enfriar a temperatura ambiente. En los casos en los que el punto de ebullición de la cetona permita su detección por cromatografía, se sigue el curso de la reacción por c.c.d., sembrando como testigos los compuestos de partida. Solventes de desarrollos recomendados: cloruro de metileno puro o mezclas de hexano acetato de etilo (9:1 u 8:2). Cuando la reacción se completa, se comprueba la ausencia de la cetona (reactivo en defecto) en la mezcla de reacción.

Una vez finalizada la reacción, se enfría la mezcla en baño de hielo y se filtra el precipitado obtenido al vacío. El producto crudo se lava sucesivamente con porciones frías de etanol 95 % (5 mL), ácido acético al 4 % en etanol 95 % (5 mL) y finalmente etanol 95 % (5 mL). Una vez seco, se determina el punto de fusión y se compara con el dato obtenido en la búsqueda bibliográfica. Se pesa y se calcula el rendimiento.

Todo o una parte del producto sintetizado se recrystaliza de etanol 95 %, etanol-agua o tolueno; se realizan previamente ensayos en pequeña escala para elegir el mejor solvente de recrystalización. Se determina nuevamente el punto de fusión.

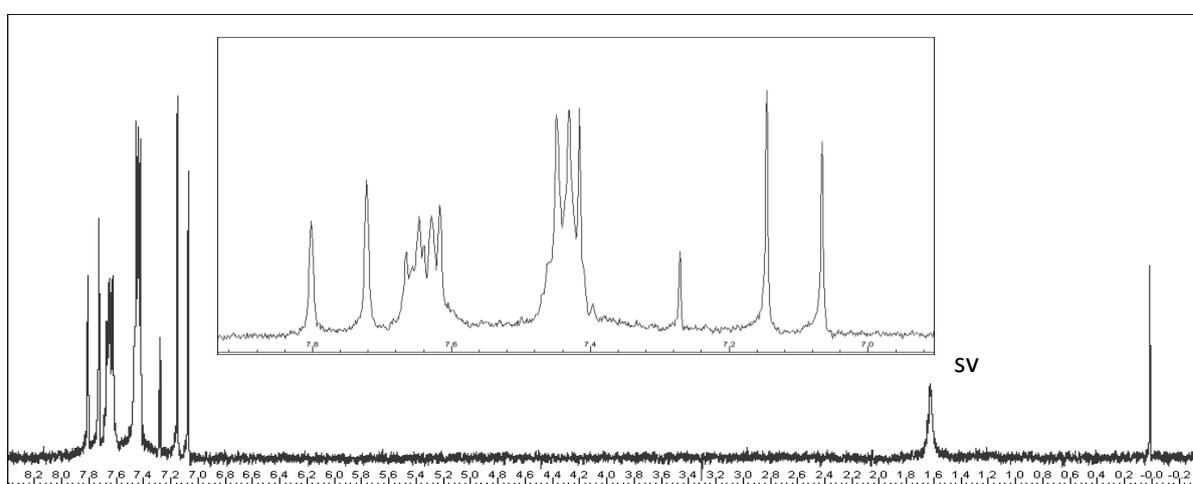
#### ANÁLISIS POR RMN-<sup>1</sup>H

A continuación se muestran los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de 6 compuestos que pueden obtenerse por una reacción de condensación aldólica entre un aldehído aromático y una cetona simétrica que se muestran en la figura 2. Analízalos a fin de elucidar sus estructuras e indica los compuestos a partir de los cuales fueron sintetizados.

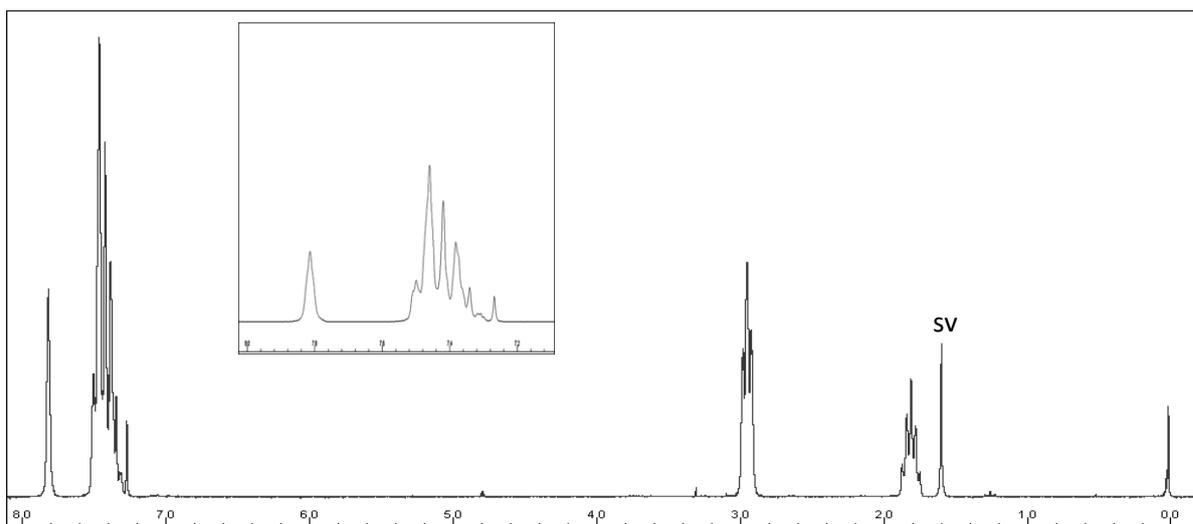


**Figura 2**

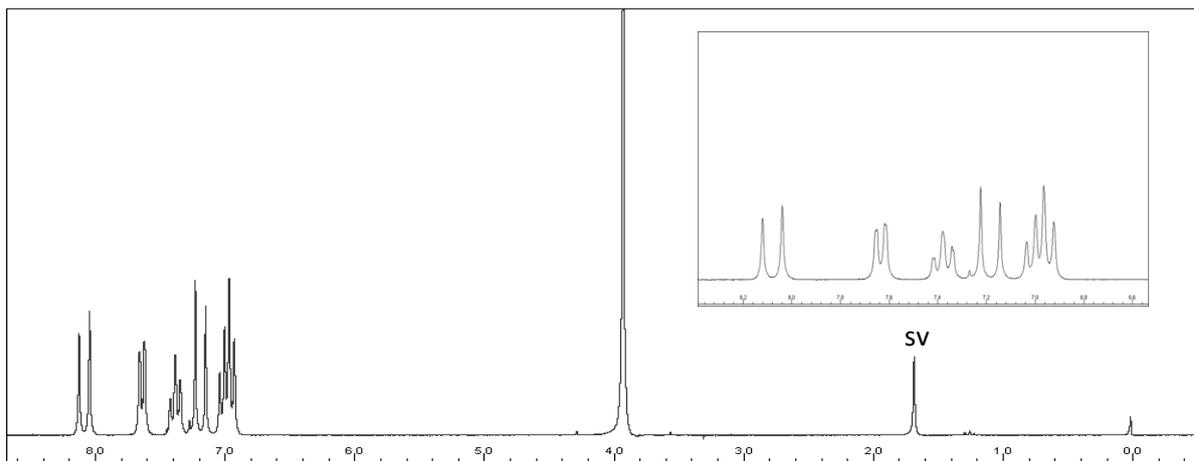
**Compuesto 1** (C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O, P.f. = 110-111 °C)



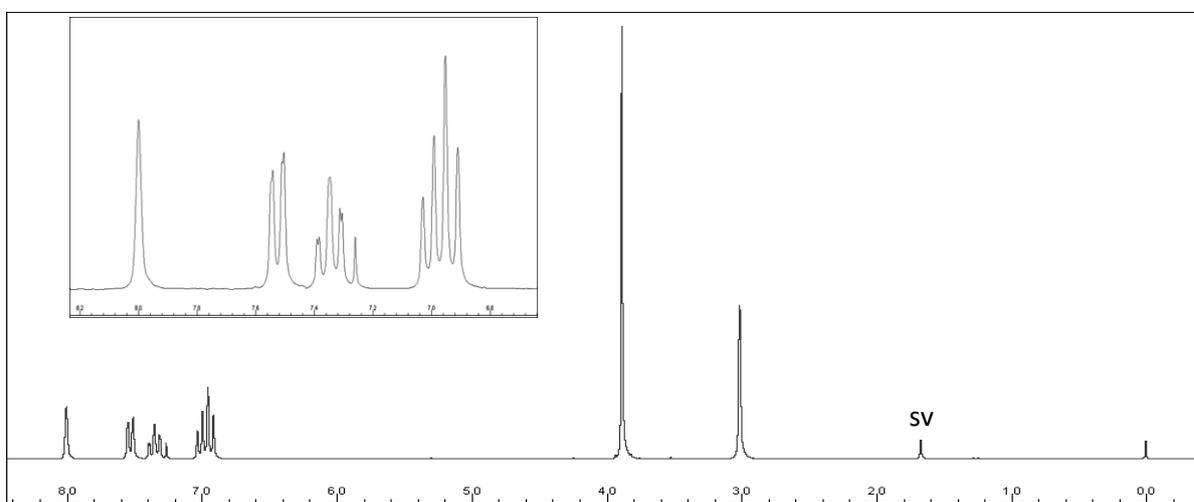
**Compuesto 2** (C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O, P.f. = 118 °C)



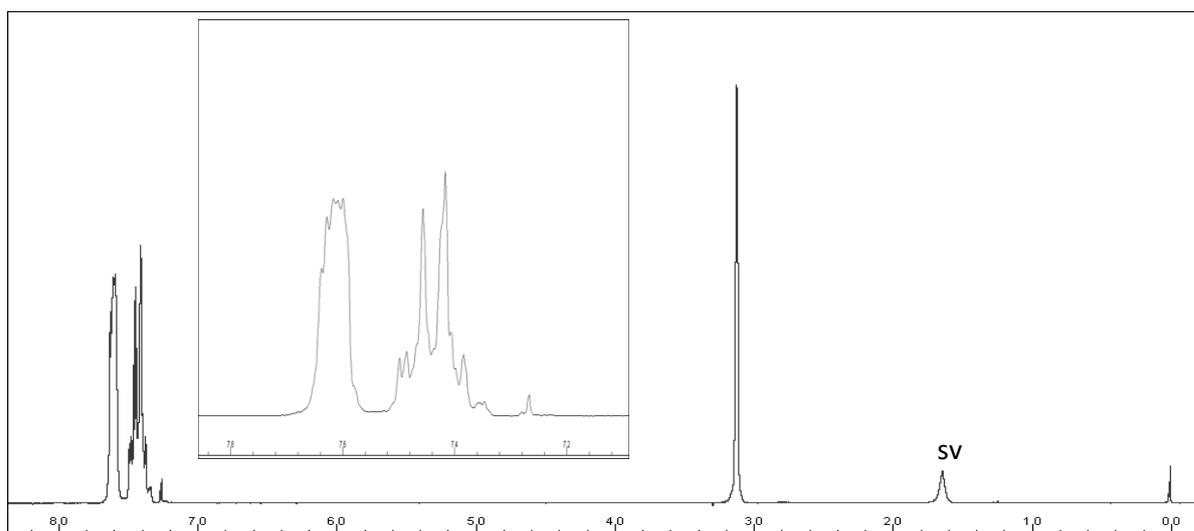
**Compuesto 3** (C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, P.f. = 122 °C)



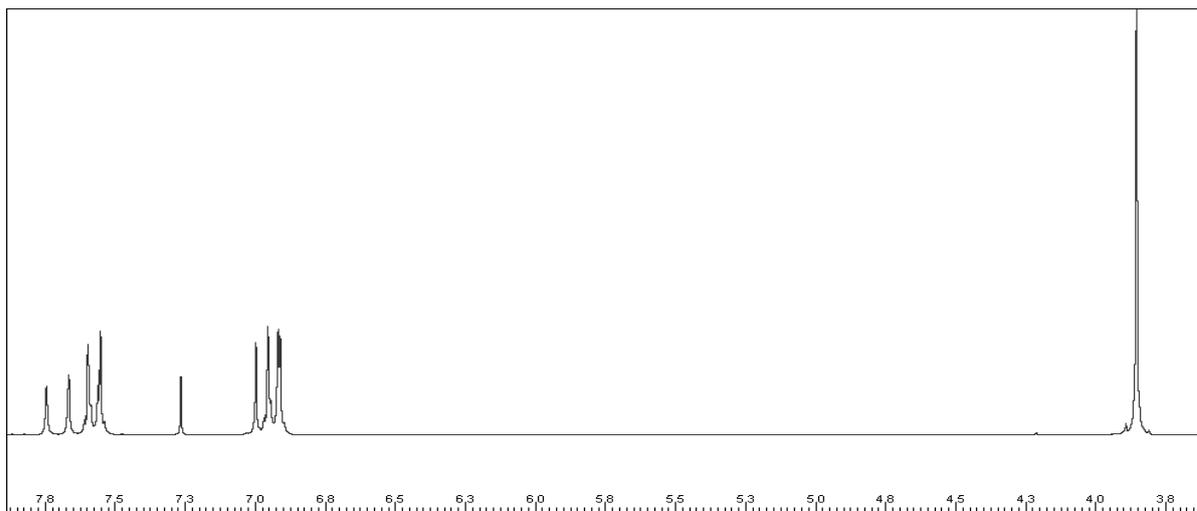
**Compuesto 4** ( $C_{21}H_{20}O_3$ , P.f. = 174 °C)



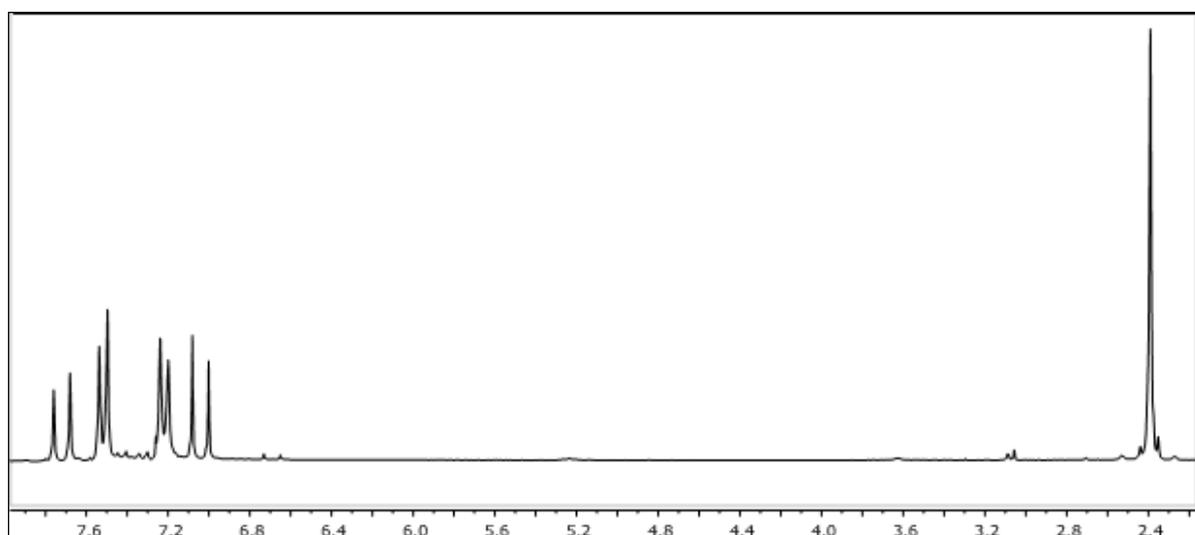
**Compuesto 5** ( $C_{19}H_{16}O$ , P.f. = 189-192 °C)



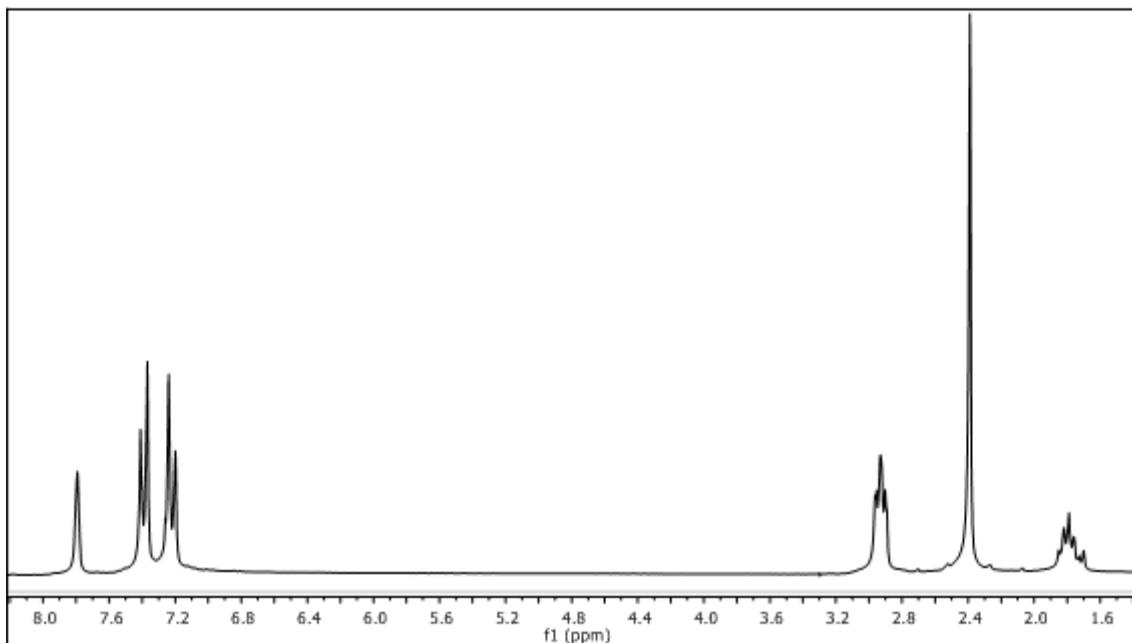
**Compuesto 6** ( $C_{19}H_{18}O_3$ , P.f. = 128-129 °C)



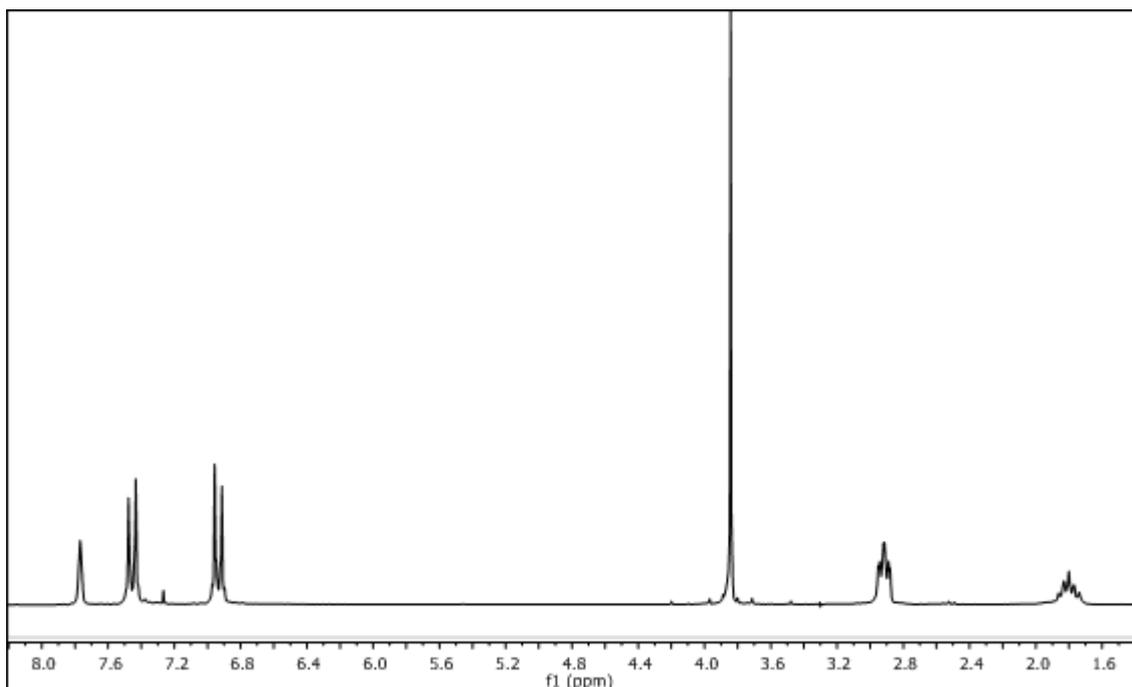
**Compuesto 7** ( $C_{19}H_{18}O$ , Pf = 175°C)



**Compuesto 8** ( $C_{22}H_{22}O$ , Pf = 170°C)



**Compuesto 9** ( $C_{22}H_{22}O_3$ ,  $P_f = 159^\circ C$ )

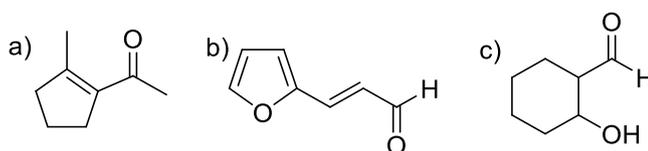


## BIBLIOGRAFÍA

1. A. Hathaway, *J. Chem. Ed.* 1987, *64*, 367-368.
2. N. L. Allinger, *Química Orgánica.*, Cap. 18.
3. R. M. Roberts y otros. *Modern Experim. Org. Chem.* Pág. 243-247.
4. A. I. Vogel. *Textbook of practical organic chemistry.* Pág. 706-772.

## CUESTIONARIO

1. ¿Por qué transcurre la condensación aldólica como reacción principal entre benzaldehído y acetona, y no las otras dos posibles reacciones secundarias, autocondensación de la acetona y reacción de Canizzaro del benzaldehído?
2. ¿Qué producto se obtendría si la cetona se encontrara en exceso con respecto al aldehído?
3. Sugiera una síntesis de los siguientes compuestos a partir de aldehídos o cetonas.



4. Justifique la siguiente observación experimental: las condensaciones aldólicas en las que interviene *p*-anisaldehído son más lentas que las reacciones análogas que involucran a benzaldehído.
5. Explique porqué los productos obtenidos en la práctica son predominantemente *trans*.
6. Síntesis de 2-oxociclopentancarboxilato de etilo por reacción de Dieckmann (Wintner C. E., *J. Chem Ed.* **1990**, 67, 984)

#### Esterificación de ácido adípico

En un balón de 100 mL se colocan 10 g de ácido adípico (P.f. 151-153 °C), se agregan 30 mL de etanol absoluto, 15 mL de tolueno y 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c). Se somete a agitación magnética para evitar sobresaltos. Se arma un aparato de destilación y se destila calentando en baño de aceite o arena a 115-120 °C. Luego de destilar 30 mL de la mezcla de P.eb. 75 °C, se suspende la destilación. Se agregan al balón otros 30 mL de etanol absoluto más 15 mL de tolueno, y se destila nuevamente (30 mL o más), hasta que cese la destilación. Destila primero la mezcla de P.eb. 75 °C y luego la temperatura sube a 78-80 °C; recoger las fracciones.

Se coloca entonces una alargadera para destilación al vacío, y se destila a presión reducida, recogiendo el producto de P.eb. 138 °C a 20 mmHg. Se obtienen aproximadamente 13 g (95 % de rendimiento).

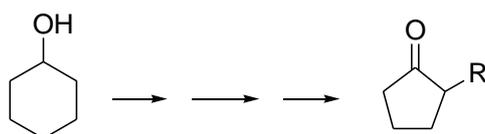
**Nota:** Se requieren 6 moles de etanol por cada mol de ácido adípico para tener buenos rendimientos (3 veces la cantidad estequiométrica). Se usa 1 % en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con respecto a la cantidad de ácido adípico empleada.

#### Ciclación de Dieckmann de adipato de dietilo

En un balón de 100 mL provisto de un refrigerante a reflujo con cierre de CaCl<sub>2</sub> se coloca 1 g de Na<sup>o</sup>, cortado en trozos de aprox. 1 x 3 x 3 mm, junto con 10 mL de tolueno seco. Se calienta a 100 °C en baño de aceite y se agrega lentamente por el extremo superior del refrigerante 8 g de adipato de dietilo en 20 mL de tolueno seco. A continuación, se agregan 0,2 mL (8 gotas aprox.) de etanol absoluto. Comienza enseguida una reacción vigorosa, y empieza a separarse una masa pastosa. En esta etapa se debe mantener una agitación manual vigorosa para impedir que el producto se deposite como un cascote en el fondo del balón, que luego es difícil de romper a fin de continuar la reacción. Si la mezcla de reacción se volviera muy espesa, puede diluirse con un poco de tolueno seco.

Una vez que la reacción inicial se estabilice, se deja durante 5 h a 100 °C, agitando ocasionalmente. La mezcla se enfría luego en baño de hielo, y se vuelca sobre 40 mL de una solución de ácido acético al 10 %, previamente enfriada a 0 °C (mezcla de hielo/sal). Se separa la fase tolueno en una ampolla de decantación, se lava con agua (10-20 mL), con solución de carbonato de sodio al 5 % (10-20 mL), y nuevamente con agua (10-20 mL). Se seca con MgSO<sub>4</sub> (anh.) y se filtra. Luego se evapora el tolueno en evaporador rotatorio o se destila a presión atmosférica, recogiéndose el 2-oxociclopentancarboxilato de etilo, que destila a 108-111 °C a 15 mmHg se obtienen aprox. 2,5 g (77 % de rendimiento).

- Escriba las reacciones involucradas.
- Justifique la necesidad de usar etanol absoluto y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (c) en la preparación del adipato de dietilo.
- ¿Cuál es la mezcla que se destila a  $75\text{ }^\circ\text{C}$ ?
- ¿Por qué realiza el segundo agregado de etanol absoluto y tolueno y destila por segunda vez?
- ¿Cuál es la composición aproximada de la fracción de P.eb.  $75\text{ }^\circ\text{C}$  y de la fracción P.eb. mayor que se obtienen en la segunda destilación? Buscar en bibliografía.
- ¿Por qué es necesario utilizar un gran exceso de etanol para esta reacción?
- Justifique el uso del refrigerante y de la trampa de  $\text{CaCl}_2$  en la reacción de Dieckman.
- Justifique el agregado de etanol absoluto.
- ¿Qué es la masa pastosa que se separa como precipitado en el balón?
- ¿Cuál es el fin de volcar la mezcla de reacción sobre la solución de ácido acético frío?
- ¿Por qué lava con solución de carbonato de sodio, y luego con agua?
- ¿Qué método espectroscópico usaría para distinguir el ácido adípico del producto obtenido en la primera reacción?
- En la secuencia ácido adípico  $\rightarrow$  éster  $\rightarrow$  2-oxo-ciclopentancarboxilato de etilo ¿qué cambios significativos observaría por espectroscopía RMN- $^{13}\text{C}$  de cada compuesto?
- Escriba una secuencia de reacciones que permita la siguiente transformación:



## GUÍA DE ESTUDIO

Aunque no se realicen prácticas sobre los siguientes temas, los alumnos deberán tener conocimiento de ellos.

### ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

#### 1. Métodos de obtención de ácidos carboxílicos.

- Oxidación de alcoholes.
- Hidrólisis de nitrilos.
- Carbonatación de reactivos de Grignard.

#### 2. Ensayo de reconocimiento de ácidos carboxílicos.

- Ensayo con  $\text{NaHCO}_3$ . Cómo se efectúa el ensayo y qué se observa cuando el resultado es positivo. Interpretar el resultado. Formular la reacción.
- Acidez relativa de distintos ácidos carboxílicos.
- Relaciones entre estructura y acidez.

#### 3. Derivados de ácidos carboxílicos.

- Amidas (anilidas, toluididas).
- Equivalente de neutralización.

## AMIDAS

### 4. Métodos generales de obtención de amidas.

- a. Por reacción de cloruros de acilo, anhídridos y ésteres con amoníaco o aminas.
- b. Por pirólisis de sales de amonio de ácidos carboxílicos.

### 5. Hidrólisis alcalina de amidas.

- a. Reacción. Mecanismo.

### 6. Ensayos de reconocimiento de amidas.

- a. Reacción de ácidos hidroxámicos. Cómo se efectúa el ensayo. Comparar las condiciones con las del mismo ensayo para ésteres. Formular las reacciones.

### 7. Identificación de amidas.

- a. Preparación de oxalatos.
- b. Preparación de sales de mercurio.
- c. Derivatización de los productos obtenidos por hidrólisis.

Se requiere saber formular las reacciones de preparación de estos derivados.

## ÉSTERES.

### 8. Métodos de obtención de ésteres.

- a. Método de Fischer.
- b. Por reacción de cloruros de acilo o anhídridos con alcoholes.
- c. Por transesterificación.

Discutir si los dos métodos anteriores y el método de Fischer son o no adecuados para sintetizar ésteres de alcoholes terciarios, ésteres de fenoles, ésteres de ácidos estéricamente impedidos y ésteres de ácidos y/o alcoholes sensibles a los ácidos minerales.

### 9. Ensayo de reconocimiento de ésteres.

- a. Reacción de ácidos hidroxámicos.

Cómo se efectúa el ensayo y qué se observa cuando el resultado es positivo. Interpretar el resultado. Formular las reacciones. Qué otros compuestos, además de los ésteres, dan positivo este ensayo. Utilidad del ensayo.

### 10. Hidrólisis alcalina de ésteres.

- a. Reacción. Mecanismo.

b. Purificación de los productos de hidrólisis.

## 11. Identificación de ésteres.

*Por derivatización de los productos obtenidos por hidrólisis.*

- a. Identificación del ácido. Preparación de anilinas.
- b. Identificación del alcohol. Preparación de 3,5-dinitrobenzoatos de alquilo.

Se requiere saber:

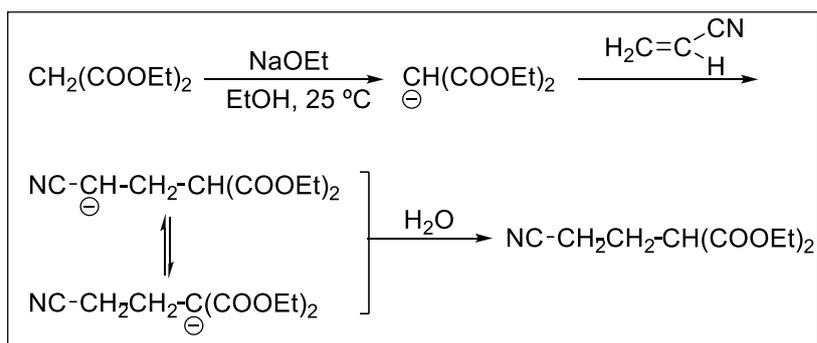
- Reactivos empleados en la preparación de estos derivados y objeto de su empleo.
- Formular las reacciones.
- Equivalente de saponificación de un éster. Cómo se define. Cómo se determina. Cuál es su utilidad.

## PRÁCTICA N° 5

### PREPARACIÓN DE 1-FENIL-3-FENILAMINOPIRROLIDINA-2,5-DIONA A TRAVÉS DE UNA REACCIÓN DE MICHAEL

#### INTRODUCCIÓN

La adición nucleofílica de un anión de enolato o análogos a un doble enlace carbono-carbono de cetonas, aldehídos, nitrilos o derivados de ácidos carboxílicos conjugados es un proceso conocido como reacción de Michael. El compuesto insaturado empleado en la reacción, frecuentemente llamado aceptor de Michael, puede incluir cualquier sistema insaturado que contenga un grupo funcional capaz de estabilizar el intermediario carbaniónico.



La reacción de Michael difiere de las reacciones de alquilación en el hecho de que la base que genera el enolato se regenera y entonces se requieren sólo cantidades catalíticas de base. Además, la etapa limitante en la velocidad de la reacción, que es donde se forma la nueva unión carbono-carbono, es reversible, y el producto, en general un compuesto 1,5-dicarbonílico, es susceptible de transformarse en otros productos en presencia de base. Los aceptores de Michael también pueden adicionar una variedad de nucleófilos distintos de los enolatos, estos pueden ser alcoholes, tioles o aminas. Por otra parte, muchas cetonas insaturadas, que podrían emplearse como aceptores de Michael, conducen a reacciones de autocondensación (ya sea dos sucesivas reacciones de Michael o una reacción de Michael seguida de condensación aldólica) en presencia de bases. De acuerdo a esto, es deseable emplear las condiciones más suaves posibles.

Es interesante destacar que muchos productos de Michael se pueden obtener a partir de dos diferentes pares de reactivos. Por ejemplo, una combinación de benzalacetofenona y malonato de dietilo o de benzalmalonato de dietilo y acetofenona podrían conducir teóricamente al mismo aducto de Michael. De estas dos posibilidades, la elección del malonato de dietilo es la óptima debido a que la formación de su enolato requiere condiciones más suaves de reacción. Cuando se puede emplear condiciones suaves de reacción las bases más empleadas son piperidina, piridina, trietilamina, hidróxido de benciltrimetilamonio o hidróxido de potasio. Si se necesitan condiciones más severas de reacción, las bases más empleadas son etóxido de sodio, terbutóxido de potasio, hidruro de sodio o amidos metálicos, pero en estos casos se emplean en cantidades catalíticas y con bajos tiempos de reacción.

En ciertos casos, ha sido posible efectuar reacciones de Michael catalizadas por ácidos, por ejemplo, se utilizaron cloruro de cinc o  $\text{HBF}_4$ .

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizará una práctica de dos pasos sintéticos siendo la adición 1,4 de la anilina uno de ellos. El primer paso es la acilación con anhídrido maleico de la anilina para formar ácido maleanílico (1). En el segundo paso el ácido maleanílico es el aceptor de Michael de la anilina y su posterior ciclación conduce a la 1-fenil-3-fenilaminopirrolidina-2,5-diona (2) (**Método A**). El compuesto (2) se puede obtener utilizando ácido maleanílico comercial (Merck) o bien, con menor rendimiento calentando a reflujo una mezcla 1: 2 molar de anhídrido maleico y anilina en ácido acético glacial (**Método B**).

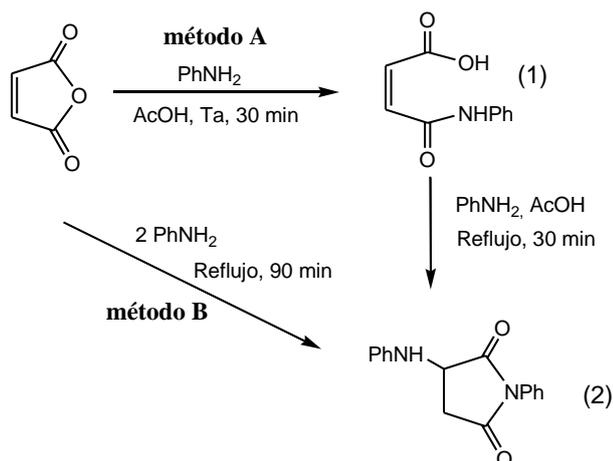


Figura 1

### Método A

1. **Ácido maleanílico (1):** Se agitan anhídrido maleico (3 g, 30 mmol) y anilina (3 g, 32 mmol) en ácido acético glacial (15 mL) a temperatura ambiente durante 30 min. El sólido así obtenido se filtra bajo succión, se lava con un poco de etanol y se seca. El producto se recrystaliza de etanol puro obtener unos cristales amarillos en forma de prisma (P.f. 195-197 °C).
2. **1-Fenil 3-fenilaminopirrolidina-2,5-diona (2):** Una mezcla de anilina (1 g, 11 mmol), ácido maleanílico (2 g, 10 mmol) y ácido acético glacial (10 mL) se calienta a reflujo durante 30 min. y el sólido así obtenido se filtra, se lava con una pequeña cantidad de etanol y se seca. El producto se recrystaliza de acetato de etilo; P.f. 215 °C.

### Método B

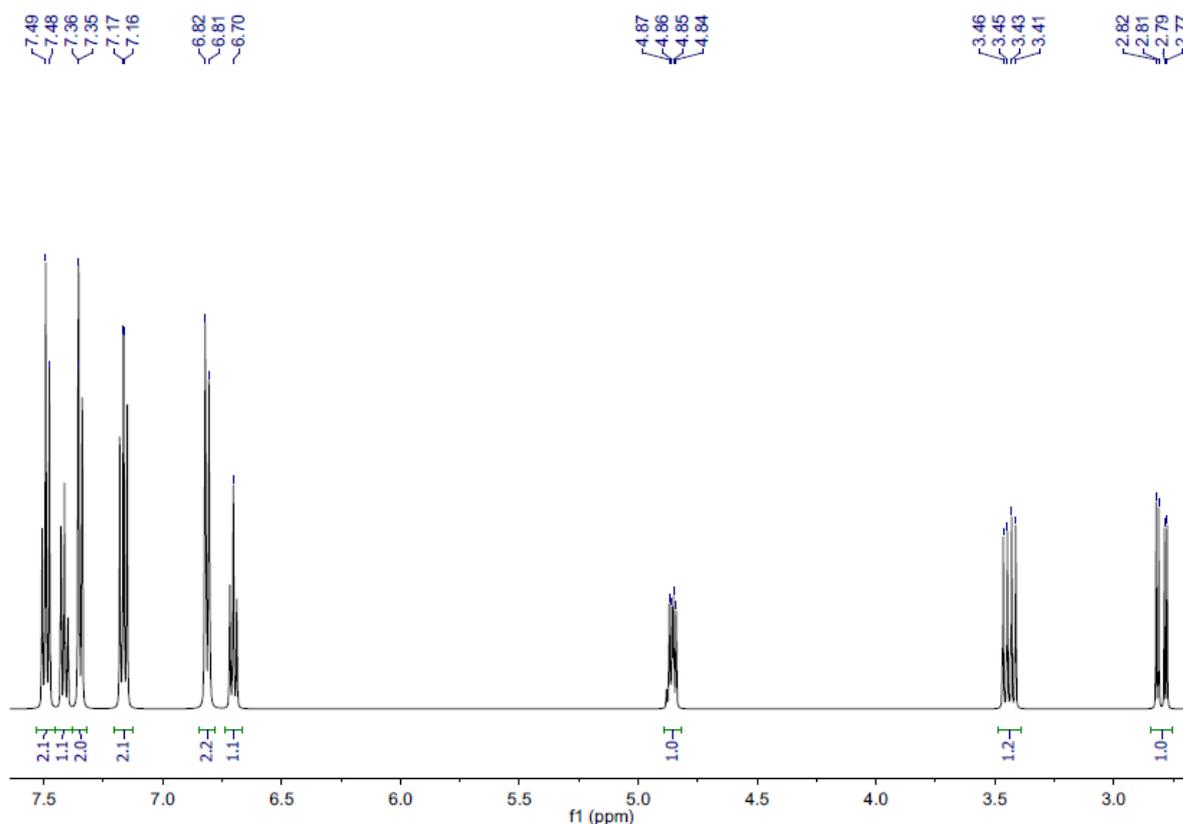
Una mezcla de anhídrido maleico (3 g, 30 mmol), anilina (6 g, 64 mmol) y ácido acético glacial (10 mL) se refluja durante 90 min. El sólido obtenido al enfriar se filtra y se lava con una pequeña cantidad de etanol, se seca y se recrystaliza de acetato de etilo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. R. N. Ram and K. Varsha, *J. Chem. Ed.* **1990**, 67, 985.

## CUESTIONARIO

1. Analiza las señales del espectro RMN-<sup>1</sup>H del compuesto (2)



**Figura 2.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN (200 MHz) de 1-fenil-3-fenilaminopirrolidina-2,5-diona (2)

2. Analiza la siguiente técnica experimental:

Se dejan reaccionar a temperatura ambiente 150 g de acetoacetato de etilo con 15 g de formaldehído y 5 g de piperidina. La reacción es exotérmica y requiere enfriamiento en baño de agua helada. Cuando la reacción vigorosa cesa, la mezcla de reacción se calienta a 50 °C durante 20 min. Se diluye entonces con 200 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en una ampolla de decantación y se lava con HCl (dil.) y luego con agua hasta neutralidad. La fase orgánica se seca, el solvente se evapora. Se obtienen 106,5 g de un compuesto **A** (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>), que da positivo el ensayo de ácidos hidroxámicos, el ensayo con 2,4-dinitrofenilhidrazina y el de permanganato diluido y frío.

El compuesto **A** se refluja durante 6 h en medio ácido (300 mL de ácido acético + 30 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) + 200 mL de agua). La mezcla de reacción se neutraliza y se extrae con éter. La fase orgánica se seca y el solvente se evapora. El residuo se purifica por destilación a presión reducida. Se obtienen 24 g de un compuesto **B** (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O), que da negativo el ensayo de ácidos hidroxámicos y positivos los otros dos ensayos mencionados.

- Calcular la relación molar entre los reactivos.
- Escribe las estructuras de **A** y **B** y las reacciones involucradas con su mecanismo.
- ¿Cuál es la función de la piperidina en la obtención de **A**?
- ¿Cuál es la función del medio ácido en la obtención de **B**? ¿Qué información obtiene de los ensayos de caracterización?

# PRÁCTICA N° 6 REACCIÓN DE WITTIG

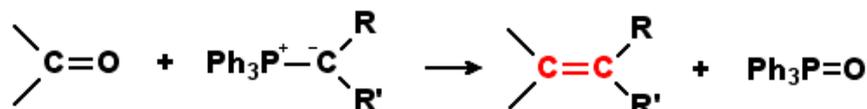
## SÍNTESIS DE ÁCIDO 4-VINIL BENZOICO

### OBJETIVO

Reacciones de formación de enlaces C-C, preparación de sales de fosfonio e iluros estabilizados mediante técnicas sencillas y la utilización de métodos de elucidación estructural de uso común en química orgánica.

### INTRODUCCIÓN

La reacción de Wittig<sup>1</sup> permite la preparación de alquenos mono, di y trisustituídos a partir de sales de fosfonio y aldehídos y cetonas. Es un método muy utilizado debido a su gran aplicabilidad ya que se puede llevar a cabo en presencia de funciones alqueno, alquino, éster o éter en el compuesto carbonílico. A diferencia de las reacciones de eliminación, la reacción de Wittig forma el doble enlace en una posición totalmente determinada sin ambigüedad.



En la práctica se realiza la síntesis del ácido 4-vinilbenzoico, utilizando el iluro generado *in situ* a partir de la sal de trifenilfosfonio del ácido 4-bromometil benzoico y formaldehído en medio básico.



### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 1. Preparación de una sal de fosfonio - Bromuro de 4-carboxibenciltrifenilfosfonio

En un balón de 50 mL se disuelven 250 mg de ácido 4-bromometilbenzoico (utilizar guantes para manejar este producto) y 305 mg de trifenilfosfina en 6,25 mL de acetona grado reactivo. La mezcla se calienta a reflujo durante 45 min. A continuación, se deja enfriar y se filtra al vacío la sal de fosfonio obtenida. El sólido se lava en el embudo de Büchner con éter dietílico (2 x 5 mL) y se seca. Pesar y calcular el rendimiento. El producto se obtiene suficientemente puro como para ser utilizado en la etapa siguiente.

#### 2. Síntesis del ácido 4-vinilbenzoico

<sup>1</sup> 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 del fósforo y del azufre.

En un Erlenmeyer de 50 mL se pesan 330 mg de bromuro de 4-carboxibenciltrifenilfosfonio y se agregan 3,65 mL de formaldehído acuoso y 1,85 mL de agua (formándose una suspensión) con agitación vigorosa. El Erlenmeyer se tapa ligeramente y se adiciona en porciones (con una pipeta) y con agitación, 1,38 mL de NaOH 20 %. La adición se realiza durante unos 10 min. La mezcla de reacción se agita durante 45 min., a continuación, se filtra el precipitado por succión y se lava con agua (2 x 5 mL), recogiendo juntos el filtrado y el agua de los lavados. La disolución acuosa se acidifica con HCl (c) y el precipitado formado se lava con agua fría (5 mL) y se filtra al vacío. El producto se recrystaliza de EtOH acuoso en caso de ser necesario. El producto se seca, se calcula el rendimiento, se mide el punto de fusión (P.f. = 142-144 °C) y se realiza el RMN-<sup>1</sup>H.

## CUESTIONARIO

## 1. Síntesis de (*E*)-cinamato de etilo

### Preparación del iluro estabilizado - carboetoximetilen trifenilfosforano

En un Erlenmeyer de 50 mL se pesan 1.30 g de bromuro de carboetoximetiltrifenilfosfonio y se agregan 10 mL de agua y una barra magnética agitadora. Se lleva a un baño de hielo con agitación vigorosa y se agregan lentamente 1,5 mL de una solución acuosa de NaOH 10 %. Una vez finalizado el agregado, se deja la solución en el baño a 0 °C por 30 min. más; observándose la aparición de un sólido blanco. El precipitado se filtra por succión con embudo de Büchner y se lava con agua a 0 °C (2 x 10 mL). Posteriormente se recrystaliza de AcOEt en manta calefactora bajo campana. El producto seco se pesa, se calcula el rendimiento y se mide el punto de fusión (P.f. = 128-130 °C).

### Preparación del (*E*)-cinamato de etilo

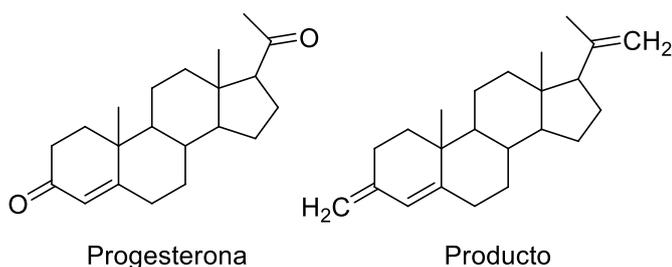
En un balón de 50 mL equipado con una barra magnética agitadora, se pesan 0,25 g de benzaldehído y se agregan 10 mL de diclorometano. Se tapa el balón con un septum y se coloca el sistema en baño de hielo con agitación durante 10 min. A continuación, se agrega lentamente 1,00 g de carboetoximetilidentrifenilfosforano disuelto en 5 mL de diclorometano y se deja reaccionar durante 10 min. más. Posteriormente se deja evolucionar la mezcla a temperatura ambiente con agitación.

Se retira la barra agitadora del balón y se evapora el diclorometano a presión reducida. Posteriormente se adicionan 10 mL de hexano o éter de petróleo y se agita vigorosamente con una varilla de vidrio, apareciendo luego de unos instantes un precipitado blanco. Se filtra al vacío con un embudo de Büchner y se enjuaga el balón con 10 mL de hexano. Posteriormente se transfiere el filtrado a un Erlenmeyer se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra y evapora a presión reducida. Se calcula el rendimiento y caracteriza el producto por RMN-<sup>1</sup>H.

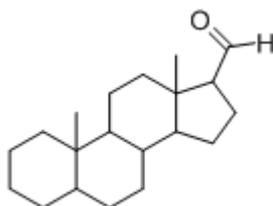
- Escriba los mecanismos de las reacciones realizadas.
- ¿Por qué un grupo atractor de electrones es estabilizante? De ejemplos de los distintos tipos de grupos.
- ¿Qué tipo de isomería hubiese esperado si en lugar de un iluro estabilizado utilizase uno no estabilizado?
- ¿Qué diferencias habría si la reacción se lleva a cabo con un derivado del ácido ciclohexano carboxílico?
- ¿Qué función cumple el hexano en la síntesis del (*E*)-cinamato de etilo?
- ¿Cómo diferencia los isómeros *E* y *Z* por RMN-<sup>1</sup>H en la síntesis de (*E*)-cinamato de etilo?

## 2. Reacción de Wittig: W. Ley, *Organic Reactions Vol 14 (1965)*

18,4 mL de bromuro de metilo destilado se trataron con 48,8 g de Ph<sub>3</sub>P. Se calentó a 100-130 °C durante 20 h. Se dejó enfriar el sistema, se disgregó el precipitado con éter y se filtró. A una solución de bromuro de trifetilfosfonio (2 g) en THF anhidro (30 mL), bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, se agregó con jeringa, butil litio (4,8 mL de solución 0,9 N en hexano). La solución se dejó a temperatura ambiente 45 min. y adquiere un color rojo intenso, al tiempo que aparece un precipitado blanco. A dicha solución se agregaron 100 mg de progesterona disuelta en 5 mL de THF anhidro y se calentó a reflujo durante 24 h. Luego de este tiempo, se dejó enfriar el sistema y se volcó sobre una mezcla de agua y éter. La fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> varias veces. Las fases orgánicas se reunieron, secaron sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó el solvente. El producto (84 mg) se purificó por c.c.d. con hexano.

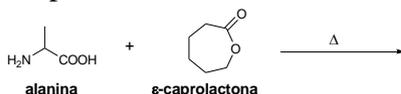


- Analice la importancia sintética de la reacción de Wittig. Proponga un camino alternativo.
- Discuta la estereoespecificidad lograda en las reacciones de Wittig.
- Mecanismo de la reacción general.
- Distinguir entre dos tipos de fosforanos. ¿Cómo los obtiene?
- ¿Debe utilizar solventes anhidros? Discuta en qué casos.
- Formule las reacciones descriptas.
- ¿A qué se debe el color rojo? ¿Qué es el precipitado blanco?
- ¿Cómo hubiera modificado la técnica si se hiciera reaccionar la sal de fosfonio con el siguiente esteroide?



- Calcule el rendimiento teórico de la experiencia en base a la progesterona utilizada.
- Proponga una síntesis de *cis*- y *trans*-estilbeno, usando una reacción de Wittig. Busque los datos de las constantes físicas para ambos isómeros e intérpretelos.

Estilbeno:



## BIBLIOGRAFÍA

- Review sobre Wittig: Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863.
- Speed, T. J.; McIntyre, J. P.; Thamattoor, D. M. *J. Chem. Educ.* **2004**, 81, 1355.
- Leung, S. H.; Angel, S. A. *J. Chem. Educ.* **2004**, 81, 1492.
- Williamson, K. L. *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 2<sup>nd</sup> Ed.; D. C. Heath & Company: Lexington, MA, 1989; pp 474–480.
- Broos, R.; Tavernier, D.; Anteunis, M. *J. Chem. Educ.* **1978**, 55, 813.
- Gillois, J.; Guillerm, G.; Savignac, M.; Stephan, E.; Vo-Quang, L. *J. Chem. Educ.* **1980**, 57, 161–162.
- Lampman, G. M.; Koops, R. W.; Olden, C. C. *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 267-268.
- Warner, J. C.; Anastas, P. T.; Anselme J.-P. *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 346.
- Silversmith, E. F. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 645.
- Pike, R. M.; Mayo, D. W.; Butcher, S. S.; Butcher, D. J.; Hinkle, R. J. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 917–918.
- Breuer, S. W. *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, A58–A60.
- Breton, G. W. *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 114–115.
- Jaworek, C.; Iacobucci, S. *J. Chem. Educ.* **2002**, 79, 111.

# PRÁCTICA N° 7

## REACCIÓN DE GRIGNARD

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 1. Purificación previa de los reactivos a utilizar

*THF anhidro:* Pasar el THF por una columna de alúmina básica. Colocar el éter en un balón, agregarle cinta de sodio metálico y una punta de espátula de benzofenona. Calentar a reflujo el sistema hasta que el THF esté anhidro (solución azul). Destilar en el momento la cantidad necesaria para la síntesis.

*Bromobenceno:* Se pasa previamente por una columna de alúmina básica. Prepararlo en el momento.

*Benzoato de metilo:* Se pasa previamente por una columna de alúmina básica. Prepararlo en el momento.

*Magnesio metálico:*

Lavar las virutas de magnesio con éter de petróleo.

Lavar con ácido clorhídrico 2 %, hasta que el magnesio esté brillante, luego con agua hasta neutralidad de los líquidos de lavado (se puede colocar el magnesio en un embudo Büchner para realizar los lavados).

Lavar el magnesio con acetona, colocarlo en un recipiente que posteriormente se pueda tapar herméticamente (por ejemplo, en un balón provisto de un septum). Conectar el recipiente con el magnesio a una bomba de vacío (de aceite) y secar al vacío. Tapar el recipiente y guardar en desecador (o bien cerrado) hasta el momento de usar. (Es preferible no secar en estufa para evitar la oxidación).

#### Datos

Mg<sup>0</sup>: PA = 24,3 g/mol.

Bromobenceno: PM = 157 g/mol,  $\delta$  = 1,495 g/mL

Benzoato de metilo: PM = 136,14 g/mol,  $\delta$  = 1,098 g/mL

#### 2. Preparación del reactivo de Grignard (2 h)

En un balón de tres bocas de 100 mL con esmeriles TS 19/19, perfectamente seco, colocar 1,34 g (55 mmol) de virutas de Mg<sup>0</sup> limpio y seco y un imán. Agregar 2 ó 3 cristales de yodo. Engrasar los esmeriles. Colocar sobre el balón una ampolla compensadora, provista de un septum en su parte superior, y sujetarla al balón con un clamp. En una boca lateral se coloca un septum sujeto con alambre. En la otra colocar un refrigerante conectado a un tubo desecador con cloruro de calcio por medio de un tubo de látex provisto de una llave de Mohr.

Cerrar la llave de Mohr, hacer vacío en el aparato conectándolo a la bomba de aceite por medio de una jeringa con aguja en el septum lateral. Inyectarle nitrógeno seco y luego otra vez vacío. (Durante el secado al vacío, el yodo se va a vaporizar y cubrirá el magnesio metálico, haciéndolo más reactivo). Colocar el aparato sobre un agitador magnético sin funcionar. Agregar en la ampolla compensadora, con jeringa, 10 mL de THF anhidro y luego, 5,3 mL (7,85 g, 50 mmol) de bromobenceno seco. Adicionar 2 mL de dicha solución al balón con magnesio y agitar. La mezcla se pone turbia y oscura y comienza a burbujear cuando se forma el reactivo de Grignard, y luego se desarrolla color gris. Si no se inicia la reacción en 5 min,

agitar el balón y calentar levemente con la mano. Si no se produce reacción, agregar otro cristal de yodo. Si aun así no hay reacción, los materiales no están limpios y secos y hay que comenzar nuevamente. Cuando comience la ebullición, abrir la llave de Mohr que comunica con el tubo desecador.

Cuando la reacción ha comenzado la ebullición es bien vigorosa. Luego de unos minutos, conectar la agitación. Agregar con jeringa 20 mL de THF anhidro en la ampolla compensadora, y adicionar la solución de bromobenceno al balón lentamente en un lapso de una hora. Se obtendrá así una solución que contiene aprox. 50 mmol de reactivo de Grignard en 40 mL de solución. Esta solución debe ser turbia y grisácea. Dejar enfriar a temperatura ambiente el balón que contiene el reactivo de Grignard y utilizarlo inmediatamente para las siguientes reacciones

### **3. Reacción con anhídrido carbónico.**

Retirar con jeringa 10 mL de la solución del reactivo de Grignard (aprox. 12 mmol) y verterlos con cuidado, y con agitación suave, a un vaso de 250 mL seco conteniendo 20 g de hielo seco, que haya sido previamente picado y protegido de la humedad. La mezcla normalmente se pone viscosa, y luego de la adición, se agregan 50 mL de THF anh. Se deja evaporar el exceso de anhídrido carbónico, con agitación manual, en la campana. En este punto puede dejarse en la campana de una clase para la otra.

Una vez eliminado el exceso de anhídrido carbónico, agregar con cuidado, con agitación, para evitar la formación de humos, una mezcla de 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M en 25-30 g de hielo. Si el THF se ha evaporado apreciablemente, agregar THF de modo que el volumen total del mismo sea de 100 mL. Transferir la mezcla a una ampolla de decantación, enjuagar el frasco con una pequeña porción de éter etílico, y extraer con cuidado. Extraer la fase acuosa con dos porciones sucesivas de 15 mL de éter etílico (no necesariamente anhidro) y combinar los extractos etéreos. Extraer el extracto etéreo con 3 porciones de 20 mL de NaOH 1 M. Agregar a la fase acuosa HCl 6 M hasta que la precipitación sea completa, enfriar y filtrar al vacío. Secar el producto y determinar el punto de fusión y rendimiento de la reacción. El sólido se puede recrystalizar de agua si es necesario.

### **4. Reacción con benzoato de metilo.**

Un balón seco, provisto de un imán y tapado con septum, se purga con nitrógeno y se agregan 5 mL de THF anhidro y 1,5 mL de benzoato de metilo (1,65 g, 12 mmol). Se agregan, lentamente, 20-22 mL de la solución del reactivo de Grignard con jeringa de 20 mL, enfriando el balón si la reacción es muy vigorosa. Dejar que la reacción proceda durante 15 min., con agitación. Cuando la reacción haya finalizado y el balón esté a temperatura ambiente, dejar hasta la próxima clase para completar la reacción. Es factible que se evapore algo del éter.

### **5. Aislamiento y reacción del trifenilmetanol (2 h)**

A la mezcla de reacción que está en el balón, se agregan 12,5 g de hielo, y 25 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 %. Agitar, y si es necesario agregar éter etílico, (o cloruro de metileno) para tener una clara separación de fases. Colocar la mezcla en una ampolla de decantación. Enjuagar el balón con éter y colocarlo en la ampolla. Luego lavar el balón con agua destilada y agregarlo en la ampolla. Separar la fase acuosa. Lavar la fase etérea sucesivamente con 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 % y con solución saturada de NaCl, secar con sulfato de sodio anhidro, y filtrar a un balón con esmeril. Para que el producto precipite agregar éter de petróleo y concentrar la solución en el evaporador rotatorio. Cuando vea aparecer los primeros cristales, retire el balón del baño y

colóquelo en un baño de hielo para completar la cristalización. Recolectar el producto, lavar con hexano, secar, pesar y tomar el punto de fusión (P.f. 160 – 161 °C).

## CUESTIONARIO

1. Conteste las preguntas acerca de la siguiente técnica:

En un balón de 3 bocas de 500 mL equipado con agitador, refrigerante y una ampolla de decantación, bajo atmósfera de nitrógeno, se colocan 5,8 g de virutas de magnesio y se agrega 15 mL de ioduro de metilo disuelto en 90 mL de éter etílico anhidro. Se calienta a reflujo y una vez que se disolvió todo el magnesio, se enfría el sistema a 5 °C y se agregan, gota a gota, 27,8 g de 2-ciclohexenona disuelta en 30 mL de éter etílico anhidro a una velocidad tal que la temperatura no sobrepase los 15 °C. Se calienta a reflujo durante 1 hora, se vuelca sobre hielo y se agrega ácido clorhídrico 15 % hasta disolución total del sólido. Se separa las fases etérea y acuosa se lavan 2 veces con éter etílico. Se juntan las fases etéreas y se lavan con agua y solución concentrada de bicarbonato de sodio. Se seca sobre sulfato de sodio, se evapora el éter etílico y se destila el residuo a presión reducida, obteniéndose el producto de la misma.

- Escriba la ecuación de la reacción y nombre el producto de la misma. Indique cuál es el reactivo limitante.
- ¿Cómo se prepara el éter etílico anhidro? ¿Por qué el solvente de la reacción debe estar anhidro?
- ¿Por qué se disuelve el magnesio? Justifique.
- ¿Por qué una vez finalizada la reacción el sistema se vuelca sobre hielo y no sobre agua? ¿Por qué se le agrega HCl 15 %?
- ¿Qué producto hubiera obtenido si agregaba  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  previo al agregado de la cetona? Escriba la reacción correspondiente.
- ¿Se puede llevar a cabo la reacción en los siguientes solventes?: i) isopropanol anhidro, ii) THF, iii) hexano. Indique ventajas y desventajas. Justifique.
- Justifique los siguientes hechos experimentales: i) Uso de atmósfera de nitrógeno, ii) Lavado y secado del magnesio, iii) Lavado de la fase etérea con: a) agua, b)  $\text{NaHCO}_3$ , c) Control de la temperatura durante el agregado de la cetona.

2. Conteste las preguntas acerca de la siguiente técnica:

Un balón de tres bocas seco se equipa con un agitador magnético, un septum, una ampolla compensadora con septum y un refrigerante conectado a una trampa de  $\text{CaCl}_2$  anhidro. Se coloca en el balón viruta de Mg activado (29,1 g, 1,2 moles) y un cristal de yodo. El equipo se purga con nitrógeno y se agregan 50 mL de éter etílico anhidro. La ampolla compensadora se carga con una solución de *m*-bromoclorobenceno (229 g, 1,2 moles) en 850 mL de éter etílico anhidro, la cual se agrega gota a gota con agitación vigorosa sobre el magnesio (8 mL/minuto). La reacción comienza luego del agregado de 20-50 mL de solución. Una vez finalizado el agregado la mezcla se calienta a reflujo durante una hora más y se agrega a través de la ampolla compensadora una solución de acetaldehído recientemente destilado (60 g, 1,365 moles) en 200 mL de éter etílico anhidro a lo largo de un período de dos horas. La mezcla se calienta a reflujo durante una hora más luego de completar el agregado. La reacción se enfría en baño de hielo y se agregan gota a gota 185 mL de solución de cloruro de amonio al 25 % en agua. La fase etérea se decanta, se seca con  $\text{MgSO}_4$  anhidro y se filtra. Una vez evaporado el éter etílico en rotavapor, el producto se destila a presión reducida para obtener **B** puro (154,5 g, rendimiento 82,5 %).

- Formule todas las reacciones involucradas en la técnica descrita.
- ¿Cuál es la función del agregado del cristal de yodo?
- ¿Por qué es necesario que el Mg este activado? ¿Cómo se activa?
- ¿Por qué es necesario usar éter etílico anhidro? ¿Cómo se prepara?
- ¿Qué puede ocurrir si el agregado de *m*-bromoclorobenceno se realiza de una sola vez? ¿Se puede formar algún producto secundario indeseado?

- f) ¿Cuál es la función del agregado de la solución de cloruro de amonio 25 %?
- g) Cuáles serían los productos secundarios que se formarían si:
- En lugar de atmósfera inerte usa aire seco.
  - Si el acetaldehído tiene un 3 % de agua.
  - Si el acetaldehído contiene un 3 % de etanol.
- h) En lugar de éter etílico anhidro ¿podría usar acetato de etilo anhidro? y ¿*n*-hexano anhidro? Justifique en cada caso.

3. Conteste las preguntas acerca de la siguiente técnica:

*Todo el material de vidrio que se utiliza deberá secarse muy bien en estufa a 120 °C antes de usar. En un balón de 3 bocas de 250 mL ubique 1,88 g de Mg ( $P_{Mg} = 24,3$  g/mol) y una barra magnética. Ajuste un refrigerante con una trampa de  $CaCl_2$  en su extremo superior en una de las bocas, una ampolla de 50 mL con brazo compensador en otra de las bocas y un septum en la tercera boca. Sumerja el balón en un baño de silicona sobre un agitador magnético provisto de manta calefactora. Evacue el sistema con una bomba de vacío y purgue con  $N_2$  y repita esta operación otras dos veces. Cargue una solución de 1-bromobutano (8,24 mL,  $PM = 137$  g/mol,  $\delta = 1,28$  g/mL) en 25 mL de THF anhidro en la ampolla. Agregue aprox. unos 2 mL de esta solución al balón, lleve la mezcla a reflujo y conecte la agitación. La reacción comenzará en unos minutos. Agregue el resto de la solución de 1-bromobutano al balón a una velocidad tal que el solvente refluje suavemente. Una vez que se ha agregado todo el reactivo al balón, mantenga a reflujo durante unos 10 min. adicionales, y luego enfríe el balón en baño de hielo durante 10 min. Prepare una solución de 2-butenato de secbutilo (2-butenato de 1-metilpropilo, 4,27 g,  $PM = 142,2$  g/mol) en 30 mL de THF en la ampolla y agregue esta solución gota a gota a la mezcla de reacción (aprox. 20 min), mantenida en baño de hielo con buena agitación. Continúe la agitación durante 10 min. más en frío y luego a temperatura ambiente durante 30 min. En un Erlenmeyer de 250 mL prepare una mezcla de 8 mL de HCl (c), 10 mL de THF y 50 g de hielo picado. Agite vigorosamente y agregue lentamente la mezcla del balón al Erlenmeyer, agregando más hielo si fuera necesario de manera que la temperatura se mantenga cerca de los 0 °C. Transfiera la mezcla a una ampolla de decantación y separe las fases, extraiga la fase acuosa con éter (3 x 10 mL). Combine las soluciones etéreas, lávelas sucesivamente con NaCl (s.s.), y  $NaHCO_3$  y luego con agua, seque con  $MgSO_4$ , y evapore en rotavap el solvente. El residuo líquido (compuesto A,  $C_{12}H_{24}O_2$ ), muestra en su espectro RMN- $^1H$  solamente señales a  $\delta < 4$  ppm, entre las que se observan dos tripletes que integran para 3H c/u y dos dobletes que integran para 3H c/u. En su espectro IR se observa una banda a  $1750\text{ cm}^{-1}$ .*

- Escribe las reacciones involucradas.
- ¿Por qué es necesario mantener condiciones anhidras? Enumere y explique el objetivo de las operaciones realizadas con este fin.
- ¿Cómo procede para obtener el THF anhidro?
- ¿Por qué se realiza la primera etapa de la síntesis a reflujo de THF y la segunda en baño de hielo?
- ¿Cuál es el objetivo de volcar la mezcla sobre HCl/hielo/THF?
- Explica los lavados de la fase orgánica realizados. Explica qué cuidados debe tener al extraer la fase orgánica con  $NaHCO_3$ .
- Analiza los datos espectroscópicos del producto A.
- En esta reacción, ¿qué productos obtendrías si se utilizara butillitio en lugar del reactivo de Grignard preparado?
- ¿Cómo purificarías el producto A?

## BIBLIOGRAFÍA

- Roberts *et. al.* *An introduction to Modern Experimental Organic Chemistry.*
- Carey F. A. and Sudberg R.J. *Advanced Organic Chemistry.*
- Eckert, T. S. *J. Chem. Ed.* **64**, 2, 179 (1987).

## GUÍA DE ESTUDIO

1. Derivados orgánicos de los metales del grupo 1, 2 y 12.
2. Reactivo de Grignard.
3. Compuestos Organolíticos.
4. Compuestos Organocádmicos.
  - a) Utilidad de cada uno de ellos.
  - b) Reactividad. Adición 1,2 vs. adición 1,4.
  - c) Condiciones experimentales necesarias para la obtención de cada uno de ellos.

# PRÁCTICA N° 8

## REACTIVIDAD DE AMINAS

### INTRODUCCIÓN

Debido a que las aminas alifáticas de bajo PM son gases o líquidos muy volátiles (metilamina, dimetilamina) y que, al igual que las diaminas (cadaverina, putrescina), tienen olores desagradables, trabajaremos con aminas aromáticas.

Realizaremos ejemplos de reacciones típicas del grupo “amino” como la derivatización, la diazotación de aminas aromáticas y la utilización de la sal de diazonio para copulación (síntesis de colorantes) y para sustitución (síntesis de derivados bencénicos complejos).

Las aminas aromáticas están profundamente ligadas a la historia y evolución de la Química Orgánica.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En forma individual, cada alumno:

1. Sintetizará *p*-iodonitrobenceno o ácido *o*-iodobenzoico.
2. Sintetizará un pigmento y probará su poder de tinción.
3. Caracterizará distintas aminas mediante el ensayo de Hinsberg.

#### 1.a. Síntesis de *p*-iodonitrobenceno.

Disolver con agitación 2,5 g (0,018 mol) de *p*-nitroanilina en 15 mL de agua conteniendo 3,75 g (2,05 mL) de ácido sulfúrico concentrado. Enfriar la mezcla a 0-5 °C y agregar gota a gota, empleando una ampolla de decantación o pipeta con el extremo sumergido en el líquido, una solución de 1,25 g (0,018 mol) de nitrito de sodio en 3,75 mL de agua. Terminado el agregado dejar reaccionar 30 min. y verificar la presencia de ácido nitroso libre mojando una varilla en el líquido y tocando la misma con un papel de almidón iodurado (es decir una tira de papel de filtro que previamente se ha sumergido en solución de almidón, dejado secar y luego mojado en una solución de yoduro de potasio). Agregar la solución fría con agitación a una solución de 5 g (0,03 mol) de yoduro de potasio en 15 mL de agua.

Filtrar el sólido precipitado al vacío, pesar el producto crudo y recristalizarlo de etanol. Se obtiene un sólido de punto de fusión 171 °C. Interprete los resultados, formule las reacciones.

Determinar el P.f. del producto recristalizado, pesarlo y calcular el rendimiento.

#### 1.b. Síntesis de ácido *o*-iodobenzoico.

Suspender 2,8 g (0,02 mol) de ácido antranílico en 20 mL de agua conteniendo 2,8 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c). Enfriar la mezcla a 5 °C y diazotar por adición gradual de una solución fría de 1,4 g (0,0202 mol) de nitrito de sodio en 5 mL de agua (en forma análoga a la descrita anteriormente). Controlar el punto final de la diazotación con papel de yoduro de potasio-almidón.

Agregar a la solución clara, con agitación, una solución de 5,2 g (0,0312 mol) de yoduro de potasio en 10 mL de ácido sulfúrico 1 M. Dejar reaccionar a temperatura ambiente hasta que cese el desprendimiento de burbujas y luego calentar a ebullición durante 10 min. Dejar enfriar

y filtrar el sólido obtenido al vacío. Pesar el producto crudo y recristalizarlo de agua. Se obtiene un sólido de punto de fusión 162 °C.

Determinar el punto de fusión del producto recristalizado, pesarlo y calcular el rendimiento.

## 2. Síntesis de pigmentos

### a. Síntesis de *m*-nitro-*p*-toluidina copulado con acetoacetanilida (pigmento amarillo)

*Diazotación de la m-nitro-p-toluidina (MNPT):* Se humectan durante una noche en un vaso de precipitados de 50 mL, 0,625 g de MNPT (100 %) en 2,5 mL de agua y 1 mL de HCl (c). Se enfría a 0-2 °C en baño de hielo. Se agrega con pipeta Pasteur una solución de 0,3 g de nitrato de sodio (NaNO<sub>2</sub>) en 0,7 g de agua, a lo largo de un período de 10 min. Se deja diazotando 30 min. controlando el pH (pH<2,0) con papel pH y nitrato positivo (papel de yoduro de potasio/almidón), a una temperatura de 0-5 °C. Se filtra la solución fría por lecho de celite (embudo Hirsch) para clarificarla y se elimina el exceso de nitrato de sodio agregando ácido sulfámico. Verificar por toque en papel de yoduro de potasio/almidón.

*Suspensión de la acetoacetanilida:* En un Erlenmeyer de 100 mL con agitación manual se disuelven 0,43 g de NaOH en 21 mL de agua y se ajusta el pH a 5-6 con aproximadamente 1 mL de ácido acético concentrado. Se agregan 0,73 g de acetoacetanilida y se continúa agitando 20-30 min. para obtener una dispersión homogénea.

*Copulación:* Se agrega gota a gota la sal de diazonio de *m*-nitro-*p*-toluidina sobre la suspensión de acetoacetanilida con buena agitación a lo largo de 20 min. Terminado el agregado se agita durante otros 20 min., se filtra el pigmento obtenido en un embudo Hirsch y se lava con agua. El pigmento se seca a 50-60 °C.

### b. Síntesis de *m*-nitro-*p*-toluidina copulado con β-naftol (pigmento rojo)

*Diazotación de la m-nitro-p-toluidina (MNPT):* Se prepara de la misma forma que en el punto A).

*Suspensión de β-naftol:* En un Erlenmeyer de 100 mL con agitación manual se preparan una solución de 2 mL de agua a 60°C, 0,18 g de hidróxido de sodio y 0,6 g de β-naftol. Se agita hasta disolución, se diluye con agua y hielo a 25 mL y se lleva a 15°C de temperatura. Se ajusta el pH a 10 con aproximadamente 0,3-0,4 mL de HCl concentrado.

*Copulación:* Se agrega gota a gota la sal de diazonio de *m*-nitro-*p*-toluidina sobre la suspensión de β-naftol con buena agitación a lo largo de 60 min. A medida que avanza la reacción el pH decrece. Debe mantenerse a pH mayor que 7,5 por agregado de solución al 10 % de hidróxido de sodio. Terminado el agregado se calienta a 80°C, se mantiene durante 30 min., se enfría a 60°C y se filtra en embudo Hirsch. El precipitado se seca a 70-80 °C.

### c. Copulación de diazo de *p*-nitroanilina con β-naftol (pigmento rojo)

*Diazotación de la p-nitroanilina:* En un vaso de precipitados de 50 mL se prepara una solución de 1,25 mL de HCl concentrado y 0,63 g de *p*-nitroanilina en 1,25 mL de agua a 60 °C (se agita hasta disolver completamente el material). Una vez disuelto se ajusta el volumen con agua/hielo a aprox. 5 mL y manteniendo la temperatura 0°C, se agregan entonces otros 4 g de

hielo. Se diazota volcando rápidamente una solución de 0,33 g de nitrito de sodio en 1 mL de agua, se controla el exceso de nitrito (toque en papel de yoduro de potasio/almidón), manteniendo el  $\text{pH} < 2$  y la temperatura menor que  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se filtra la solución fría por lecho de celite (embudo Hirsch) para clarificarla y se elimina el exceso de nitrito de sodio agregando ácido sulfámico. Verificar por toque en papel de yoduro de potasio/almidón.

*Suspensión de  $\beta$ -naftol:* En un Erlenmeyer de 125 mL con agitación manual se prepara una solución con 2,5 mL de agua a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 0,2 g de NaOH y 0,65 g de  $\beta$ -naftol. Se agita hasta disolución, se diluye con agua y hielo a 30 mL y se lleva a  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  de temperatura. Se ajusta entonces el pH a 9 con aproximadamente 0,5 mL de HCl (c).

*Copulación:* Se agrega gota a gota la sal de diazonio de *p*-nitroanilina sobre la suspensión de  $\beta$ -naftol con buena agitación a lo largo de 20 min. A medida que avanza la reacción el pH decrece. Debe mantenerse a pH mayor que 7,5 por agregado de solución al 10 % de hidróxido de sodio. Terminado el agregado se calienta a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se mantiene durante 30 min., se enfría a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se filtra en embudo Büchner. El precipitado se seca a  $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **d. Copulación de diazo de anilina con $\beta$ -naftol (pigmento naranja)**

*Diazotación de la anilina:* En un vaso de precipitados de 50 mL con agitación manual se preparan una solución con 4 g de hielo, 1,5 mL de HCl (c) y 0,63 g de anilina, se agita hasta disolución completa de la anilina como clorhidrato. Se agrega con pipeta Pasteur una solución de 0,48 g de nitrito de sodio ( $\text{NaNO}_2$ ) en 1,1 mL de agua, a lo largo de un período de 15-20 min. Se deja diazotando 30 min. controlando el pH ( $\text{pH} < 2,0$ ) con papel pH y nitrito positivo (papel de yoduro de potasio/almidón), a una temperatura menor que  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se filtra la solución fría por lecho de celite (embudo Hirsch) para clarificarla y se elimina el exceso de nitrito de sodio agregando ácido sulfámico. Verificar por toque en papel de yoduro de potasio/almidón.

*Solución de  $\beta$ -naftol:* En un Erlenmeyer de 50 mL con agitación manual se prepara una solución con 5 mL de agua a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 0,35 g de hidróxido de sodio y 0,98 g de  $\beta$ -naftol. Se agita hasta disolución, se diluye con agua y hielo a 10 mL y  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  de temperatura.

*Copulación:* Se agrega gota a gota la sal de diazonio de anilina sobre la suspensión de  $\beta$ -naftol con buena agitación a lo largo de 30-40 min. A medida que avanza la reacción el pH decrece. Debe mantenerse a pH mayor que 10 por agregado de solución al 10 % de hidróxido de sodio. El pigmento terminado se filtra en embudo Hirsch, se lava con agua en el filtro y se seca a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **3. Teñido por desarrollo**

Sumergir un trozo de algodón (algodón en rama, trozo de tela) en la solución del copulante ( $\beta$ -naftol, por Ej.) preparada como se ha indicado. Dejar secar al aire y luego sumergirlo en la solución de la sal de diazonio dejándolo unos pocos minutos. Dejar secar. La tela toma intenso color rojo que no se pierde mayormente por lavado.

Alternativamente puede sumergirse un trozo de tela en la mezcla de reacción de copulación. Comparar los resultados obtenidos.

Realiza este ensayo sobre diferentes tipos de tejidos, por ej.: lana, algodón, poliéster y nylon.

## 5. Actividad optativa: Preparación de naranja de metilo a partir de N,N-dimetilanilina.

En un Erlenmeyer de 125 mL colocar 2,1 g de ác. sulfanílico dihidrato, 0,53 g de carbonato de sodio anhidro (no es indispensable que sea anhidro) y 20 mL de agua. Calentar hasta que la solución sea clara. Enfriar con agua hasta 15 °C agregar una solución de 0,74 g de nitrito de sodio en 2 mL de agua. Verter lentamente la solución resultante en un vaso de 150 mL conteniendo 2,1 mL de HCl (c) y 12 g de hielo machacado.<sup>1</sup> Realizar el test de ácido nitroso con KI papel impregnado en almidón, después de 15 min. Se separarán rápidamente cristales finos de diazobencensulfonato, que se disolverán en la etapa posterior.

Disolver 1,21 g (1,26 mL) de dimetilanilina en 0,6 mL de ácido acético glacial, y agregar esta solución con agitación vigorosa a la suspensión de ácido sulfanílico diazotado. Dejar la mezcla por 10 min. Gradualmente se separará la forma roja de naranja de metilo. Luego agregar lentamente y con agitación 7 mL de solución de NaOH 20 %. La mezcla tomará un color naranja uniforme, debido a la separación de la sal de sodio de naranja de metilo como finas partículas. La filtración directa de las mismas es lenta; por lo tanto, calentar la mezcla con agitación hasta casi su punto de ebullición. Se disolverá la mayor parte del producto. Agregar 2 g de NaCl y calentar hasta 80-90 °C, hasta que se disuelva la sal. Dejar enfriar la mezcla, sin agitación durante 15 min., y luego enfriar en baño de hielo. Filtrar suavemente al vacío, enjuagando el vaso con solución salina. Secar los cristales. Recristalizar con agua caliente (se requieren aprox. 30 mL), filtrando en caliente si fuera necesario. Precipitaran los cristales de color rojo naranja. Filtrar al vacío y lavar el precipitado con alcohol frío, y dejar evaporar el solvente. No determine el P.f.

<sup>1</sup>Procedimiento alternativo: Enfriar la solución conteniendo el sulfanilato de sodio y el nitrito de sodio en un baño de hielo machacado a 5 °C, y luego agregar 2,1 mL de HCl diluido con 2,1 mL de agua, lentamente y con agitación. La temperatura no debe sobrepasar los 10 °C y debe haber un exceso de ácido nitroso. La solución se ensaya después de 5 min. Luego se continúa con el procedimiento anterior.

*Utilización como indicador:* Disolver una punta de espátula de naranja de metilo en agua y observar el color de la solución. Agregar unas gotas de HCl (dil.) y observar el color. Alcalinizar la solución con NaOH (dil.) y observar nuevamente los cambios de color.

*Tinción:* Cortar tiras de tejido de lana, algodón, poliéster y nylon.

En un vaso de 250 mL colocar 0,1 g de naranja de metilo, 50 mL de agua, 2 mL de solución de sulfato de sodio 15 % en agua, y 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Calentar la solución hasta que comience a hervir y luego retirar la fuente de calor. Por medio de una pinza colocar los trozos de tela en la solución de colorante y dejarla por 5-10 min. Retirar los trozos de tela con la pinza, enjuagarlos con agua y observar que telas se han teñido.

## BIBLIOGRAFÍA

A. Vogel, "Practical Organic Chemistry", Longman, 3° Ed., 1972.

## CUESTIONARIO

### 1. Diazotación de la anilina y síntesis de fenol

Se prepara primeramente el sulfato de anilina agregando a 100 mL de agua contenidos en un vaso de precipitados de 500 mL, 20 mL de ácido sulfúrico conc. y añadiendo a esta mezcla aún caliente 18,5 g de anilina recientemente destilada (calentar suavemente hasta disolución completa). Se enfría la mezcla exteriormente y mediante el agregado de hielo machacado. El sulfato de anilina cristalizará en parte.

Se añade a esta mezcla enfriada a 0°C, gota a gota, empleando una ampolla de decantación con el extremo sumergido en el líquido y agitando vigorosamente y cuidando que la temperatura no sobrepase los 5°C una solución de 15 g de nitrito de sodio en 60 mL de agua (filtrar la solución antes de usar).

Cuando se ha agregado aprox. la mitad del nitrito de sodio, se extrae una muestra de 1 mL a la que se agrega acetato de sodio hasta que el pH de ésta sea 6, controlando con papel indicador.

Interprete los resultados. Formule las reacciones. Simultáneamente se seguirá la diazotación (hasta que verifique la presencia de ácido nitroso libre), debe tenerse en cuenta que cuando ésta está por terminar, la reacción entre la anilina y el ácido nitroso se hace más lenta y por lo tanto para poder comprobar si existe realmente ácido nitroso libre se deberá dejar transcurrir unos 5 min. después del último agregado de nitrito de sodio. Se comprueba la existencia de ácido nitroso libre mojando una varilla en el líquido y tocando con la misma un papel de almidón iodurado (es decir una tira de papel de filtro que previamente se ha dejado sumergido en solución de almidón, dejado secar y luego mojado en una solución de yoduro de potasio).

Interprete los resultados, formule las reacciones.

La solución de la sal de diazonio obtenida por diazotación de la anilina, se calienta en baño de María cuidando que la temperatura de la solución no pase de 50 °C, hasta que cese el desprendimiento de gases. El fenol formado se destila en corriente de vapor de agua (arrastre) hasta que no se observe turbidez al agregar agua de bromo a unas gotas de destilado. El destilado se satura con sal común pulverizada, se extrae el fenol cinco veces con 20 mL de éter cada vez, se seca con carbonato de potasio anhidro, se filtra a través de un papel de filtro plegado recogiendo en un balón de destilación de 250 mL; se destila el éter y el fenol se trasvasa a un balón de destilación de 50 mL, lavando el primer balón con 3-4 mL de éter. El fenol se destila sobre tela metálica recogiendo lo que pasa dos grados antes y dos grados después de su temperatura de ebullición.

Precaución: el fenol es irritante. Evitar el contacto con la piel.

### 2. Síntesis de fenol

- Escriba las reacciones correspondientes a la preparación de fenol
- ¿Por qué prepara sulfato de anilina y no el clorhidrato?
- ¿Cuántos moles de  $H_2SO_4$  agrega? ¿Cuál es la razón de este agregado?
- ¿Por qué debe estar bien fría la mezcla de reacción?
- ¿Por qué el extremo de la ampolla de decantación debe estar bien sumergida en el líquido?
- ¿Qué reacción tiene lugar cuando retira una alícuota de 1 mL y la lleva a pH 6? ¿Se producirá la misma reacción si alcaliniza con NaOH?
- ¿Cómo verifica la presencia de ácido nitroso? Escriba las ecuaciones.
- ¿Por qué es importante verificar la presencia de ácido nitroso?
- ¿Por qué la temperatura de calentamiento en la etapa de formación del fenol no debe sobrepasar los 50 °C?
- ¿Qué condiciones de pH deben mantenerse durante el calentamiento? ¿Por qué?
- ¿Cuál es la razón por la que se debe trabajar en campana?
- ¿Cómo se tratan las quemaduras con fenol?
- ¿En qué rango de pH se debe realizar la primera destilación?
- ¿A qué se debe la turbidez que se produce al agregar agua de bromo al destilado?
- ¿Para qué se agrega cloruro de sodio al destilado?
- ¿Es factible reemplazar éter por cloruro de metileno?
- ¿Por qué no se puede realizar el secado de la solución de fenol con cloruro de calcio anhidro?
- ¿Utilizaría hidróxido de sodio como desecante en este caso?

- s) En base al Punto de fusión del fenol, analice si es recomendable realizar la última destilación de la preparación de fenol sin pasar por agua el refrigerante.

### 3. Síntesis de pigmentos

- Escribe las reacciones involucradas en cada una de las técnicas descritas, con su mecanismo.
- ¿Qué diferencia existe entre un pigmento y un colorante?
- Analiza las condiciones de reacción para la diazotación y la copulación.
- Analiza la estabilidad de las sales de diazonio aromáticas.
- Discute el efecto del pH en la copulación de las sales de diazonio con aminas y fenoles.
- Analiza el efecto de los diferentes grupos cromóforos y auxocromos presentes en colorantes azoicos.
- ¿Cómo imparte un colorante color a la tela?

### 4. Preparación de naranja de metilo

- Describa las reacciones involucradas en cada una de las etapas de reacción.
- ¿Para qué se disuelve ácido sulanílico en solución de carbonato de sodio? ¿Podría utilizar hidróxido de sodio?
- ¿Por qué agrega nitrito de sodio a la solución, y luego el ácido?
- ¿Por qué debe mantenerse ácida la solución?
- ¿Por qué debe mantenerse bien frío el sistema?
- ¿Por qué debe sumergir el tubo de la ampolla de decantación por debajo del nivel de la solución?
- ¿En qué consiste el test de ácido nitroso? ¿Para qué lo utiliza?
- ¿Por qué disuelve dimetilánilina en ácido acético glacial?
- ¿Por qué precipita naranja de metilo en solución alcalina?
- ¿Cuáles son los cambios estructurales que explican el cambio de color de naranja de metilo con el pH? ¿A qué se deben las diferencias de color?
- Describa las condiciones en que realizaría la reacción de la sal de diazonio obtenida con  $\beta$ -naftol. Justifique su respuesta.
- Formule las ecuaciones que describen la formación de un colorante azoico a partir de anilina y *m*-fenilendiamina. ¿Cuál es el nombre del colorante?

### 5. Síntesis de *p*-clorotolueno

In a 1,5 or 2 litre round-bottomed flask, prepare cuprous chloride from 105 g of crystallised copper sulphate. Either wash the precipitate once by decantation or filter it at the pump and wash it with water containing a little sulphurous acid; dissolve it in 170 mL of concentrated hydrochloric acid. Stopper the flask loosely (to prevent oxidation) and cool it in an ice-salt mixture whilst the diazotisation is being carried out.

Dissolve 30 g of *p*-toluidine in 85 mL of concentrated hydrochloric acid and 85 mL of water contained in a 750 mL conical flask or beaker. Cool the mixture to 0° in an ice-salt bath with vigorous stirring or shaking and the addition of a little crushed ice. The salt, *p*-toluidine hydrochloride, will separate as a finely-divided crystalline precipitate. Add during 10-15 minutes a solution of 24 g of sodium nitrite in 50 mL of water (1); shake or stir the solution well during the diazotisation, and keep the mixture at temperature of 0-5 °C by the addition of a little crushed ice from time to time. The hydrochloride will dissolve as the very soluble diazonium salt is formed; when all the nitrite solution has been introduced, the solution should contain a trace of free nitrous acid. Test with potassium iodide-starch paper.

Pour the cold diazonium chloride solution slowly and with shaking into the cold cuprous chloride solution (2). The mixture becomes very thick, owing to the separation of an addition product between the diazonium salt and the cuprous chloride ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{Cl}^-$ ,  $\text{CuCl}$ ). Allow the mixture to warm up to room temperature without external heating, and shake occasionally (3). When the temperature reaches about 15°, the solid addition complex

commences to break down with the liberation of nitrogen and the formation of an oily layer of *p*-chlorotoluene. Warm the mixture on a water bath to about 60° to complete the decomposition of the double salt; shake occasionally. When the evolution of nitrogen ceases, steam distil the mixture until no more oily drops are present in the distillate. Transfer the distillate to a separatory funnel, and remove the layer of *p*-chlorotoluene. Wash it successively with 30 mL of 10 % sodium hydroxide solution (to remove any *p*-cresol which may be present), water, an equal volume of concentrated sulphuric acid (to remove a trace of azo compound that usually colours the crude product and cannot be removed by distillation), and water (to remove the acid). Dry with 3-4 g of anhydrous calcium chloride or anhydrous magnesium sulphate, decant or filter through a small fluted filter paper into a small distilling flask, and distil on asbestos-centred gauze or from an air bath. Collect the *p*-chlorotoluene at 158-162 °C (a colourless liquid; m.p. 6-7 °C); the yield is 33 g

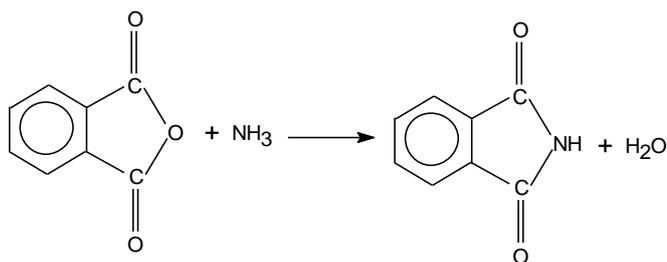
Notes:

- (1) The sodium nitrite solution is conveniently added from a dropping funnel; it is recommended, particularly for preparations on a larger scale, that the tip of the stem of the funnel dip well below the surface of the liquid.
  - (2) The diazonium salt solution decomposes on standing and hence must be mixed with the cuprous chloride solution without delay. Mechanical stirring is an advantage.
  - (3) For preparations on a larger scale, mechanical stirring is essential and should be continued for 2-3 hours after the solution has attained room temperature.
- a) Formule la reacción.
  - b) Proponga un camino de síntesis alternativo. Discuta ventajas y desventajas.
  - c) ¿Cómo llegaría al *p*-clorotolueno a partir de: benceno, tolueno?
  - d) ¿Cómo prepararía el CuCl? ¿Qué cuidados debe tener para guardarlo?
  - e) ¿Por qué disuelve la toluidina en HCl (c) para que precipite y no en HCl diluído para mantenerse en solución?
  - f) ¿Por qué debe mantener a 0-5 °C durante el agregado de NaNO<sub>2</sub>?
  - g) ¿Por qué se disuelve el precipitado?
  - h) ¿Cómo sabe si hay ácido nitroso en exceso?
  - i) ¿Por qué el CuCl lo disuelve en HCl (c) y no en HCl diluído?
  - j) ¿Cómo aísla el *p*-clorotolueno? ¿cuáles son los productos contaminantes y cómo los elimina?
  - k) ¿Por qué hizo el arrastre con vapor?

## 6. Síntesis de ftalimida

*Método 1:* Se colocan 100 g de anhídrido ftálico y 105 mL de solución de amoníaco concentrado (peso específico 0.88) en un balón de 1 litro conectado a un refrigerante de aire (< 10 mm de diámetro). Se calienta primero sobre manta calefactora y luego a llama directa hasta que finalice la evolución de gases. Se debe observar que la mezcla haya fundido y homogeneizado (la temperatura se eleva hasta 300 °C en 1,5-2 horas; toda el agua se evapora durante la primera hora). Se debe agitar el balón ocasionalmente durante el calentamiento y desprender con una varilla de vidrio el material que sublima en el refrigerante, volviéndolo al balón. El contenido del balón todavía caliente, se vuelca en una cápsula de porcelana, se deja enfriar y se muele en un mortero hasta obtener un polvo fino.

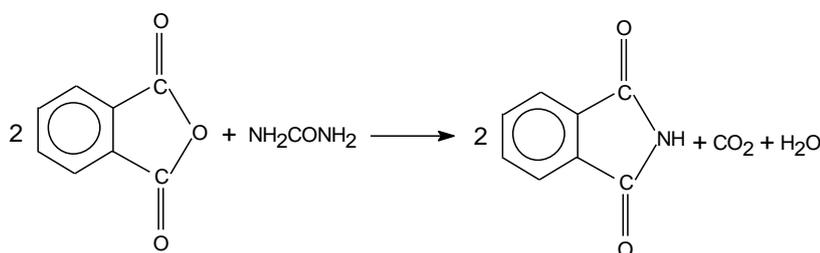
La ftalimida (95 g) está prácticamente pura y funde a 233-234 °C. Se puede recrystalizar de alcohol, sin embargo, la solubilidad es muy baja (alrededor de 5 %).



- ¿Qué quiere decir sp g 0,88 para amoníaco concentrado?
- ¿Por qué utiliza refrigerante de aire?
- ¿Se evapora amoníaco durante el calentamiento? ¿Qué precauciones tomaría?
- ¿Cuál es el compuesto que sublima?

**Método 2:** Mezclar íntimamente 99 g de anhídrido ftálico y 20 g de urea, y colocar la mezcla en un balón de 1 litro provisto de un cuello largo. Colocar el balón en un baño de arena a 130-135 °C. Cuando el contenido del balón se haya fundido, comienza la efervescencia que gradualmente se incrementa en vigor, después de 10-20 min., la mezcla repentinamente forma espuma y aumenta su volumen aparente (la espuma “tropa” por el cuello del balón). Este proceso va acompañado por un aumento de la temperatura a 150-160 °C. La espuma solidifica. Retirar el balón del baño de arena y dejar enfriar.

Adicionar alrededor de 80 mL de agua para disgregar el sólido. Filtrar por succión, lavar con una mínima cantidad de agua y secar a 100 °C. El rendimiento de ftalimida, P.f. 233 °C (está prácticamente puro) es 86 g. Se puede recrystalizar desde 1.200 mL de metanol; la primera cosecha de cristales consiste en 34 g de P.f. 234 °C, sin embargo, se puede recuperar mayor cantidad de las aguas madres.



- ¿Por qué la mezcla de reacción solidifica bruscamente?
- ¿Cómo haría para purificar la ftalimida de anhídrido ftálico y/o urea?

## 7. Síntesis de ácido antranílico (Vogel)

Preparar una solución de 30 g de hidróxido de sodio en 120 mL de agua en un Erlenmeyer y enfriar a 0 °C o menos en un baño de hielo-sal. Agregar 26.2 g (8.4 mL) de bromo en una porción y agitar hasta que todo el bromo haya reaccionado. La temperatura puede aumentar algo; enfriar nuevamente a 0 °C o menos. Mientras tanto, preparar una solución de 22 g de hidróxido de sodio en 80 mL de agua. Agregar 24 g ftalimida en polvo finamente dividido en una porción a la solución fría de hipobromito de sodio; agitar vigorosamente y agregar rápidamente la solución de hidróxido de sodio preparada. El sólido se disuelve y la temperatura aumenta a 70 °C. Calentar la mezcla a 80 °C durante 2 min. Si es necesario, filtrar. Enfriar en hielo y agregar lentamente y agitando ácido clorhídrico concentrado hasta que la solución sea neutra (aproximadamente 60 mL). (Se recomienda reservar un poco de la solución alcalina en caso de que se agregue mucho ácido). El ácido antranílico precipita completamente por la adición gradual de ácido acético glacial (se requieren 20-25 mL); es mejor transferir la mezcla a un Erlenmeyer de 1 L. Filtrar el ácido al vacío y lavar con un poco de agua. Recrystalizar de agua caliente con el agregado de un poco de carbón; juntar el ácido en embudo Büchner y secar a 100 °C. Se obtienen 14 g de ácido antranílico puro, P.f. 145 °C.

- ¿Cuál es la reacción involucrada? Mecanismo.
- ¿Cuál es la función del medio básico?
- ¿Por qué sube la temperatura?
- ¿Cómo obtiene el ácido antranílico? ¿Por qué?
- ¿Qué vapores pueden formarse?
- ¿Por qué debe secarse a 100°C?

## 8. Síntesis de *N*-cinamil-*m*-nitroanilina (Bibliografía: Roberts)

**Addition of primary amines to produce imines. Syntesis of secondary amines by sodium borohydride reduction of imines. Cinnamaldehyde and *m*-nitroaniline.** In a 100 mL round-bottomed flask, place 0,022 mole of cinnamaldehyde, 0,020 mole of *m*-nitroaniline, 25 mL of benzene and several boiling stones. Set up apparatus for simple distillation, using a graduated cylinder as a receiver, and heat the reaction mixture on a steam cone or

in a boiling water bath. (If a burner is used to heat a water bath, take proper precautions against the flammability of the benzene.) Distil until almost all of the benzene has been removed; 22-24 mL of distillate should be obtained in about 25-30 min.

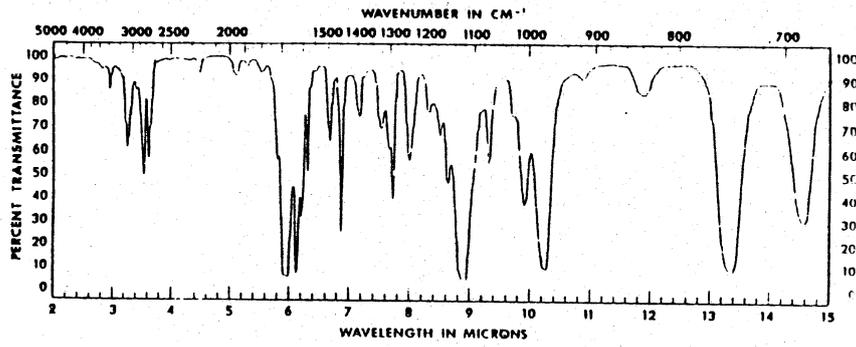
During the distillation, prepare a solution of 0,02 mole of sodium borohydride in 15 mL of methanol. When the distillation has been completed, remove the flask from the steam cone and either pour out

about 0,5 mL of the residual liquid or, preferably, insert a micropipet and take a 0,5 mL sample of the liquid. Add 3-4 mL of methanol to this sample in a test tube, swirl to dissolve it, and then place the test tube in ice. (Go to the directions of the next paragraph while the solution is cooling). Collect any crystals which separate, dry them, and determine their melting points. The reported melting point of the imine, *N*-cinnamylidene-*m*-nitroaniline, is 92-93 °C. The imine may be purified by recrystallization from methanol.

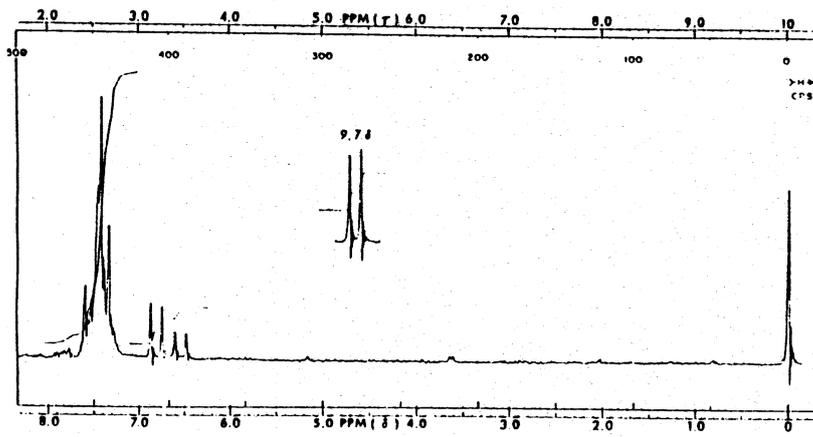
To the remainder of the residue from the distillation (crude imine) add 20 mL of methanol. Attach a Claisen connecting tube equipped with a water-cooled reflux condenser and an addition funnel. Pour the methanolic solution of sodium borohydride into the addition funnel (stopcock closed). and then add this solution to the imine solution dropwise, or in several portions, at a rate such that the addition is completed within five minutes. Swirl the reaction mixture while the addition is being made. After all of the borohydride solution has been added, heat the reaction mixture at reflux for 15 min.

Cool the reaction mixture to room temperature and pour it into 50 mL of water. Stir the mixture and allow it to stand with occasional stirring for 10-15 min. Collect the orange crystals by suction filtration and wash them with water. Weigh the dry product and calculate the yield. Determine the melting point of the product, *N*-cinnamyl-*m*-nitroaniline. It may be recrystallized for 95 % ethanol; the melting point of the pure secondary amine is 106-107 °C.

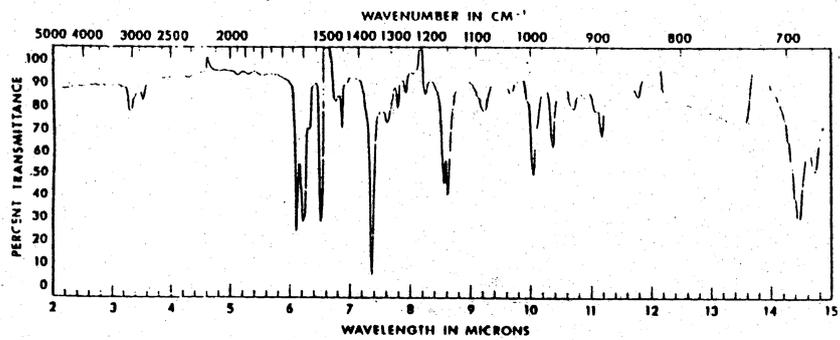
- a. Formule las reacciones.
- b. Escriba los mecanismos de las reacciones involucradas.
- c. ¿Por qué no se especifica la utilización de benceno anhidro? ¿Podría utilizar otro solvente?
- d. ¿Qué aspecto tendrían las primeras gotas de la destilación (cuando elimina el benceno)?  
¿Cuántas fases tendrá en dicho destilado?
- e. Dibuje los equipos utilizados.
- f. ¿Por qué no debe preparar la solución metanólica de borohidruro de sodio con mucha anticipación? Calcule la proporción molar de  $\text{NaBH}_4$  / imina utilizada. Justifique.
- g. ¿Por qué no agrega el  $\text{NaBH}_4$  de una sola vez?
- h. ¿Qué reacciones ocurren cuando vuelca sobre agua? ¿Qué observa?
- i. El etanol 95 % es un buen solvente de recristalización de la amina secundaria, pero no de la imina. Justifique.
- j. Sobre los siguientes espectros analice los items 1) a 3).
  - 1) Asigne la mayor cantidad de señales en cada uno de ellos.
  - 2) Compare los espectros 3 y 4 y señale las bandas que dan cuenta de que la reacción ha ocurrido.
  - 3) ¿Puede identificar las absorbancias del grupo  $\text{NO}_2$  comparando los IR 3 y 4 con el 6? Explique.
  - 4) Compare los espectros 2 con 8.
  - 5) Compare los espectros 8 con 5.



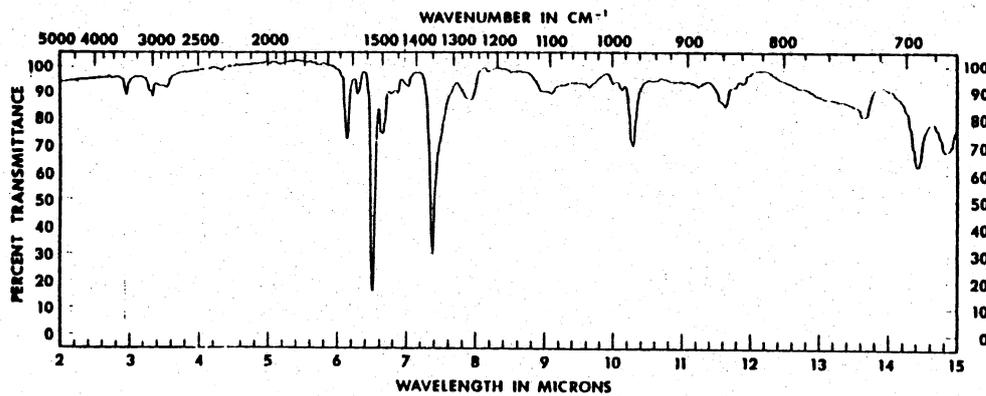
1 IR spectrum of cinnamaldehyde.



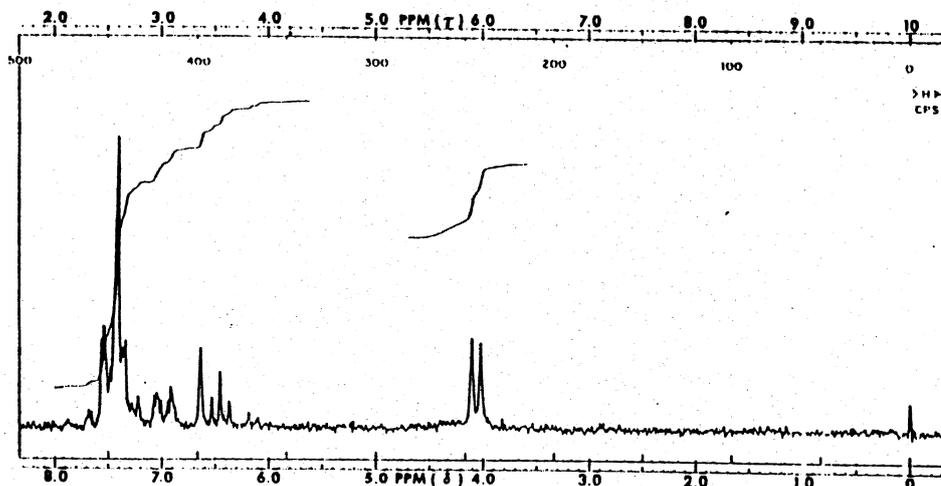
2 NMR spectrum of cinnamaldehyde.



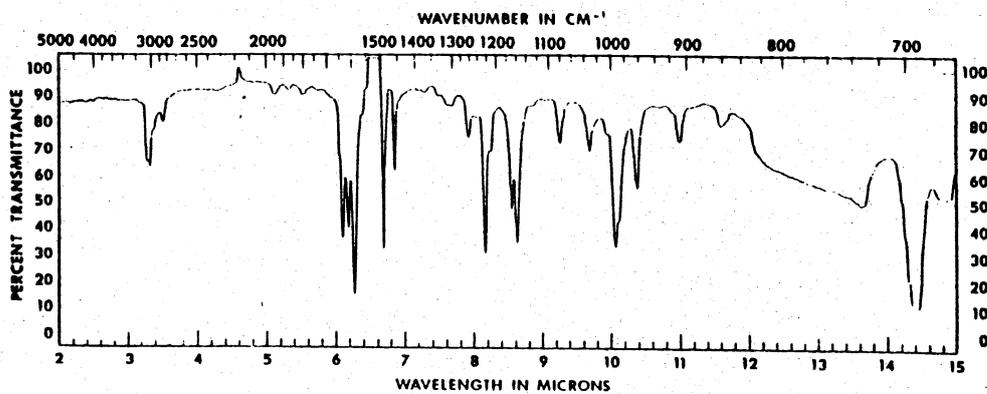
3 IR spectrum of N-cinnamylidene-*m*-nitroaniline (in  $\text{CCl}_4$  solution)



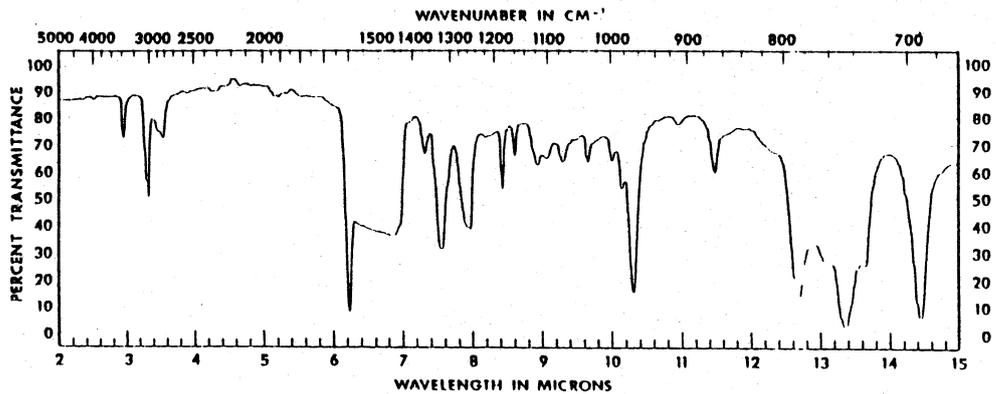
4 IR spectrum of N-cinnamyl-*m*-nitroaniline (in CCl<sub>4</sub> solution).



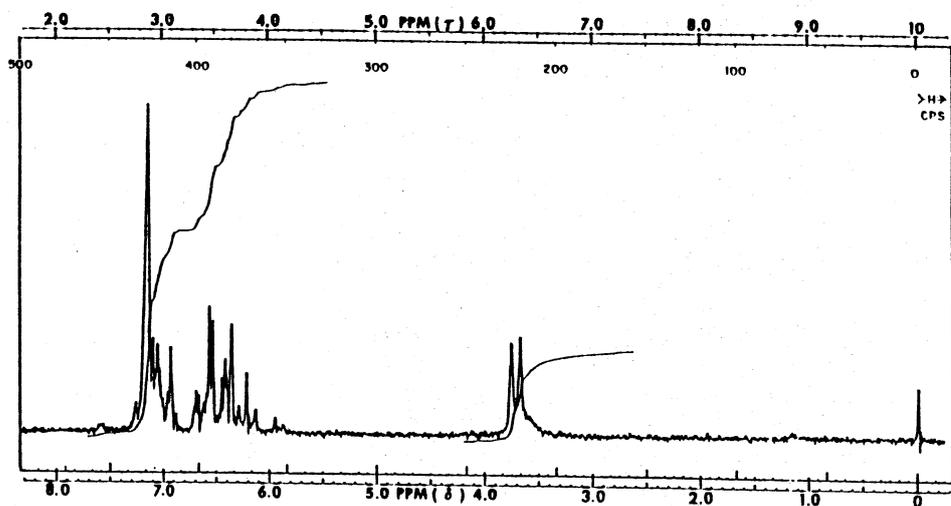
5 NMR spectrum of N-cinnamyl-*m*-nitroaniline.



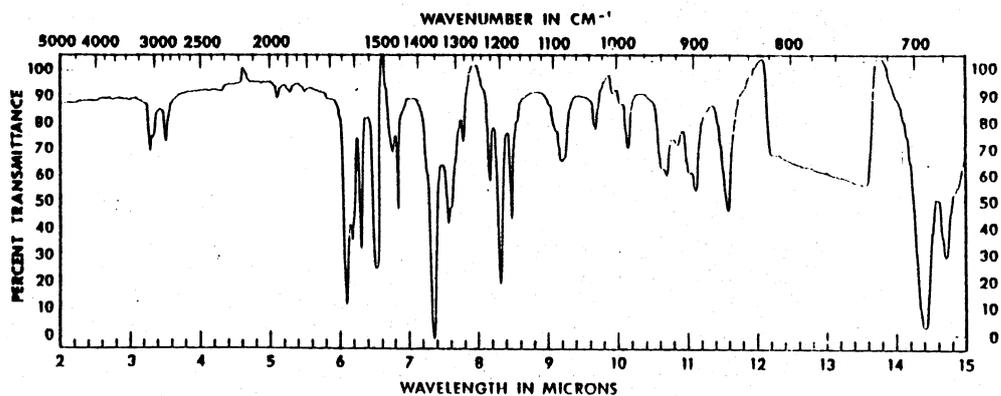
6 IR spectrum of N-cinnamylideneaniline (in CCl<sub>4</sub> solution).



7 IR spectrum of N-cinnamylaniline (in CS<sub>2</sub> solution).



8 NMR spectrum of N-cinnamylaniline.



9 IR spectrum of N-benzylidene-*m*-nitroaniline (In CCl<sub>4</sub> solution).

## GUÍA DE ESTUDIO

### 1. Diazotación de la Anilina.

- Reacción. Mecanismo.
- Condiciones en que debe llevarse a cabo la reacción.
- Detalles experimentales y objeto de las operaciones realizadas.

### 2. Preparación del fenol a partir de sulfato ácido de bencendiazonio.

- Reacción.
- Detalles experimentales y objeto de las operaciones realizadas.
- ¿Por qué se parte del sulfato ácido de bencendiazonio y no del correspondiente cloruro?

### 3. Ensayos de reconocimiento de fenoles.

- Reacción con cloruro férrico.
  - Cómo se efectúa el ensayo y qué se observa cuando el resultado es positivo.
  - Interpretar el resultado.
  - Formular la reacción.
  - Utilidad del ensayo. Qué otros compuestos, además de los fenoles, dan positivo este ensayo.
- Reacción con ácido nitroso. (Reacción de Lieberman).
  - Cómo se efectúa el ensayo y qué se observa cuando el resultado es positivo.
  - Interpretar el resultado.
  - Formular las reacciones.
  - Utilidad del ensayo. Qué fenoles dan positivo este ensayo.

### 4. Derivados de fenoles.

- Preparación de acetatos.
- Preparación de ésteres de ácidos aromáticos (benzoatos, p-nitrobenzoatos, 3,5-dinitrobenzoatos).
- Preparación de derivados bromados.
- Formular reacciones.

### 5. Acidez de los fenoles.

- Acidez relativa de fenoles, alcoholes y ácidos carboxílicos.
- Influencia de los sustituyentes en la acidez de los fenoles.

### 6. Preparación de Iodobenceno.

- Reacción.
- Detalles experimentales y objeto de las operaciones realizadas.
- Comparación con las técnicas para obtención de otros halogenuros de arilo.

### 7. Copulación de las sales de arildiazonio con fenoles y aminas. Obtención de azocompuestos o de diazoaminocompuestos según el caso.

- Mecanismo de la copulación.

- b) Influencia de los sustituyentes presentes en el núcleo aromático en la reactividad de las sales de arildiazonio, fenoles y aminas aromáticas.
- c) Influencia del pH del medio en la velocidad de la reacción de copulación.

### **8. Ensayos de reconocimiento de aminas aromáticas.**

- a) Diazotación con nitrito de sodio y copulación con  $\beta$ -naftol.
  - Cómo se efectúa el ensayo y qué se observa cuando el resultado es positivo.
  - Interpretar el resultado.
  - Formular las reacciones y conocer los mecanismos.
  - Utilidad del ensayo.
- b) Ensayo de Hinberg.
  - Cómo se efectúa el ensayo y qué se observa en el caso de aminas aromáticas primarias, secundarias y terciarias.
  - Interpretar los resultados.
  - Formular las reacciones.
  - Utilidad del ensayo.
  - Empleo de estas reacciones para la separación de una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias.
- c) Reacción con ácido nitroso.
  - Formular las reacciones de las aminas aromáticas primarias, secundarias y terciarias con ácido nitroso.
  - Comparar el comportamiento de las aminas aromáticas con el de las aminas alifáticas frente al mismo reactivo.

### **9. Derivados de aminas.**

- a) Preparación de derivados benzoilados.
  - Reactivos empleados y objeto de su empleo. Formular las reacciones.
- b) Preparación de derivados acetilados.
- c) Preparación de *p*-toluensulfonamidas.
  - Formular las reacciones de preparación de los derivados b) y c).

### **10. Relaciones entre estructura y basicidad de compuestos nitrogenados.**

- Basicidad relativa de aminas alifáticas, aminas aromáticas y amidas.
- Influencia de los sustituyentes en la basicidad de las aminas aromáticas.

## PRÁCTICA N°9 HETEROCICLOS. SÍNTESIS DE INDOL DE FISHER

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### Preparación de tetrahydrocarbazol.

En un balón de 100 mL se coloca clorhidrato de fenilhidrazina (1,1 g; 8 mmol) en ácido acético glacial (15 mL). Se agrega material poroso y se ajusta un refrigerante. La mezcla se lleva a reflujo con llama suave intentando disolver la mayor cantidad posible de reactivo. Conviene evitar en este paso un calentamiento prolongado. Por el extremo superior del refrigerante, se agrega gota a gota desde una ampolla, una solución de ciclohexanona (1,5 g; 16 mmol; 1,6 mL) en ácido acético glacial (2,5 mL), durante un período de 5 min. La reacción es exotérmica, por lo que la solución refluja vigorosamente (controlar la llama del mechero). Se continúa con el reflujo durante 30 min. más, y se agregan 15 mL de ácido acético glacial por el extremo del refrigerante. Se deja la reacción por otros 40 min. La mezcla se enfría un poco<sup>I</sup> y se vierte sobre 20 mL de agua en un vaso de precipitado. El producto que precipita se filtra, se lava con ácido acético diluido o etanol: agua y luego con agua hasta neutralidad. Se toma el punto de fusión de este producto crudo, de color rojizo, y se recrystaliza de metanol: agua, filtrando en caliente con carbón decolorante, hasta punto de fusión constante (P.f. de tablas: 116-117 °C). Se calcula el rendimiento y se verifica la pureza del compuesto por c.c.d.

I Si aún queda clorhidrato de fenilhidrazina, separarlo antes de volcar sobre agua (por ejemplo, por decantación).

### BIBLIOGRAFÍA

1. Tietze and Eichen, *Reactions and Syntheses in Organic Chemistry Laboratory*. University Science Books, **1989**.
2. J. March, *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure*, 3° De, J. Wiley & Sons, **1985**.
3. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 3° Ed, Longmans, **1959**.
4. Rogers & Corson, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2910.
5. Badger, G.M., *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Academic Press, London (1961).
6. Elderfield, R.C., *Heterocyclic Compounds*, Vol 3, Wiley & Sons Eds., (1932).

### CUESTIONARIO

1. Plantee la reacción involucrada y su mecanismo.
2. Compare las condiciones de reacción entre la ciclohexanona y el clorhidrato de fenilhidrazina de la pag. 28 de esta guía (práctica 2) con las aquí presentadas. ¿Qué obtiene en cada caso? Justifique.
3. ¿Cuáles serían los reactivos de partida para sintetizar 3-fenilindol por esta reacción?
4. Analiza la siguiente técnica experimental y contesta las preguntas formuladas:

Una mezcla de 4-cloro-2-metilnilina (**A**) (0,1 mol), cloruro de benzoílo (**B**) (0,1 mol) y trietilamina (**C**) (0,1 mol) se agitan a reflujo durante tres horas en tolueno anhidro como solvente. Luego se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 16 hs. Se obtiene un producto sólido que se filtra. El residuo se agita con agua durante una hora y se filtra nuevamente. El producto crudo se recristaliza de cloruro de metileno/tolueno obteniéndose un compuesto **D** con 90 % de rendimiento. Una solución de **D** (12,5 g, 0.05 mol) en THF anhidro y atmósfera de nitrógeno se enfría a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se agrega gota a gota butil litio en hexano (0,1 mol). Luego se agita a temperatura ambiente durante 15 h. Se enfría en baño de hielo y se agrega gota a gota 60 mL de HCl 2 M. La fase orgánica se separa se seca con  $\text{MgSO}_4$  anhidro y se evapora el solvente a presión reducida. El residuo sólido obtenido se recristaliza de éter/benceno obteniéndose **E** ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NCl}$ ) con 94 % de rendimiento.

- a) ¿Cuál es la estructura de **D** y **E**? Proponga un mecanismo para cada paso.
- b) ¿Porqué es necesario la utilización de solventes anhidros?
- c) ¿Qué se elimina en el tratamiento con agua en la obtención de **D**?
- d) ¿Qué resultados obtendría para los compuestos **A** a **E** en los ensayo de Hinsberg y de ácidos hidroxámicos?
- e) ¿Cómo sintetizaría **E** utilizando una fenilhidracina (medio, temperatura)?
- f) Ordenar por basicidad creciente a los compuestos **A**, **C**, **D** y **E**.

# PRÁCTICA N° 10

## QUÍMICA DE LOS HIDRATOS DE CARBONO. CROMATOGRAFÍA DE PARTICIÓN.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se formarán grupos de 4 alumnos y cada grupo deberá realizar:

1. Separación de hidratos de carbono por cromatografía en capa delgada de celulosa.
2. Hidrólisis de lactosa y seguimiento de la reacción por cromatografía en capa delgada de celulosa.
3. Identificación de una mezcla de azúcares incógnita por CGL (involucra derivatización).

En forma individual, cada alumno sintetizará la osazona de la glucosa por el método 2.

#### 1. Separación de hidratos de carbono por cromatografía en celulosa:

Se siembran 3 cromatoplasmas de celulosa (10 cm x 10 cm) idénticas con testigos de: xilosa, glucosa, galactosa, lactosa, sorbitol, fructosa, sacarosa.

Se utiliza: AcOEt-Py-H<sub>2</sub>O (6:3:1) ó BuOH-EtOH-H<sub>2</sub>O (10:4:4) como solvente de desarrollo.

Cada uno de ellos se revela con:

- Nitrato de plata.
- Ftalato de anilina.
- Periodato-permanganato.

#### Reveladores:

##### a) Para azúcares reductores

Se mezcla una solución acuosa saturada de AgNO<sub>3</sub> (0,1 mL) con acetona destilada (10 mL), el precipitado formado se disuelve agregando agua destilada gota a gota y agitando. La hoja de papel se impregna por inmersión en esta solución, y se deja secar en campana. Luego se pulveriza con una solución de NaOH 2 % en EtOH 5 %. Posteriormente se pueden fijar las manchas por inmersión en una solución de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 %, en agua.

##### b) Para azúcares aldosas reductoras

A una solución de ácido ortoftálico (160 mg.), en butanol saturado con agua (10 mL), se agrega anilina destilada (0,1 mL). Se pulveriza el cromatograma, se deja secar en campana y se calienta en estufa durante 10 min a 110-115 °C. Las hexosas y oligosacáridos dan manchas pardas, las pentosas dan manchas rosadas.

##### c) Para polialcoholes

A 8 mL de una solución de metaperiodato de sodio al 2 % se agregan 2 mL de solución de permanganato de potasio al 1 % en solución de bicarbonato de sodio al 2 %. Se debe preparar en el momento. Se pulverizan los cromatogramas y se observan a los 10 min.

## **2. Hidrólisis de la lactosa e identificación de los productos de hidrólisis por cromatografía en capa delgada de celulosa:**

Se separa una solución de lactosa (500 mg.) en agua (2,5 ml). Esta solución se siembra en la placa (una sola gota). Luego se le añade HCl 1N (2,5 mL), Se calienta el tubo a baño maría durante media hora, efectuando siembras en la placa a tiempos 0, 5, 10 y 20 minutos.

Se siembra en cromatoplaque de celulosa (10 cm x 10 cm) testigos de: galactosa, glucosa y de la solución original de lactosa, y muestras de la reacción de hidrólisis sacadas a los 2, 4, 6 y 10 min.

Solvente: AcOEt-Py-H<sub>2</sub>O (6:3:1) o BuOH-EtOH-H<sub>2</sub>O (10:4:4).

Revelador: Nitrato de plata o permanganato/periodato.

## **3. Preparación de los acetatos de alditoles**

El docente entregará las muestras incógnitas de azúcares. Disolver en 0,5 mL de metanol y verificar que el pH de la solución sea mayor a 7, si no agregar gotas de NaOH (dil.). Adicionar NaBH<sub>4</sub> (una punta de espátula, aprox. 20 mg). Dejar reaccionar durante 90 min. Adicionar luego AcOH (g), gota a gota, hasta pH 5. Se evapora a sequedad en rotavapor con bomba de aceite y se agrega metanol (3 x 1 mL) y se lleva a seco para eliminar el borato residual como borato de metilo. Dejar en desecador hasta la clase siguiente.

Se acetilan los alditoles por agregado de piridina (0,5 mL) y anhídrido acético (0,5 mL) calentando durante 30 min. a 80 °C. La solución se enfría y se extrae con cloruro de metileno-agua (1:1) La fase acuosa se separa con pipeta Pasteur y se reextrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. El extracto orgánico combinado se evapora a sequedad y el residuo obtenido se disuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> inmediatamente antes de inyectar en el cromatógrafo gaseoso.

## **4. Análisis por Cromatografía Gaseosa**

Se analizará la composición de la mezcla incógnita de azúcares convenientemente derivatizada, inyectando 1 µL de la fase orgánica Se realizarán corridas en distintas condiciones y se identificarán los componentes de la muestra comparando con los tiempos de retención de los patrones adecuados.

## **5. Obtención de D-arabinohexulosa-fenilosazona**

Se mezcla glucosa (2 g), clorhidrato de fenilhidracina (4 g), acetato de sodio (6 g) y agua (30 mL). Se calienta a ebullición en baño de agua durante 30 min. Se separa un sólido amarillo, que se filtra y se lava con agua fría. Se recristaliza de etanol acuoso una pequeña porción (0,2 g) a fin de tomar el P.f., y se entrega el producto recristalizado. El resto de la osazona sin recristalizar se usa para preparar el fenilosotriazol.

## CUESTIONARIO

1. Se desea conocer la estructura de un trisacárido X para lo cual se ensayaron sobre él distintas reacciones que luego se cromatografiaron en papel, contra patrones. Los datos obtenidos y los reveladores utilizados se detallan en forma de tabla:

Siembra	R <sub>g</sub> obtenidos con revelador:	
	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ftalato de anilina
a) glucosa patrón	1	1
b) fructosa patrón	0,9	
c) galactosa patrón	1,2	1,2
d) lactosa patrón	0,6	0,6
e) Hidrólisis de X a 30 min.	1 - 0,1 - 0,4 - 0,5 - 1,2	0,5 - 1,2 y 1
f) Hidrólisis de X a 3 h.	1,2 y 1	1,2 y 1
g) Hidrólisis de X con maltasa	0,4 y 1	1
h) Hidrólisis de X con emulsina	0,5 y 1	0,5 y 1

Además, se sabe que:

- X no reacciona con fenilhidrazina.
- Cuando se trata a X con (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/OH<sup>-</sup> y posteriormente se hidroliza, se obtienen sólo dos compuestos, a saber: 2,4,6-tri-*O*-metil-D-galactosa y una 2,3,4,6-tetra-*O*-metil-D-hexosa.

Suponiendo estructuras piranósicas, conteste los siguientes ítems:

- ¿Qué indica el dato mencionado en i)? Formule la reacción general de una hexosa con 3 moles de fenilhidrazina.
- ¿Qué indica la siembra e)? Asigne las manchas de R<sub>g</sub> indicados y discuta las diferencias obtenidas con ambos reveladores.
- Indique en cada caso si habrá alguna variación en los R<sub>g</sub> de las manchas si la mezcla de hidrólisis e) se cromatografía:
  - en un papel más largo y el mismo tiempo que se cromatografió.
  - en un papel más largo y un tiempo mayor que el que se cromatografió.
  - empleando un solvente distinto de desarrollo que el utilizado para e).
- ¿Qué indica la siembra f)?
- Formule en Haworth al trisacárido X, justificando cuando sea posible, el tipo de enlace glicosídico (α o β).

2. Un alumno de Química Orgánica II siembra dos papeles con testigos de azúcares y con el hidrolizado parcial de un trisacárido del que desea conocer los azúcares que lo forman. Al finalizar advierte que olvidó registrar el orden en que sembró los testigos y la muestra incógnita.

- Solucione el problema sabiendo que el alumno contaba con los testigos de:  
Disacáridos: i) lactosa (reductor); ii) sacarosa (no reductor).  
Hexosas: i) glucosa (reductor); ii) galactosa (reductor); iii) fructosa (no reductor).  
Pentosas: xilosa (reductor).

El resultado de los cromatogramas fue:

Mancha	Rev. AgNO <sub>3</sub> / OH <sup>-</sup>	Rev. ftalato de anilina
1	0,3	pardo
2	1	pardo
3	1,5	rosa
4	0,5	-
5	0,2 - 1 - 1,5 - 0,9	pardo, pardo, rosa, pardo
6	1,1	-
7	0,9	pardo

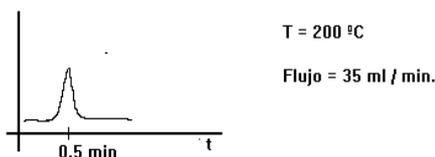
- Postule la o las estructuras posibles para el trisacárido.
- Describa por medio de fórmulas el fundamento del revelador con AgNO<sub>3</sub>.

3. Un trisacárido ( $R_g = 0,1$ ) se somete a hidrólisis parcial y se obtiene por cromatografía en papel los siguientes datos:

$R_g$	$AgNO_3 / OH^-$	Ftalato de anilina
1.3	+	rosado
0.9	+	negativo
0.4	+	positivo
0.3	+	positivo
0.1	+	positivo

La hidrólisis total del trisacárido dio sólo las manchas con  $R_g$  1,3 y 0,9.

- Indique esquemáticamente a qué corresponden cada una de las manchas observadas e interprete los resultados obtenidos con los dos reveladores.
  - Proponga esquemáticamente una estructura para el trisacárido considerando que el azúcar de la derecha lleva el grupo aldehído o cetónico libre.
  - Indique cómo procedería para cuantificar la relación de los monosacáridos.
4. Conteste indicando si es verdadero o falso. Justifique.
- El siguiente cromatograma gas líquido de un solvente A no confirma su pureza.



- Se realizó una hidrólisis de lactosa con  $H_2SO_4$  1N. Se tomaron alícuotas a 30, 60 y 120 min. y se cromatografiaron directamente por CGL. Se obtuvo en todos los casos un sólo pico coincidente con el del solvente por lo que se concluyó que el porcentaje de hidrólisis fue nulo.
- Una muestra lábil en medio ácido está impurificada con NaCl. No se puede separar el NaCl de la misma con resina de intercambio iónico.

## GUIA DE ESTUDIO

### Cromatografía.

- Fundamentos teóricos y técnicas de cromatografía de partición, filtración por geles moleculares y cromatografía de intercambio iónico aplicado a hidratos de carbono.
  - Reveladores universales y específicos.
  - Reacciones.
  - Selectividad.
- Reacciones características de hidratos de carbono.
- Formación de derivados cristalinos.
- Análisis de oligosacáridos por: metilación exhaustiva e hidrólisis.
- Tratamiento con periodato, reducción y posterior hidrólisis.

# PRACTICA N° 11

## CROMATOGRAFÍA DE INTERCAMBIO IÓNICO – AMINOÁCIDOS

### INTRODUCCIÓN

Las proteínas constituyen un grupo de compuestos de gran importancia para los organismos vivos. Estructuralmente son poliamidas cuya hidrólisis produce aminoácidos. Sólo se encuentran alrededor de 20 aminoácidos diferentes como constituyentes de proteínas de origen vegetal y animal. Estos aminoácidos pueden combinarse originando una enorme variedad de proteínas con funciones diferentes y características de su ubicación en cada organismo. Como ejemplo, mencionaremos: músculos, tendones, piel, uñas, plumas, sedas, hemoglobina, enzimas, anticuerpos y hormonas. Su función y propiedades están determinadas no sólo por su estructura primaria, sino también por su estructura espacial (estructura secundaria a cuaternaria).

### OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

Separar por cromatografía de intercambio iónico una mezcla de aminoácidos, verificando las propiedades ácido/base de los mismos. Analizar las fracciones obtenidas por cromatografía de partición.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se armarán grupos de 4 alumnos cada uno y se les dará una de las siguientes mezclas a separar:

Mezcla **A**: Triptófano (9mg/mL) ácido aspártico (9 mg/mL)

Mezcla **B**: Fenilalanina (9 mg/mL) y ácido aspártico (9 mg/mL)

**NOTA: es importante usar agua destilada en todos los pasos del TP.**

#### **Cromatografía de intercambio iónico**

Armar una columna con resina Amberlite CG-45 (aniónica débil, forma HO-) de aproximadamente 3 cm de altura. Lavar con agua destilada Controlar que el pH sea neutro. Sembrar 0,5 mL de una solución acuosa de la mezcla proporcionada por el docente y eluir (muy lentamente) con 2 mL de agua destilada, y repetir la operación 4 veces más (10 mL en total) recogiendo las fracciones en tubos separados. Luego eluir con 10 mL de NH<sub>3</sub> 1M en fracciones de 2 mL.

#### **Cromatografía de partición en celulosa**

Sembrar en una placa de celulosa de 10 x 10 cm la solución original (2 gotas), las fracciones eluidas con agua y con NH<sub>3</sub> (10-11 gotas de cada una) y los testigos suministrados por el docente. En otra placa de 10 x 10 cm sembrar soluciones patrón de los siguientes aminoácidos: Ác. aspártico, triptófano, histidina, leucina, glicina, alanina, fenilalanina, prolina e hidroxiprolina. La concentración de todos los patrones debe ser de 2.5 mg/mL en agua, sembrar 4 gotas de cada uno de ellos salvo prolina e hidroxiprolina de los que es necesario sembrar 7 gotas para una mejor visualización. Dejar secar los puntos de siembra y desarrollar en *n*-butanol- Ac. Acético - agua (9:1:2,5) (la corrida requiere aproximadamente de 2 horas y

media). El revelado se realiza con solución de ninhidrina 2 % en acetona, se deja secar y luego se calienta a 100 °C en estufa.

Si la muestra de aminoácidos incluyera hidratos de carbono, se realizará además una cromatografía en capa delgada de sílica sembrando la muestra y los eluidos acuosos. Se desarrollará en *n*-propanol- NH<sub>3</sub>-agua (7:1:2) como solvente y se revelará por inmersión en una solución etanólica de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 % con posterior calentamiento.

## CUESTIONARIO

- 1) Explique los fundamentos de la cromatografía de intercambio iónico.
- 2) En el TP realizado, explique:
  - a) ¿Para qué se usa la cromatografía de intercambio?
  - b) ¿Qué habría ocurrido si se hubiera utilizado una columna de intercambio catiónico? ¿Cómo hubiera procedido?
  - c) ¿Qué es y para qué se usa la ninhidrina?
- 3) Responda V o F, justificando su respuesta:
  - a) Es posible separar glucosa de lisina por medio de una resina de intercambio iónico fuerte.
  - b) Es posible separar glicina de ácido aspártico por medio de una resina de intercambio catiónico fuerte, si se usa como solvente buffer de pI igual al pI del ácido aspártico.
- 4) Se tienen los siguientes aminoácidos:  
NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH (Glicina, pI = 6,1).  
HSCH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH (Cisteína, pI = 5,0).  
NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH (Lisina, pI = 9,7).  
HOOCCH(NH<sub>2</sub>)COOH (ácido Aspártico, pI = 2,7).

¿Cuáles de ellos serán retenidos por una resina de intercambio catiónico a pH = 6,1? Explique.

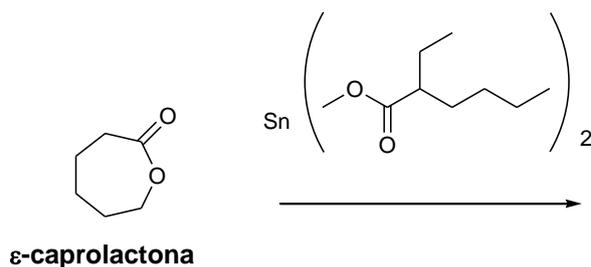
- 5) Una mezcla de glucitol, alanina (pI = 6) y ác. glutámico (pI = 3,2) se somete a una cromatografía en columna de intercambio iónico usando resina de intercambio catiónico fuerte. La muestra se siembra disuelta en buffer pH = 4,5. Se eluyen 5 fracciones de 1 mL con este buffer y luego se eluye con un buffer de pH = 7,0 obteniendo 5 fracciones más. Indique:
  - a) ¿Podría analizar las fracciones eluidas directamente por CGL? Justifique.
  - b) ¿Con qué técnica analizaría directamente las fracciones de la columna? Indique como pone en evidencia la presencia de cada uno de los componentes.
  - c) ¿En qué fracción espera encontrar a cada uno de los componentes de la mezcla inicial? Justifique en función de la carga neta de las especies al pH de elusión, en cada caso.

## PRÁCTICA N° 12 POLÍMEROS SINTÉTICOS

### A. POLIMERIZACIÓN DE LA $\epsilon$ -CAPROLACTONA

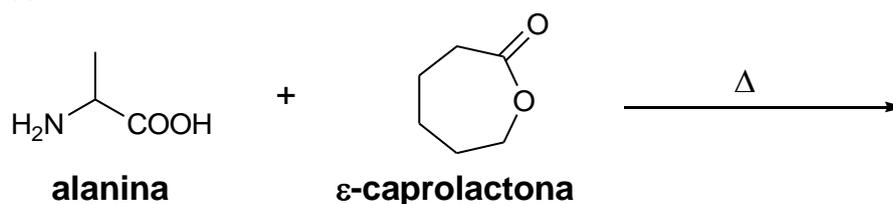
#### INTRODUCCIÓN

La policaprolactona (PCL) es un poliéster biodegradable de bajo punto de fusión ( $\sim 60$  °C), típicamente preparado por polimerización de apertura de anillo (PAA) de la  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL) utilizando un catalizador tal como el 2-etilhexanoato de estaño (II) (octanoato de estaño). EL PCL es totalmente biodegradable. Además, su bajo punto de fusión hace que el PCL sea un componente útil para un material biodegradable compuesto. Por ejemplo, mezclado con almidón, es utilizado para la elaboración de bolsas biodegradables económicas de basura.



El PCL es degradado por la hidrólisis de sus uniones éster bajo condiciones fisiológicas y, en consecuencia, ha recibido una gran atención para su uso como biomaterial para implantes. El PCL ha sido aprobado en algunos países para su uso en el cuerpo humano, y potencialmente puede ser usado en provisión de drogas, suturas, barreras de adhesión y puentes para reparación de tejidos. Hasta ahora, varias drogas han sido encapsuladas dentro de cuerpos de PCL para una liberación controlada y dirigida de las mismas.

Recientemente, se ha reportado que la PAA de la  $\epsilon$ -CL puede lograrse por calentamiento en presencia de aminoácidos naturales. En consecuencia, la biocompatibilidad y la seguridad in vivo del PCL obtenido de esta manera podrían ser satisfactorios para propósitos médicos y farmacéuticos.



En este experimento, se llevarán a cabo cuatro reacciones de PAA a intervalos diferentes de tiempos, con el objeto de preparar muestras de polímeros de diferentes pesos moleculares. Debido a que el grado de polimerización (GP) de estas muestras es relativamente bajo, y que cada molécula de polímero contiene un grupo terminal distinguible por espectroscopía de RMN- $^1\text{H}$ , el peso molecular promedio de los polímeros puede ser determinado por integración relativa de una señal propia del polímero con respecto a la señal del mismo grupo presente en el residuo terminal.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL

## **Polimerización por apertura de anillo**

1. En cada uno de cuatro tubos gordos, mezclar 0,13 g de L-alanina (1,5 mmol) y 5,13 g  $\epsilon$ -caprolactona (45 mmol). Purgar con  $N_2$  y adaptar un septum. Agitar la mezcla a 160 °C en un baño de aceite. Conectar los tubos a una línea de nitrógeno para liberar cualquier presión que pudiera desarrollarse durante el calentamiento. Pueden usarse globos cargados con  $N_2$ .
2. Después de 3, 6, 12, y 24 h, retirar uno de los tubos del baño y enfriarlo a temperatura ambiente. Disolver la mezcla en 5 mL de THF y precipitar el polímero volcando la solución sobre 80 mL de mezcla metanol/ $H_2O$  (v/v=4/1). NOTA: los tiempos de reacción pueden variarse, pero se recomienda que la última muestra proceda entre 24 y 30 horas.
3. Filtrar el polímero precipitado y secar en estufa de vacío por varias horas. Pesar el polímero seco.
4. Analizar cada uno de los polímeros obtenidos por espectroscopía de RMN- $^1H$  y  $^{13}C$  disolviendo unos 15-20 mg en  $CDCl_3$ . Analizar las señales que se observan. Estimar el PM de cada uno de los polímeros obtenidos. Escribir la estructura del polímero indicando el número de unidades repetitivas que presentan.

## **B. SÍNTESIS DE ACETATO DE CELULOSA**

### **INTRODUCCIÓN**

Una enorme proporción de los materiales que utilizamos cotidianamente pertenecen a la familia de los “plásticos”.

Dentro de la química de los polímeros orgánicos, la rama textil es una de las más importantes. Se sintetizará acetato de celulosa a partir de algodón.

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### **Obtención de acetato de celulosa**

Colocar 0,5 g de algodón en un Erlenmeyer, agregarle 6 mL de anhídrido acético, 20 mL de ácido glacial y 2 gotas de  $H_2SO_4$  (c). Tapanlo y dejar dos días en oscuridad. Sacar con jeringa y volcar en forma de chorro fino sobre 500 mL de agua donde precipita el acetato. Separarlo por filtración y secarlo bien entre papel de filtro. Disolver el precipitado en cloruro de metileno y dejar evaporar la solución expandida en forma de película sobre un vidrio reloj.

## CUESTIONARIO

Analiza la siguiente técnica experimental, escribe las reacciones involucradas. Discute los factores de los cuales depende el PM del polímero que se obtiene.

### **Obtención de Nylon 6 – Polimerización de caprolactama.**

En un tubo de polimerización se cargan 5 g de caprolactama. Se agrega 0,1 mL de agua destilada y se cierra el tubo a la llama, purgando previamente con nitrógeno. Se deja reaccionar 6 horas a 250 °C. Finalizado esto se deja enfriar a temperatura ambiente, se rompe el tubo y se saca el polímero en bloque. Se coloca una parte del prepolímero formado en un tubo de ensayos. Se calienta a la llama durante unos minutos. En caliente se introduce una varilla de vidrio y se verifica la formación de fibra de nylon por enrollado sobre dicha varilla.

## BIBLIOGRAFÍA

1. C: E: Carraher, *J. Chem. Ed.* **1978**, 52, 51.
2. J. E. Malmin, *J. Chem. Ed.* **1980**, 57, 742.
3. Enciclopedia of Chemical Technology, Kirk y Ottmer. Editorial Board, 2º Edición, 1967.

## GUÍA DE ESTUDIO

### **Obtención de Nylon 6 – Polimerización de caprolactama.**

1. Reacción.
2. Mecanismo.
3. Condiciones óptimas de polimerización.
4. Otros tipos de Nylon. Mecanismo.
5. Otros polímeros de condensación.
6. Polímeros de adición.