

En la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, el día 4 de agosto de 2025 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° 882/25).

Los postulantes deberán exponer aspectos teóricos y prácticos de UNO de los siguientes temas (durante 10 minutos, más 5 minutos adicionales de preguntas):

- TP N° 3 Química Orgánica II: REDUCCIÓN DE BENZOÍNA. DETERMINACIÓN DE LA ESTEREOQUÍMICA DEL 1,2-DIFENIL-1,2-ETANODIOL
- TP N° 6 Química Orgánica II: REACCIÓN DE WITTIG. SÍNTESIS DE ÁCIDO 4-VINILBENZOICO
- TP N° 8 Química Orgánica II: REACTIVIDAD DE AMINAS

CRONOGRAMA DE EXPOSICIÓN ESTIMATIVO - (PRESENTARSE 30 MIN. ANTES)

DATOS POSTULANTE			
Orden	Apellido y Nombres	Documento	
LUNES 11 DE AGOSTO			LUNES 11 DE AGOSTO
1	DUPUY, Mateo	45073184	9:00
2	ALONSO, Homero	43920940	9:15
3	ALONSO, Joaquín	44668701	9:30
4	ALTUBE DE NOIA, Juan Cruz	42648723	9:45
5	ANDRADA, Alejo	41391817	10:15
6	ARTEMAN, Juan	43736447	10:30
7	BALLESTEROS, Melanie Sol	42087614	10:45
8	BELLOTTO, Conrado	44749392	11:00
9	BERNHARDT, Marianne Jazmín	42102261	11:30
10	CABELLO, Shaiel Agustina	43034740	11:45
11	CALGARO, Nicolás Francisco	42102335	12:00
12	CARABAJAL, Edgardo Stephano	42495615	12:15
13	CARABELLI, Camila	46208899	13:30
14	CARRIZO, Franco	44482699	13:45
15	CHAHIN, Pilar Emilia	43459850	14:00
16	DANERI, Juan Pablo	44728050	14:15
17	DAYAN, Ilan Jaime	45584339	14:45
18	DI MASSO, Candida Maria	43994322	15:00
19	FOLS, Julián Andrés	44795614	15:15
20	GOMEZ GIMENEZ, Morena	43442088	15:30
MARTES 12 DE AGOSTO			MARTES 12 DE AGOSTO
21	GONZALEZ ZOIA, Fermin	46024521	9:00
22	ITURRIAGA, Celina	44895166	9:15
23	KALNAY, Mateo	94045143	9:30
24	KRAUSSE, Nicolás	43994091	9:45
25	LABORDE, Iara	42113297	10:15
26	LEVIN MARINO, Juan Pablo	41758069	10:30
27	LEVY BANEGAS, Milagros Emilia	43408973	10:45
28	LORIDO, Lautaro	44417314	11:00
29	LUTZ HERRERO, Jennifer Daniela	44627219	11:30
30	MAIOLO, Valentin Ignacio	43734588	11:45
31	MANDELBAUM, Matias Uriel	44895914	12:00
32	MARCOVECCHIO DUMON, Martina	43570673	12:15
33	MARGENAT, Joaquin	44449346	13:30
34	MASSIMINI KESTERNICH, Ernesto Facundo	43034714	13:45
35	MEDINA, Ignacio	43627816	14:00
36	MIRAMONTES, Sofia Nicole	43001332	14:15

37	ORDOÑEZ TERRAZAS, Débora Fabiana	42409488	14:45
38	ORTELLADO, Facundo Guillermo	43314440	15:00
39	PEGENAUTE, Malena	43084726	15:15
40	PFANDER, Carolina Ana	43630930	15:30
MIÉRCOLES 13 DE AGOSTO			MIÉRCOLES 13 DE AGOSTO
41	RACCUJA, Patricia	45747962	9:00
42	RAMÍREZ FAELLA, Nicolas Agustín	48011474	9:15
43	RAPISARDI, Valentino Andres	44158605	9:30
44	REQUENA CONDE, Antonio Enrique	95889149	9:45
45	RODRIGUEZ DONGHI, Lautaro Osvaldo	44599570	10:15
46	RUIZ PEZZI, Florencia	43573538	10:30
47	SALGADO VERA, CAMILA PAULINA	95316446	10:45
48	SARABIA, Fiorella Noelí	43506772	11:00
49	SUÁREZ DE KERAVENTANT, Maria Julia	44351754	11:30
50	TORRENDELL, Agustina	42998089	11:45
51	TUGNARELLI, Valentina	42730805	12:00
52	VARELA GAMARNIK, Sol	43036955	12:15
53	VELLA, Camila	42321074	13:30
54	VILLANUEVA BISCIA, Ulises	44594716	13:45
55	VOLONTÉ, Malena	45239504	14:00

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
https://exactas-uba.zoom.us/my/qo.aula02 ID reunión qo.aula02 Password: exactas20	https://exactas-uba.zoom.us/my/qo.aula02 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 6/8/24**) vía e-mail: concursos.si@go.fcen.uba.ar con el comprobante que lo certifique.
- En caso de NO PRESENTARSE a la prueba de oposición deberá informar **antes del 6/8/24**, vía e-mail a concursos.si@go.fcen.uba.ar su renuncia.



DRA. ADRIANA A. KOLENDER
JURADO TITULAR



DRA. VALERIA P. CAREAGA
JURADO TITULAR



DR. PABLO D. MORRONE
JURADO TITULAR

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- ^1H del acetónido permite determinar la estereoquímica relativa de los dos carbonos asimétricos en el producto final.

DESARROLLO EXPERIMENTAL^{1,2}

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.

Compare y analice diferencias entre los espectros de IR de la benzoína vs el espectro de IR de la 1,2-difenil-1,2-etanodiol.

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 Na_2SO_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- ^1H del acetónido.

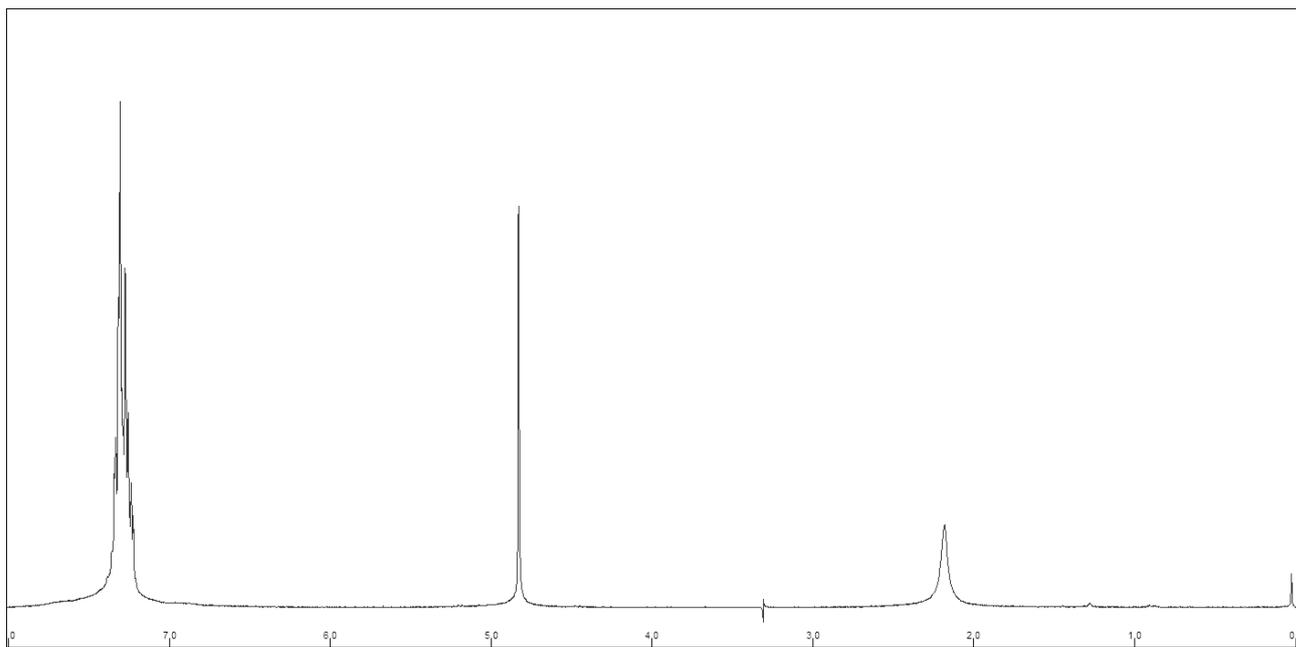
Datos adicionales

- *Meso (R,S)*-1,2-difenil-1,2-etanodiol (diol *eritro*), P.f. (136-137) °C.
- (+/-)-(*SS,RR*)-1,2-difenil-1,2-etanodiol (diol *treo*, mezcla racémica), P.f. (148-150) °C.
- *Meso (R,S)*-4,5-difenil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (acetónido *eritro*), P.f. (61-63) °C.
- (+/-)-(*SS,RR*)- 4,5-difenil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (acetónido *treo*, mezcla racémica) P.f. (44-46) °C

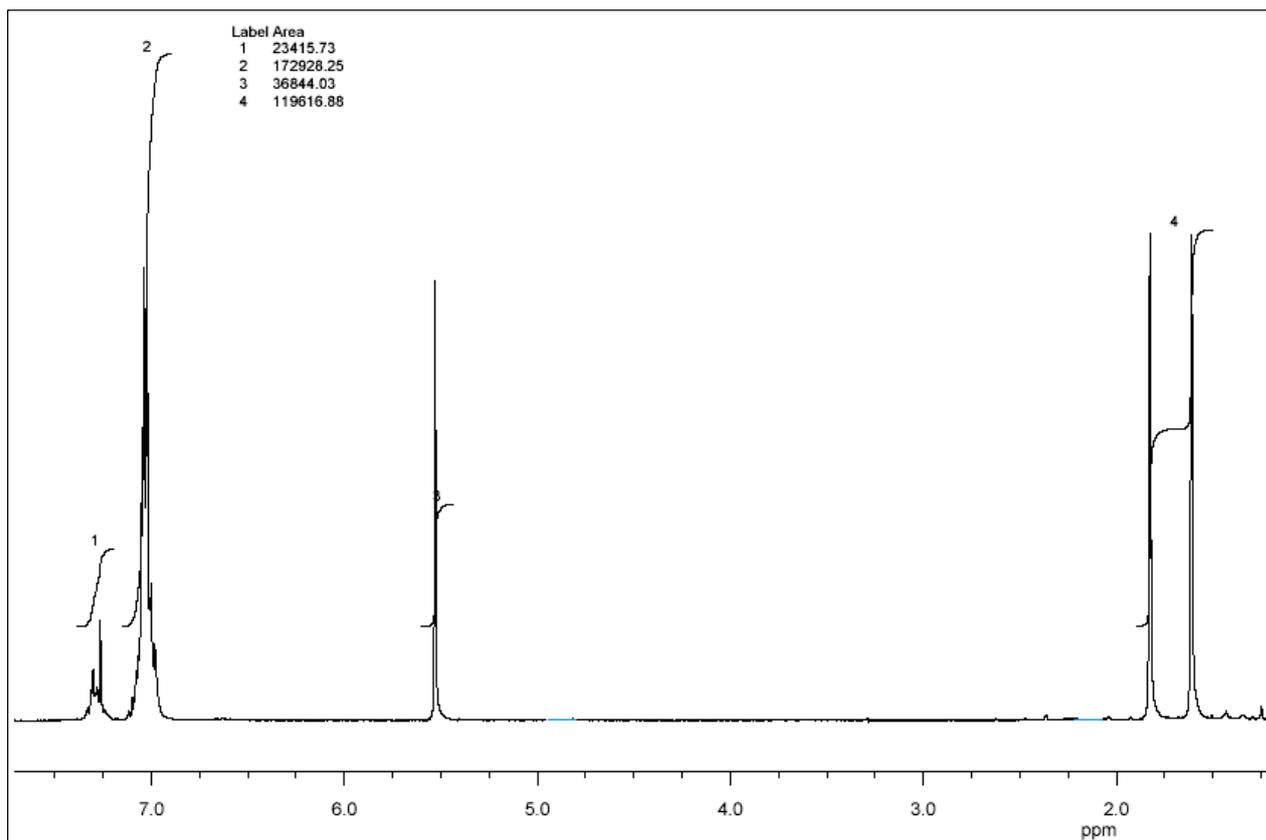
CUESTIONARIO

- 1- Durante el agregado de NaBH₄ se produce desprendimiento de gases, justifique.
- 2- Dibuje una estructura tridimensional de la hidrobenczoína. Indique cuántos estereoisómeros existen de esta estructura.
- 3- Explique la razón de la diastereoselectividad observada en la reducción de la benzoína. 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-¹H del acetónido se basa para determinar la estructura de la hidrobenczoína sintetizada?

Espectro de RMN-¹H-de la hidroxibenzoína sintetizada (CDCl₃)



Espectro de ^1H -RMN 200 MHz (CDCl_3) del acetónido sintetizado



BIBLIOGRAFÍA

1. Rowland, A. T., *J. Chem. Ed.* **60**, **1983**, 1084-1085.
2. Saba, S., Cagino, K., Bennett, C., *J. Chem. Ed.* **92**(3), **2015**, 543-547.
3. 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 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$ y destilar, $\text{CrO}_3 / \text{piridina}$, MnO_2 para alcoholes alílicos y bencílicos, CrO_3 acuoso en acetona).
- Oxidación de metil bencenos.

Obtención de cetonas por:

- Oxidación de alcoholes secundarios ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$, 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° 6 REACCIÓN DE WITTIG

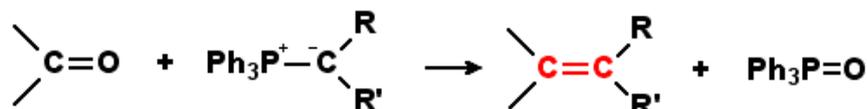
SÍNTESIS DE ÁCIDO 4-VINIL BENZOICO

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 Wittig¹ 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.

¹ 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.

2. Síntesis del ácido 4-vinilbenzoico

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 mezcla EtOH-H₂O (30:70) 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-¹H.

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

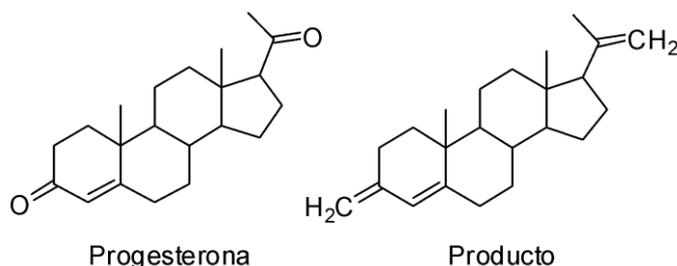
En un balón de 50 mL equipado con una barra magnética agitadora, se pesan 0,25 g de benzaldehído y se agregan 10 mL de diclorometano. Se tapa el balón con un septum y se coloca el sistema en baño de hielo con agitación durante 10 min. A continuación, se agrega lentamente 1,00 g de carboetoximetilidientrifenilfosforano 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-¹H.

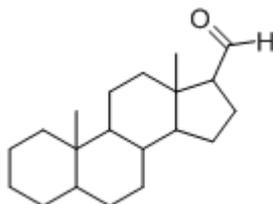
- Escriba los mecanismos de las reacciones realizadas.
- ¿Por qué un grupo atractor de electrones es estabilizante? De ejemplos de los distintos tipos de grupos.
- ¿Qué tipo de isomería hubiese esperado si en lugar de un iluro estabilizado utilizase uno no estabilizado?
- ¿Qué diferencias habría si la 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-¹H en la síntesis de (*E*)-cinamato de etilo?

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

11,6 mL de yoduro de metilo destilado se trataron con 48,8 g de Ph_3P . 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 yoduro de trifeníl-metil fosfonio (2 g) en THF anhidro (30 mL), bajo atmósfera de N_2 , 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_2Cl_2 varias veces. Las fases orgánicas se reunieron, secaron sobre MgSO_4 y se evaporó el solvente. El producto (84 mg) se purificó por c.c.d. preparativa con hexano.

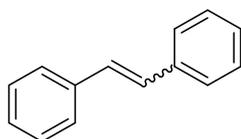


- Analice la importancia sintética de la reacción de Wittig. Proponga un camino alternativo.
- Discuta la estereoespecificidad lograda en las reacciones de Wittig.
- Mecanismo de la reacción general.
- Distinguir entre dos tipos de fosforanos. ¿Cómo los obtiene?
- ¿Debe utilizar solventes anhidros? Discuta 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*, 2nd Ed.; D. C. Heath & Company: Lexington, MA, 1989; pp 474–480.
- Broos, R.; Tavernier, D.; Anteunis, M. *J. Chem. Educ.* **1978**, 55, 813.

- 6 Gillois, J.; Guillerm, G.; Savignac, M.; Stephan, E.; Vo-Quang, L. *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 161–162.
7. Lampman, G. M.; Koops, R. W.; Olden, C. C. *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 267-268.
8. Warner, J. C.; Anastas, P. T.; Anselme J.-P. *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 346.
9. Silversmith, E. F. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 645.
10. Pike, R. M.; Mayo, D. W.; Butcher, S. S.; Butcher, D. J.; Hinkle, R. J. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 917–918.
11. Breuer, S. W. *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, A58–A60.
12. Breton, G. W. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 114–115.
13. Jaworek, C.; Iacobucci, S. *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 111.

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.

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 H_2SO_4 (c). 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. Agregar a la solución fría, con agitación, 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 recrystalizarlo de etanol. Se obtiene un sólido de punto de fusión 171 °C. Interprete los resultados, formule las reacciones.

Determinar el P.f. del producto recrystalizado, 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_2SO_4 (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).

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 1M. 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 recrystalizarlo de agua. Se obtiene un sólido de punto de fusión 162 °C.

Determinar el punto de fusión del producto recrystalizado, 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 agregan 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 nitrito de sodio (NaNO₂) 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 nitrito 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 nitrito 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. 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. Empleando una ampolla de decantación o pipeta con el extremo sumergido en el líquido se agrega 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 pH<2 y la temperatura menor que 5 °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 β-naftol: En un Erlenmeyer de 125 mL con agitación manual se prepara una solución con 2,5 mL de agua a 60 °C, 0,2 g de NaOH y 0,65 g de β-naftol. Se agita hasta disolución, se diluye con agua y hielo a 30 mL y se lleva a 15°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 β-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 °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.

3. Teñido por desarrollo

Sumergir un trozo de algodón (algodón en rama, trozo de tela) en la solución del copulante (β -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.

BIBLIOGRAFÍA

A. Vogel, "Practical Organic Chemistry", Longman, 3º 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.

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).

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.

- 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?

- i) ¿Por qué la temperatura de calentamiento en la etapa de formación del fenol no debe sobrepasar los 50 °C?
- j) ¿Qué condiciones de pH deben mantenerse durante el calentamiento? ¿Por qué?
- k) ¿Cuál es la razón por la que se debe trabajar en campana?
- l) ¿Cómo se tratan las quemaduras con fenol?
- m) ¿En qué rango de pH se debe realizar la primera destilación?
- n) ¿A qué se debe la turbidez que se produce al agregar agua de bromo al destilado?
- o) ¿Para qué se agrega cloruro de sodio al destilado?
- p) ¿Es factible reemplazar éter por cloruro de metileno?
- q) ¿Por qué no se puede realizar el secado de la solución de fenol con cloruro de calcio anhidro?
- r) ¿Utilizaría hidróxido de sodio como desecante en este caso?
- s) En base al Punto de ebullición del fenol, analice si es recomendable realizar la última destilación de la preparación de fenol sin pasar por agua el refrigerante.

2. Síntesis de pigmentos

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 2a).

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.

Copulación de diazo de anilina con β-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 (NaNO₂) en 1,1 mL de agua, a lo largo de un período de 15-20 min. Se deja diazotando 30 min. controlando el pH (pH<2,0) con papel pH y nitrito positivo (papel de yoduro de potasio/almidón), a una temperatura menor que 2 °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 β-naftol: En un Erlenmeyer de 50 mL con agitación manual se prepara una solución con 5 mL de agua a 80 °C, 0,35 g de hidróxido de sodio y 0,98 g de β-naftol. Se agita hasta disolución, se diluye con agua y hielo a 10 mL y 20 °C de temperatura.

Copulación: Se agrega gota a gota la sal de diazonio de anilina sobre la suspensión de β-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 °C.

- a) Escribe las reacciones involucradas en cada una de las técnicas descriptas, con su mecanismo.
- b) ¿Qué diferencia existe entre un pigmento y un colorante?
- c) Analiza las condiciones de reacción para la diazotación y la copulación.

- d) Analiza la estabilidad de las sales de diazonio aromáticas.
- e) Discuta el efecto del pH en la copulación de las sales de diazonio con aminas y fenoles.
- f) Analiza el efecto de los diferentes grupos cromóforos y auxocromos presentes en colorantes azoicos.
- g) ¿Cómo imparte un colorante color a la tela?

3. 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 y agregar una solución de 0,74 g de nitrito de sodio en 2 mL de agua empleando una ampolla de decantación o pipeta con el extremo sumergido en el líquido. Verter lentamente la solución resultante en un vaso de 150 mL conteniendo 2,1 mL de HCl (c) y 12 g de hielo machacado.¹ 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.

¹Procedimiento 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.

- a) Describa las reacciones involucradas en cada una de las etapas de reacción.
- b) ¿Para qué se disuelve ácido sulfanílico en solución de carbonato de sodio? ¿Podría utilizar hidróxido de sodio?
- c) ¿Por qué agrega nitrito de sodio a la solución, y luego el ácido?
- d) ¿Por qué debe mantenerse ácida la solución?
- e) ¿Por qué debe mantenerse bien frío el sistema?
- f) ¿Por qué debe sumergir el tubo de la ampolla de decantación por debajo del nivel de la solución?
- g) ¿En qué consiste el test de ácido nitroso? ¿Para qué lo utiliza?
- h) ¿Por qué disuelve dimetilanilina en ácido acético glacial?
- i) ¿Por qué precipita naranja de metilo en solución alcalina?
- j) ¿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?

- k) Describa las condiciones en que realizaría la reacción de la sal de diazonio obtenida con β -naftol. Justifique su respuesta.
- l) Formule las ecuaciones que describen la formación de un colorante azoico a partir de anilina y *m*-fenilendiamina. ¿Cuál es el nombre del colorante?

4. Síntesis de *p*-clorotolueno

En un matraz de fondo redondo de 1,5 ó 2 litros, preparar cloruro cuproso a partir de 105 g de sulfato de cobre cristalizado. Lavar el precipitado una vez por decantación o filtrarlo con bomba y lavarlo con agua que contenga un poco de ácido sulfuroso; disolverlo en 170 mL de ácido clorhídrico concentrado. Tapar el matraz sin apretar (para evitar la oxidación) y enfriarlo en una mezcla de hielo y sal mientras se lleva a cabo la diazotación.

Disuelva 30 g de *p*-toluidina en 85 mL de ácido clorhídrico concentrado y 85 mL de agua contenidos en un matraz cónico o vaso de precipitados de 750 mL. Enfriar la mezcla a 0° en un baño de hielo y sal con agitación vigorosa o agitación y la adición de un poco de hielo picado. La sal, clorhidrato de *p*-toluidina, se separará como un precipitado cristalino finamente dividido. Añadir durante 10-15 minutos una solución de 24 g de nitrito de sodio en 50 mL de agua (1); agitar o remover bien la solución durante la diazotación y mantener la mezcla a temperatura de 0-5 °C añadiendo un poco de hielo picado de vez en cuando. El clorhidrato se disolverá a medida que se forme la sal de diazonio, muy soluble; cuando se haya introducido toda la solución de nitrito, la solución debe contener una traza de ácido nitroso libre. Realizar la prueba con papel de almidón y yoduro de potasio.

Verter lentamente y agitando la solución fría de cloruro de diazonio en la solución fría de cloruro cuproso (2). La mezcla se vuelve muy espesa debido a la separación de un producto de adición entre la sal de diazonio y el cloruro cuproso ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{Cl}^-$, CuCl). Dejar que la mezcla alcance la temperatura ambiente sin calentamiento externo y agitar de vez en cuando (3). Cuando la temperatura alcanza unos 15°, el complejo de adición sólido comienza a descomponerse con la liberación de nitrógeno y la formación de una capa oleosa de *p*-clorotolueno. Calentar la mezcla en un baño de agua a unos 60° para completar la descomposición de la sal doble; agitar de vez en cuando. Cuando cese el desprendimiento de nitrógeno, destilar al vapor la mezcla hasta que no queden más gotas oleosas en el destilado. Transferir el destilado a un embudo de decantación y eliminar la capa de *p*-clorotolueno. Lavar sucesivamente con 30 ml de solución de hidróxido de sodio al 10 % (para eliminar cualquier *p*-cresol que pueda estar presente), agua, un volumen igual de ácido sulfúrico concentrado (para eliminar un rastro de compuesto azo que normalmente colorea el producto crudo y no se puede eliminar por destilación) y agua (para eliminar el ácido). Secar con 3-4 g de cloruro de calcio anhidro o sulfato de magnesio anhidro, decantar o filtrar a través de un pequeño papel de filtro acanalado en un pequeño matraz de destilación y destilar sobre una gasa centrada en amianto o en un baño de aire. Recoger el *p*-clorotolueno a 158-162 °C (un líquido incoloro; p.f. 6-7 °C); el rendimiento es de 33 g.

Notas:

(1) La solución de nitrito de sodio se agrega convenientemente desde un embudo de goteo; se recomienda, particularmente para preparaciones a gran escala, que la punta del vástago del embudo se sumerja bien por debajo de la superficie del líquido.

(2) La solución de sal de diazonio se descompone al reposar y, por lo tanto, debe mezclarse con la solución de cloruro cuproso sin demora. La agitación mecánica es una ventaja.

(3) Para preparaciones a gran escala, la agitación mecánica es esencial y debe continuarse durante 2 a 3 horas después de que la solución haya alcanzado la temperatura ambiente.

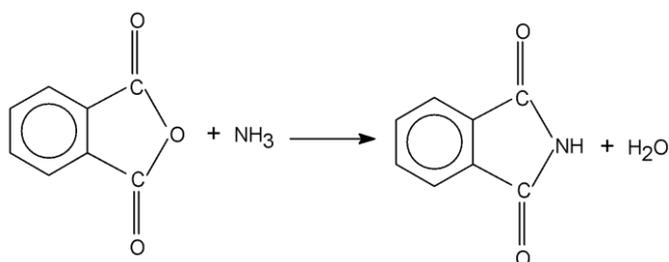
- a) Formule la reacción.
- b) Proponga un camino de síntesis alternativo. Discuta ventajas y desventajas.
- c) ¿Cómo llegaría al *p*-clorotolueno a partir de: benceno, tolueno?
- d) ¿Cómo prepararía el CuCl ? ¿Qué cuidados debe tener para guardarlo?
- e) ¿Por qué disuelve la toluidina en HCl (c) para 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_2 ?
- 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?

5. Síntesis de ftalimida

Método 1: Se colocan 100 g de anhídrido ftálico y 105 mL de solución de amoníaco concentrado (densidad 0.88 g/mL) 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.

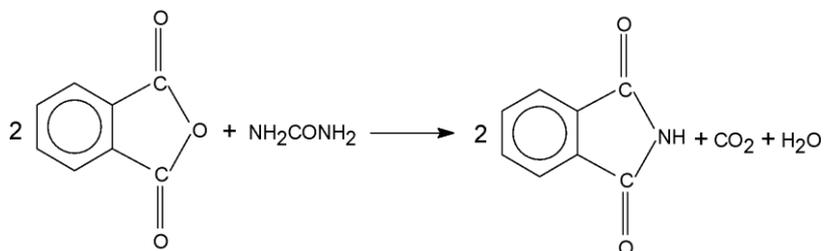
La ftalimida (95 g) está prácticamente pura y funde a 233-234 °C. Se puede recrystalizar de alcohol, sin embargo, la solubilidad es muy baja (alrededor de 5 %).



- a) ¿Por qué utiliza refrigerante de aire?
- b) ¿Se evapora amoníaco durante el calentamiento? ¿Qué precauciones tomaría?
- c) ¿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 “trepas” 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.



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

6. 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. Recristalizar 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? Proponga un 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?

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

Adición de aminas primarias para producir iminas. Síntesis de aminas secundarias mediante reducción de iminas con borohidruro de sodio. Cinamaldehído y *m*-nitroanilina.

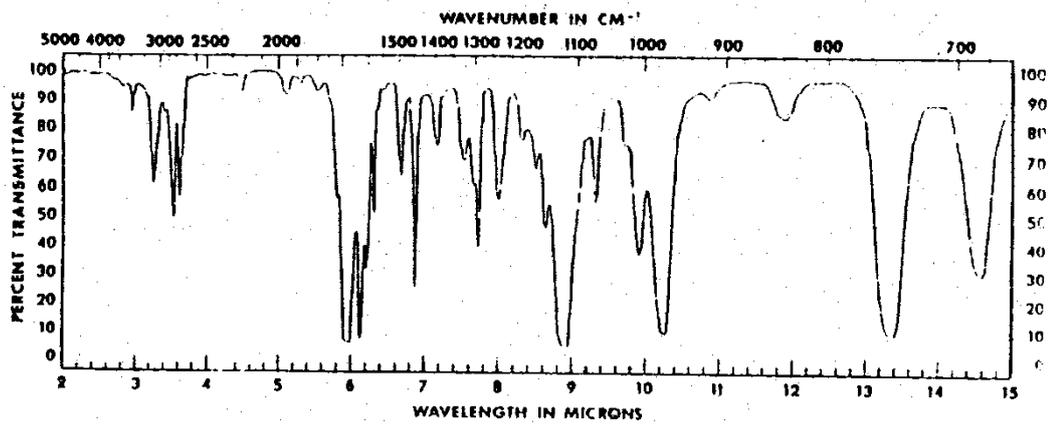
En un matraz de fondo redondo de 100 mL, coloque 0,022 moles de cinamaldehído, 0,020 moles de *m*-nitroanilina, 25 mL de benceno y varias piedras de ebullición. Prepare un aparato para una destilación simple, utilizando una probeta graduada como receptor, y caliente la mezcla de reacción en un cono de vapor o en un baño de agua hirviendo. (Si se utiliza un mechero para calentar un baño de agua, tome las precauciones adecuadas contra la inflamabilidad del benceno). Destile hasta que se haya eliminado casi todo el benceno; se deben obtener 22-24 mL de destilado en aproximadamente 25-30 min.

Durante la destilación, prepare una solución de 0,02 moles de borohidruro de sodio en 15 mL de metanol. Cuando se haya completado la destilación, retire el matraz del cono de vapor y vierta aproximadamente 0,5 mL del líquido residual o, preferiblemente, inserte una micropipeta y tome una muestra de 0,5 mL del líquido. Agregue 3-4 mL de metanol a esta muestra en un tubo de ensayo, agite para disolverlo y luego coloque el tubo de ensayo en hielo. (Vaya a las instrucciones del siguiente párrafo mientras se enfría la solución). Reúna los cristales que se separen, séquelos y determine sus puntos de fusión. El punto de fusión informado de la imina, *N*-cinamilideno-*m*-nitroanilina, es de 92-93 °C. La imina se puede purificar por recristalización en metanol.

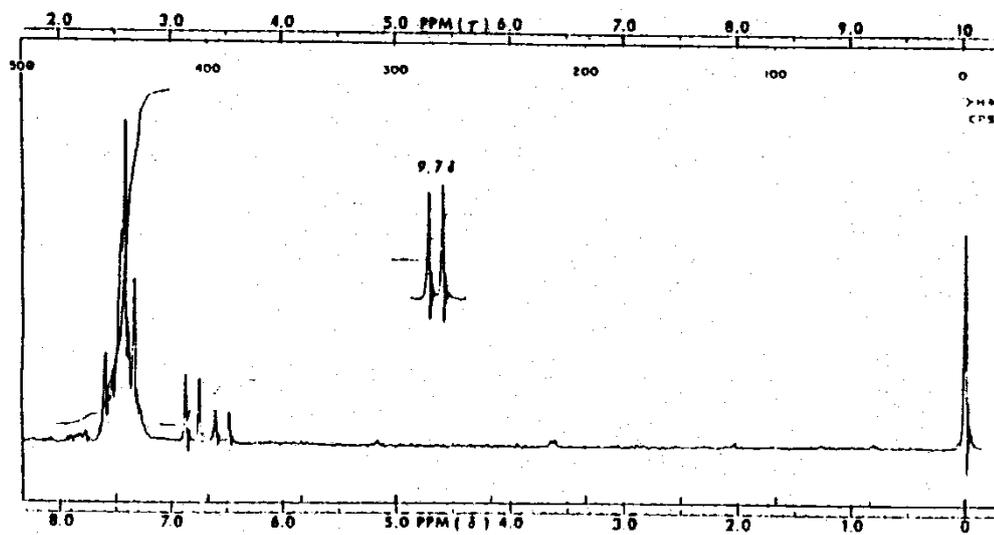
Al resto del residuo de la destilación (imina cruda) se le agregan 20 mL de metanol. Se conecta un tubo de conexión Claisen equipado con un condensador de reflujo enfriado por agua y un embudo de adición. Se vierte la solución metanólica de borohidruro de sodio en el embudo de adición (con la tapa cerrada) y luego se agrega esta solución a la solución de imina gota a gota, o en varias porciones, a una velocidad tal que la adición se complete en cinco minutos. Se hace girar la mezcla de reacción mientras se realiza la adición. Una vez que se ha agregado toda la solución de borohidruro, se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 15 minutos. Enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y verterla en 50 mL de agua. Revolver la mezcla y dejarla reposar con agitación ocasional durante 10-15 minutos. Recoger los cristales anaranjados mediante filtración por succión y lavarlos con agua. Pesar el producto seco y calcular el rendimiento. Determinar el punto de fusión del producto, *N*-cinamil-*m*-nitroanilina. Puede recristalizarse para etanol al 95%; el punto de fusión de la amina secundaria pura es 106-107 °C.

- Formule las reacciones.
- Escriba los mecanismos de las reacciones involucradas.
- ¿Por qué no se especifica la utilización de benceno anhidro? ¿Podría utilizar otro solvente?
- ¿Qué aspecto tendrían las primeras gotas de la destilación (cuando elimina el benceno)? ¿Cuántas fases tendrá en dicho destilado?
- Dibuje los equipos utilizados.
- ¿Por qué no debe preparar la solución metanólica de borohidruro de sodio con mucha anticipación? Calcule la proporción molar de NaBH₄ / imina utilizada. Justifique.

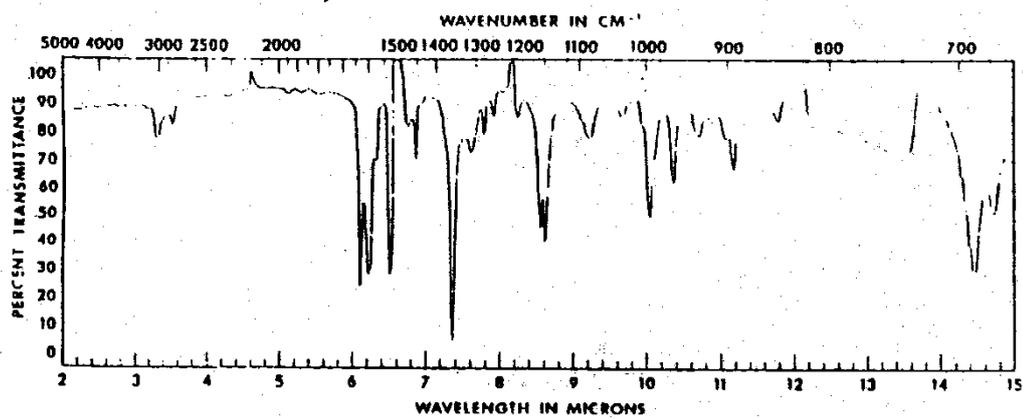
- g. ¿Por qué no agrega el NaBH_4 de una sola vez?
- h. ¿Qué reacciones ocurren cuando vuelca sobre agua? ¿Qué observa?
- i. El etanol 95 % es un buen solvente de recristalización de la amina secundaria, pero no de la imina. Justifique.
- j. Sobre los siguientes espectros analice los items 1) a 5).
 - 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 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.



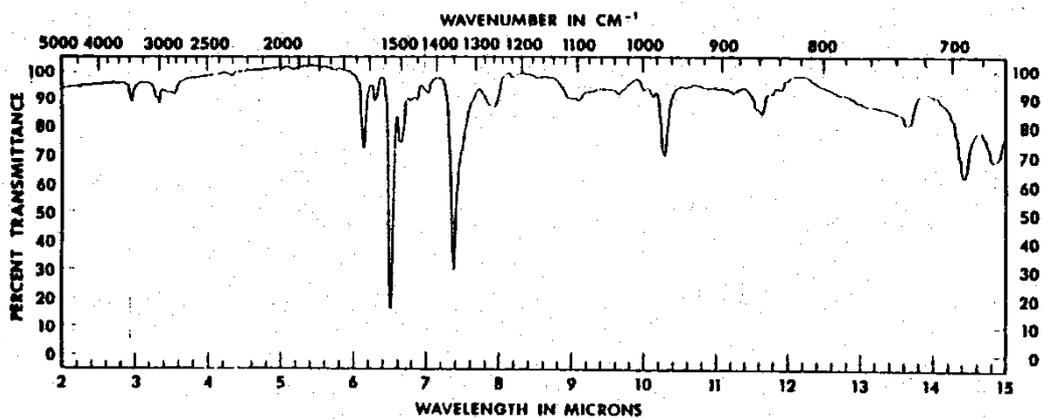
1 IR spectrum of cinnamaldehyde.



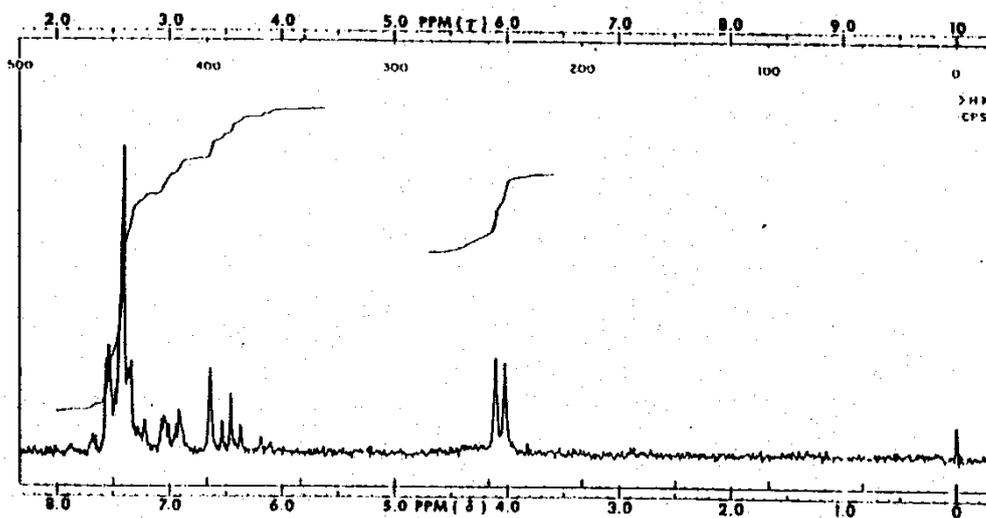
2 NMR spectrum of cinnamaldehyde.



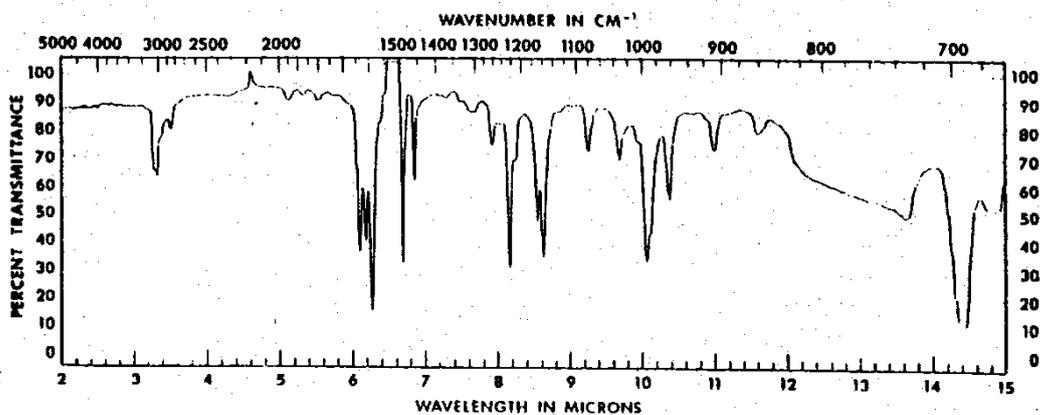
3 IR spectrum of N-cinnamylidene-*m*-nitroaniline (in CCl₄ solution)



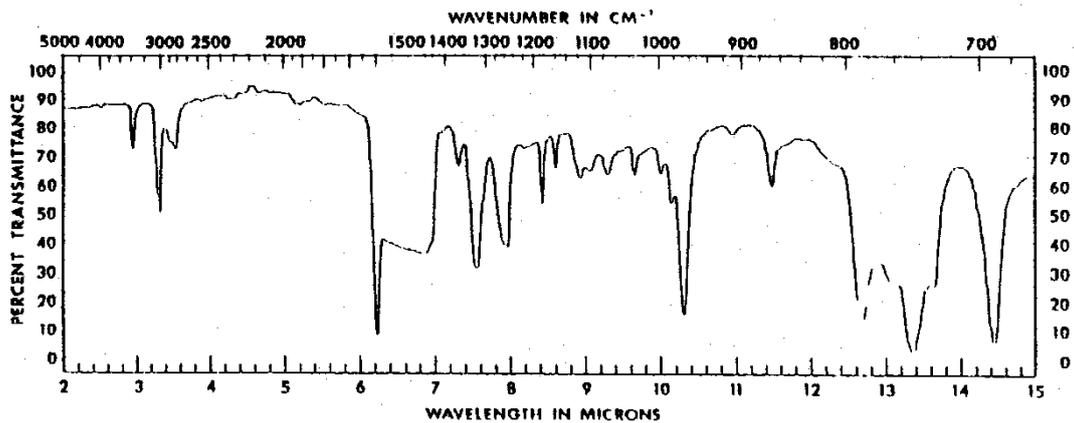
4 IR spectrum of N-cinnamyl-*m*-nitroaniline (in CCl₄ solution).



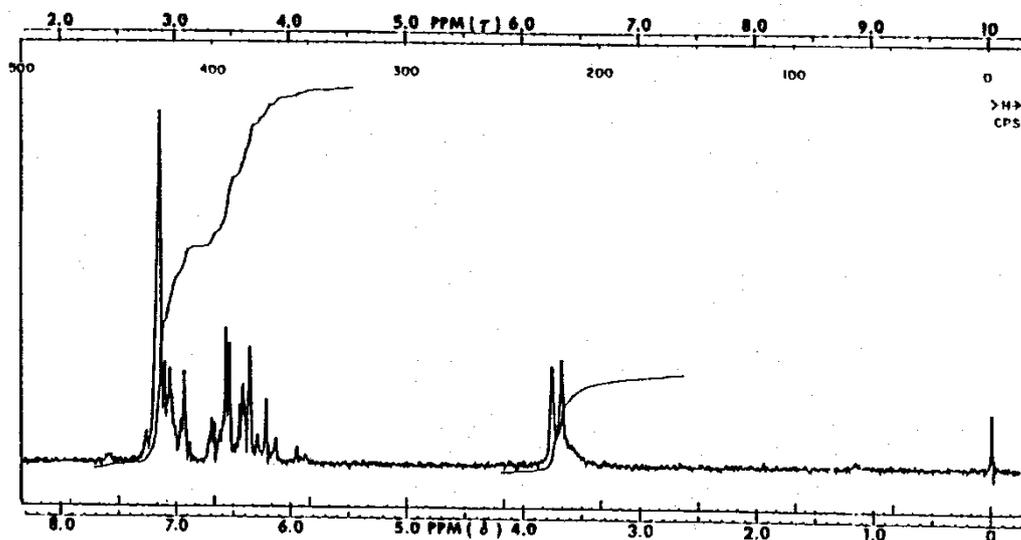
5 NMR spectrum of N-cinnamyl-*m*-nitroaniline.



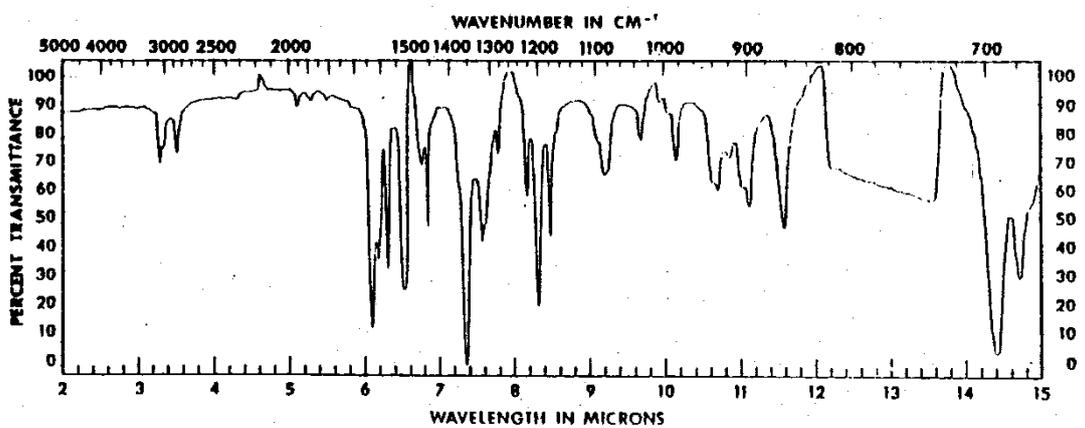
6 IR spectrum of N-cinnamylideneaniline (in CCl₄ solution).



7 IR spectrum of N-cinnamylaniline (in CS₂ solution).



8 NMR spectrum of N-cinnamylaniline.



9 IR spectrum of N-benzylidene-*m*-nitroaniline (in CCl₄ 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.

- a) 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 β -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 Hinsberg.
 - 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.