



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

MANUAL DE PRÁCTICAS DE QUÍMICA ORGÁNICA III (1506)

SEMESTRE 2024-2

Laboratorio de Química Orgánica IV (1506)

Semestre 2024-2

M.C. Ana Adela Sánchez Mendoza

Dr. J. Oscar Humberto Pérez Díaz

Coordinador del Laboratorio de Química Orgánica III

1506 – Química

Los experimentos de Aminación Reductiva y Olefinación de Wittig se desarrollaron con fondos del **PAPIME No. PE204623**

Agradecimiento a la Dra. Irma Gavilán Cruz por su valiosa aportación de los diagramas ecológicos para el manejo de residuos incluidos en el presente manual.



QUIMICA ORGÁNICA III (1506)

PROGRAMA DE PRÁCTICAS

Semestre 2024-II

15 Enero 2024

Semana	No	No. Práctica	Días Festivos
29 Ene – 2 Feb	1	Bienvenida, reglamento, forma de evaluación	
5 – 9 Feb	2	Taller presencial de RMN ¹³ C	Lun 5 Feb
12 – 16 Feb	3	Nitrocompuestos I: Reducción <i>Quimioselectiva</i> 4-nitroacetofenona	
19 – 23 Feb	4	Nitrocompuestos II: Reducción de Zinin	
26 Feb – 1 Mzo	5	Aminas I: Colorantes Azoicos	
4 – 8 Mzo	6	Aminas II: Aminación Reductiva / Acetilación	Vier 8 Mzo (Admvo)
11 – 15 Mzo	7	Aminas III: Identificación de aminas por Hinsberg	
18 – 22 Mzo	8	Compuestos Azufrados I: Sulfanilamida I	Lun 18 Mzo
25 – 29 Mzo	--	Semana Santa	Vacaciones
1 – 5 Abr	9	Compuestos Azufrados II: Sulfanilamida II	
8 – 12 Abr	10	Carbonilos I: Síntesis de Iminas	
15 – 19 Abr	11	Carbonilos II: Condensación aldólica / benzoínica I	
22 – 26 Abr	12	Carbonilos III: Condensación benzoínica II	
29 Abr – 3 Myo	13	Carbonilos IV: Síntesis de Oximas	Mier 1 Myo
6 – 10 Myo	14	Carbonilos V: Olefinación de Wittig	Vier 10 Myo
13 – 17 Myo	15	Entrega de calificaciones	Mier 15 Myo

Dr. Oscar Humberto Pérez Díaz
Coordinador de Laboratorio de Química Orgánica IV (1506)

PRÁCTICA 1



NITRO COMPUESTOS I

Reducción Quimioselectiva de 4-nitro acetofenona / Síntesis de 1-(4-nitrofenil)-etanol

I. Objetivos.

- Efectuar una reducción quimioselectiva de nitro/carbonil compuestos.
- Obtener 1-(4-nitrofenil)-etanol.
- Emplear técnicas de síntesis basadas en la Química verde.

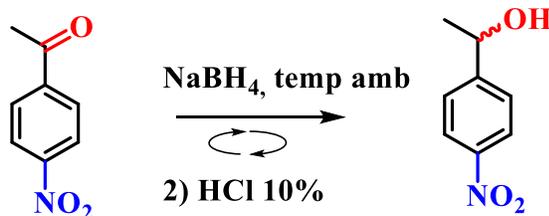
II. Introducción.

Existen diferentes agentes reductores, cada uno de éstos tienen la capacidad de reducir uno o varios grupos funcionales, sin embargo, existen otros que tienen una capacidad de reducir selectivamente cierto grupo de grupos funcionales, tal es el caso del agente NaBH_4 el cual es altamente selectivo para el grupo carbonilo, mientras que el SnCl_2 es altamente selectivo para reducir grupos NO_2 .

III. Conocimientos previos.

- Diferencias entre quimio, regio y estereoselectivo.
- Agentes reductores selectivos de grupo carbonilo
- Mecanismo de reacción de la reducción de carbonilos mediante NaBH_4 .
- Reacciones en estado sólido /ausencia de disolvente.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reacción y Relación Estequiométrica.



	4-nitro acetofenona	NaBH ₄	1-(4-nitrofenil)-etanol
Masa molar (g/mol)			
Masa (g)			
Cantidad de sustancia (mmol)			
Equivalentes químicos			
Propiedades fisicoquímicas			

V. Reactivos.

Reactivos	Cantidad	Reactivos	Cantidad
4-nitro acetofenona	0.25 g	NaBH ₄	0.25 g
Disolución HCl 10%	2 mL	CH ₂ Cl ₂	5 mL
Na ₂ SO ₄	El necesario		

VI. Material.

Barra para agitación magnética de ¼''	1	Nave de pesado	1
Bomba recirculadora sumergible	1	Parrilla de calentamiento c/ agitación	1
Cámara de elución con tapa	1	Pinzas tres dedos c/ nuez p/ microescala	1
Colector 14/23	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Embudo de filtración rápida	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Embudo de separación 25 mL c tapón	1	Recipiente de peltre para baño de hielo	1
Espátula	1	Refrigerante de agua con mangueras	1
Frasco vial	2	T destilación microescala	1
Matraz bola 10 mL fondo plano	1	Vaso precipitados de 20 mL	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2	Vidrio de reloj	1
Mortero de porcelana con pistilo	1		

VII. Procedimiento experimental.

En un mortero de porcelana de 30 mL colocar 0.25 g de 4-nitroacetofenona, posteriormente añadir 0.25 g NaBH₄. Enseguida mezclar vigorosamente con ayuda de un pistilo los dos sólidos durante 10 minutos (se observará la formación de un aceite). Finalizado el tiempo de mezclado, adicionar al mortero 2 mL de CH₂Cl₂ y verter el líquido al interior de un vaso de precipitados de 20 mL. Lavar el interior del mortero tres veces más, cada una con 1.5 mL de diclorometano y juntar todos los lavados en el interior del mismo vaso de precipitados. Para finalizar lavar con 3 mL de agua y juntar dicho volumen con los lavados de diclorometano, luego meter este vaso de precipitado dentro de un baño de hielo y añadir 2 mL de disolución de HCl al 10% v/v a esta mezcla. Enseguida, colocar todo el contenido del vaso de precipitados dentro de un embudo de separación, dejar tiempo a que se logren separar las

fases. Separar las fases cuidadosamente: fase orgánica y acuosa, reserva la fase orgánica, mientras a la fase acuosa realiza un lavado nuevamente con 2 mL de CH_2Cl_2 y juntar las fases acuosas para desechar. Por su parte juntar las fases orgánicas y secarlas con sulfato de sodio anhidro y trasvasarla a un matraz bola de 10 mL *previamente pesado* y con agitador magnético. Lavar el vaso de precipitados que contiene el Na_2SO_4 húmedo con 2 mL más de CH_2Cl_2 y adicionarlo con el resto de la disolución con CH_2Cl_2 . En este punto, tomar una muestra de la mezcla de reacción y realizar una CCF, empleando como mezcla de eluyentes Hex:AcOEt (6:4). Destilar a sequedad la disolución de CH_2Cl_2 que contiene el producto. Retirar la barra magnética, pesar el líquido-aceite obtenido y determinar rendimiento de reacción.

Para colocarlo en el frasco de producto obtenido, disuelve el producto en 0.5 mL de CH_2Cl_2 y deposítalo en el frasco respectivo

VIII. Cuestionario.

1. Escriba la fórmula de tres compuestos aromáticos que puedan ser susceptibles a una reacción de reducción con borohidruro de sodio.
2. ¿Cuál es la finalidad de lavar con disolución de HCl y agua la fase orgánica de CH_2Cl_2 ?
3. ¿Qué puede suceder si lava con exceso ácido y de agua?
4. Mencione y describa brevemente otro método de obtención de alcoholes a través de una reducción.

IX. Bibliografía.

- 1) J. Isaac-García., J.A. Doblado. Experimental Organic Chemistry: Laboratory Manual. Academic Press, Elsevier, 2016
- 2) J.C. Gilbert, S. F. Martin. Experimental Organic Chemistry. 5ª ed. Brooks/Cole. Laboratory series for Organic Chemistry. CENGAGE Learning, USA, 2010
- 3) Bruice, Paula Yurkanis. Química Orgánica, 5a. Ed., Pearson-Prentice Hall, México, 2008.
- 4) Wade, L. G., JR., Química Orgánica, 7a. Ed., Pearson-Prentice-Hall, México, 2014.
- 5) Carey Francis A. Química Orgánica, 9a. Ed. McGraw-Hill, México, 2014.

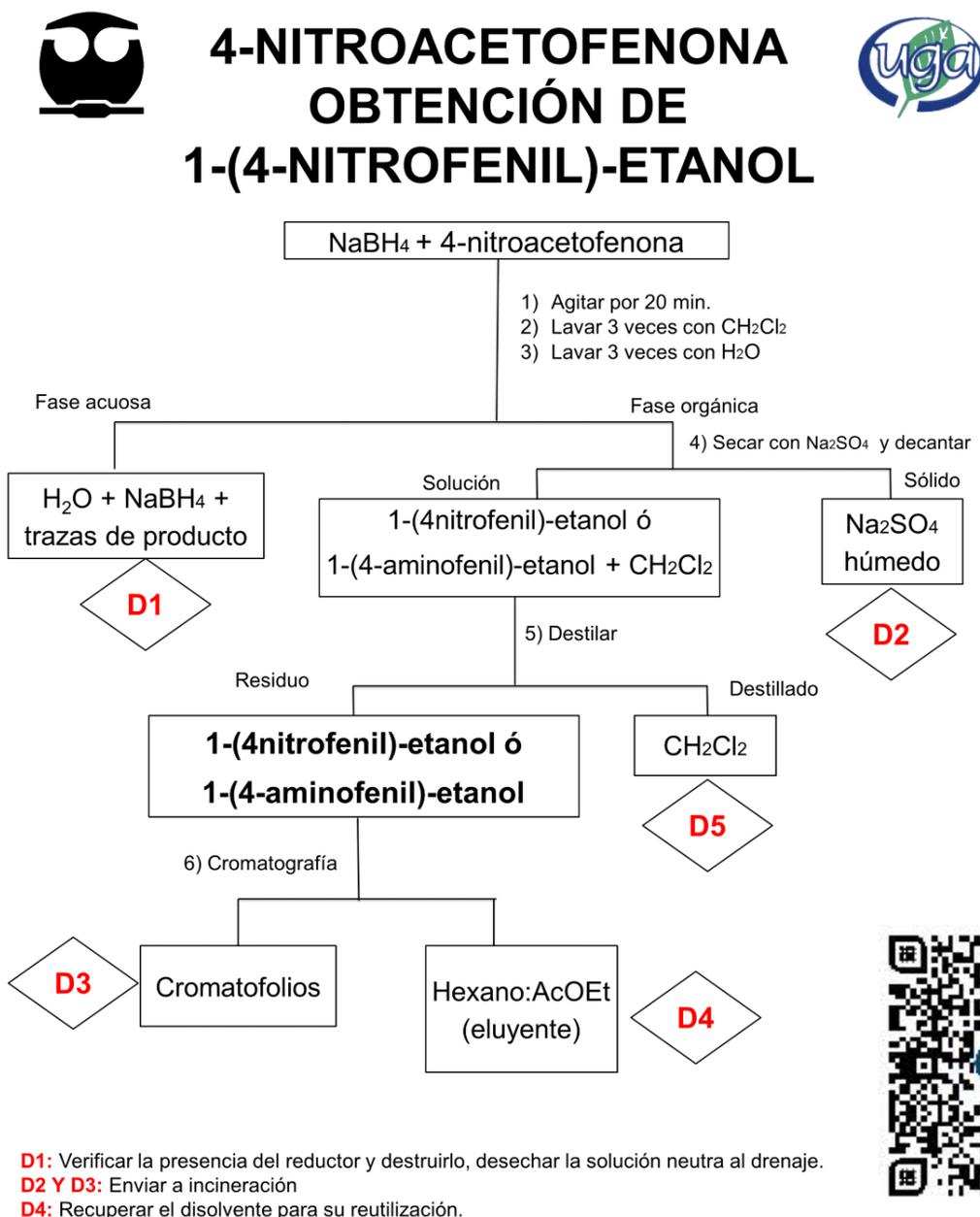
X. Apéndice. Preparación de reactivos.

Solución HCl al 10% (1 L)

Medir con una probeta graduada 100 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl) y adicionarlo lentamente dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 880 mL de agua destilada, finalmente aforar con agua destilada, el matraz aforado debe encontrarse

dentro de un baño de hielo, agitar suavemente hasta homogenizar, proceder a verter dentro del recipiente donde se almacenará. Importante: NO invertir el orden de adición, use bata, guantes y lentes de seguridad. La solución desprende calor.

XI. Manejo de residuos.



D1: Verificar la presencia del reductor y destruirlo, desechar la solución neutra al drenaje.
D2 Y D3: Enviar a incineración
D4: Recuperar el disolvente para su reutilización.



Diagrama 1. QR /Diagrama de flujo de la obtención de 1-(4-nitrofenil)-etanol y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 2



NITRO COMPUESTOS II

Reducción de Zinin / Síntesis de *m*-nitro anilina

I. Objetivos.

- Efectuar una reducción selectiva de nitro compuestos.
- Obtener *m*-nitro anilina a partir de *m*-dinitrobenceno y que los separe con base en sus características ácido-base.

II. Introducción.

Los nitro compuestos son compuestos orgánicos que muestran uno o más grupos nitro (NO_2), el cual es uno de los grupos funcionales más frecuentemente presente en los compuestos explosivos, este tipo de grupos funcionales se encuentra entre varios de grupos funcionales, comúnmente llamados explosóforos.

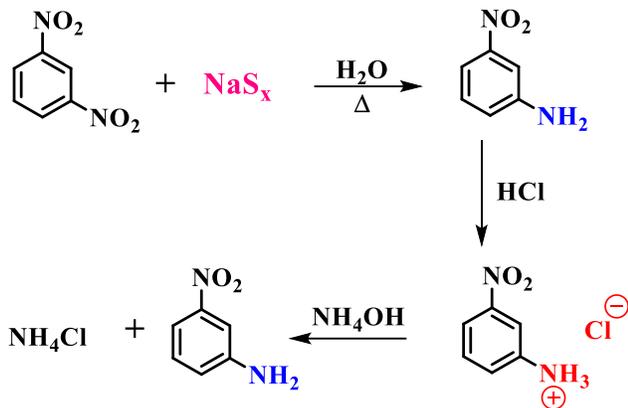
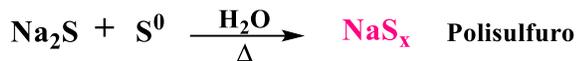
El grupo nitro es un grupo fuertemente electroattractor, es debido a esto que los enlaces C-H adyacentes al grupo NO_2 presentan características ácidas, de igual manera fundamentada a esta propiedad electroattractora el grupo nitro en compuestos aromáticos son los responsables de ralentizar las reacciones de tipo $\text{S}_{\text{E}}\text{A}$, pero contrariamente acelera las reacciones $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$.

Los nitro compuestos naturales son sumamente raros, sólo por citar algunos ejemplos: cloranfenicol, ácido 3-nitropropiónico, 2-nitrofenol que muestran actividades como antibióticos o feromonas. Los nitro compuestos son invariablemente sintetizados en el laboratorio, mediante reacciones de nitración. Sin embargo, la mayor importancia de los nitro compuestos reside en que son materias primas para obtener aminas, las cuales se sintetizan mediante la reducción del grupo nitro de estos compuestos orgánicos.

III. Conocimientos previos.

- Diferentes agentes reductores para obtener aminas a partir de nitro compuestos.
- Agentes reductores selectivos de grupos nitro más empleados en el laboratorio.
- Importancia de la reacción de Zinin entre los métodos sintéticos de aminas.
- Reducción de nitro compuestos en medio alcalino y los productos que se pueden aislar de esta reacción.
- Efecto de los sustituyentes en la regioselectividad de la reducción de Zinin.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reacción y Relación Estequiométrica.



	Sulfuro de sodio / Azufre	<i>m</i> -dinitrobenzeno	<i>m</i> -nitro anilina
Masa molar (g/mol)			
Masa (g)			
Densidad (g/mL)			
Cantidad de sustancia (mmol)			
Equivalentes químicos			
Propiedades fisicoquímicas			

V. Reactivos.

Sulfuro de sodio Na ₂ S	0.25 g	Azufre S ₈	0.1 g
<i>m</i> -dinitrobenzeno	0.175 g	NH ₄ OH	El necesario
Solución HCl 10%	5 mL	Hexano / AcOEt	3 mL c/u

VI. Material.

Agitador de vidrio	1	Matraz Kitasato de 125 mL con manguera	1
Barra agitación magnética ¼'' y ½''	2	Nave de pesado	1
Cámara de elución con tapa	1	Parrilla de calentamiento con agitación	1
Embudo de vidrio de filtración	1	Pinzas de tres dedos c/ nuez para	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Embudo de separación 50 mL	1	Pipeta graduada de 5 mL	1
Espátula	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Frasco vial	2	Recipiente de peltre para baño de hielo	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2	Vaso precipitados de 50 mL	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	1	Vidrio de reloj	1
Matraz Erlenmeyer de 125 mL	1		

VII. Procedimiento experimental.

Al interior de la campana de extracción, se prepara una disolución de polisulfuro de sodio, coloca en un vaso de precipitado de 50 mL, 30 mL de agua y agrega 0.25 g de sulfuro de sodio, posteriormente adiciona 0.1 g de azufre en polvo fino. Se recomienda mezclar con el agitador de vidrio el sulfuro de sodio y el azufre (formar una pasta), enseguida añadir el agua para formar la disolución. Calentar dicha disolución con agitación magnética hasta la disolución total del azufre (en caso de que el volumen disminuya a menos de 25 mL, agregar agua caliente, hasta mantener constante un volumen de 25 mL de disolución), y trasvasar dicha disolución a un embudo de separación.

En un matraz Erlenmeyer de 125 mL provisto de un agitador magnético, coloca 0.175 g de *m*-dinitrobenzono y 25 mL de agua, dicha mezcla se calienta hasta ebullición. Una vez que la disolución esté en ebullición y sin detener la agitación magnética, se agrega **lentamente: gota a gota**, la disolución de polisulfuro de sodio. Una vez terminada la adición del polisulfuro de sodio, se deja en ebullición durante 20 minutos más (no permita secar la mezcla de reacción, si es necesario agregue agua caliente, mantener el volumen constante de 25 mL).

Cuando termine el lapso de calentamiento, la disolución se enfría a temperatura ambiente y enseguida dentro de un baño con hielo. El sólido resultante se filtra al vacío y se lava con agua helada, hasta que el agua de lavado sea ligeramente amarilla. En un vaso de precipitado de 20 mL se preparan 5 mL de una solución de HCl al 10%.

El sólido obtenido se transfiere al interior de un matraz Erlenmeyer de 25 mL, posteriormente se adicionan 5 mL de solución HCl 10% y se calienta hasta ebullición, con lo cual se disuelve la *m*-nitro anilina, quedando suspendidos el azufre y el *m*-dinitrobenzono que no hayan reaccionado. Se filtra por gravedad y los sólidos se desechan en el recipiente indicado.

El filtrado se enfría y se le agrega *gota a gota*, una disolución concentrada de hidróxido de amonio hasta *pH* alcalino, precipitando la *m*-nitro anilina, la cual se filtra al vacío y se purifica por recristalización simple empleando agua. Determina punto de fusión del sólido obtenido, pesa el producto final para calcular su rendimiento, además realiza cromatografía en capa fina de la reacción, comparando materia prima contra producto, empleando como eluyente una mezcla de hexano: acetato de etilo (8:2).

VIII. Cuestionario.

1. Escriba un mecanismo plausible para la reacción efectuada.
2. ¿Cómo obtuvo el polisulfuro de sodio?

3. ¿De qué forma eliminó el *m*-dinitrobenceno que no reaccionó y el azufre precipitado?
4. ¿Cómo regeneró al final la amina ya purificada?
5. ¿Cuál es la toxicidad del sulfuro y polisulfuro de sodio, del *m*-dinitrobenceno y de la *m*-nitro anilina?

IX. Bibliografía.

- 1) Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
- 2) March, J., *March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure* **2007**, Wiley, John and Sons Incorporated, 6ta Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
- 3) *Org. React.* 20, 455-481.
- 4) Vogel, A. I., *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* **1996**, Prentice Hall 5ta. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.

X. Apéndice. Preparación de reactivos.

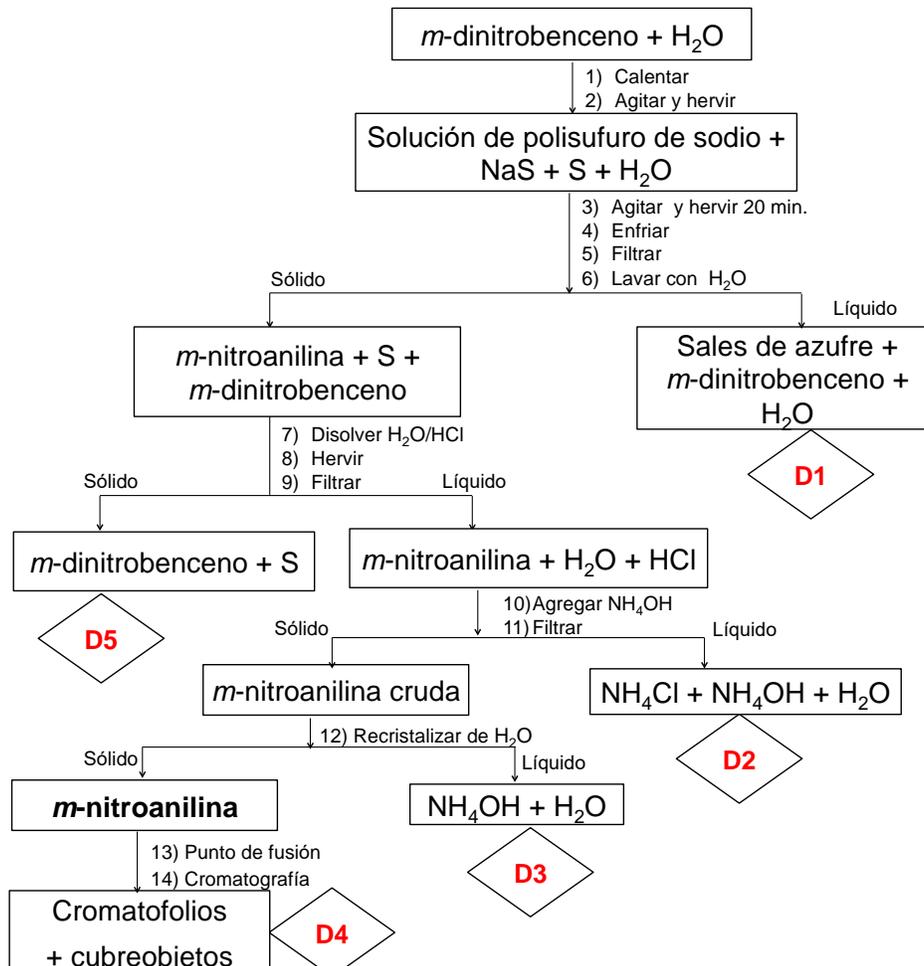
Solución HCl al 10% (1 L)

Medir con una probeta graduada 100 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl) y adicionarlo lentamente dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 880 mL de agua destilada, finalmente aforar con agua destilada, el matraz aforado debe encontrarse dentro de un baño de hielo, agitar suavemente hasta homogenizar, proceder a verter dentro del recipiente donde se almacenará. Importante: NO invertir el orden de adición, use bata, guantes y lentes de seguridad. La solución desprende calor.

XI. Manejo de residuos.



OBTENCIÓN DE *m*-NITROANILINA



D1: Filtrar los sólidos y la solución adsorber con carbón activado, el líquido resultante debe neutralizarse y los residuos sólidos se envían a incineración.

D2 : Revisar pH y desechar neutro al drenaje.

D3: Adsorber sobre carbón activado, revisar pH y desechar neutro. Residuos sólidos mandar a incineración.

D4: Enviar a incineración

Diagrama 2. QR / Diagrama de flujo de la obtención de *m*-nitro anilina y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 3



AMINAS I

Sales de Diazonio / Colorantes diazoicos / Síntesis de Naranja de metilo

I. Objetivos.

- Ilustrar en el laboratorio las reacciones de copulación de las sales de diazonio.
- Obtener colorantes diazoicos a partir de las reacciones de diazotación y acoplamiento de la sal de diazonio del ácido sulfanílico.
- Teñir diferentes fibras con los colorantes diazoicos sintetizados.

II. Introducción.

Los colorantes azoicos son compuestos orgánicos aromáticos que muestran el grupo funcional Ar-N=N-Ar, debido a la gran deslocalización electrónica entre los átomos con hibridación sp^2 y la alta conjugación de los enlaces π que existe a lo largo de este tipo de compuestos. Y es debido a estos fenómenos de deslocalización y conjugación electrónica que los compuestos azoicos muestran coloración intensas y vivas, normalmente dichas coloraciones van del amarillo al rojo, claro que también los hay azules. Muchos de estos compuestos diazoicos funcionan como pinturas, colorantes de fibras, otros como indicadores de pH.

La obtención de estos compuestos diazoicos normalmente se obtienen mediante reacciones denominadas: reacciones de copulación donde las sales de aril-diazonio que actúan como electrófilos fuertes y se obtienen mediante reacciones tipo S_EA .

III. Conocimientos previos.

- Métodos sintéticos para la obtención de sales de diazonio.
- Estabilidad de las sales de diazonio.
- Sales de diazonio como agentes electrófilos.
- Condiciones de reacción para S_EA de las sales de diazonio con fenol y aminas aromáticas.
- Efecto del pH en las reacciones de acoplamiento (copulación) de las sales de diazonio con fenoles y aminas aromáticas.
- Métodos para teñir diferentes fibras con colorantes diazoicos.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

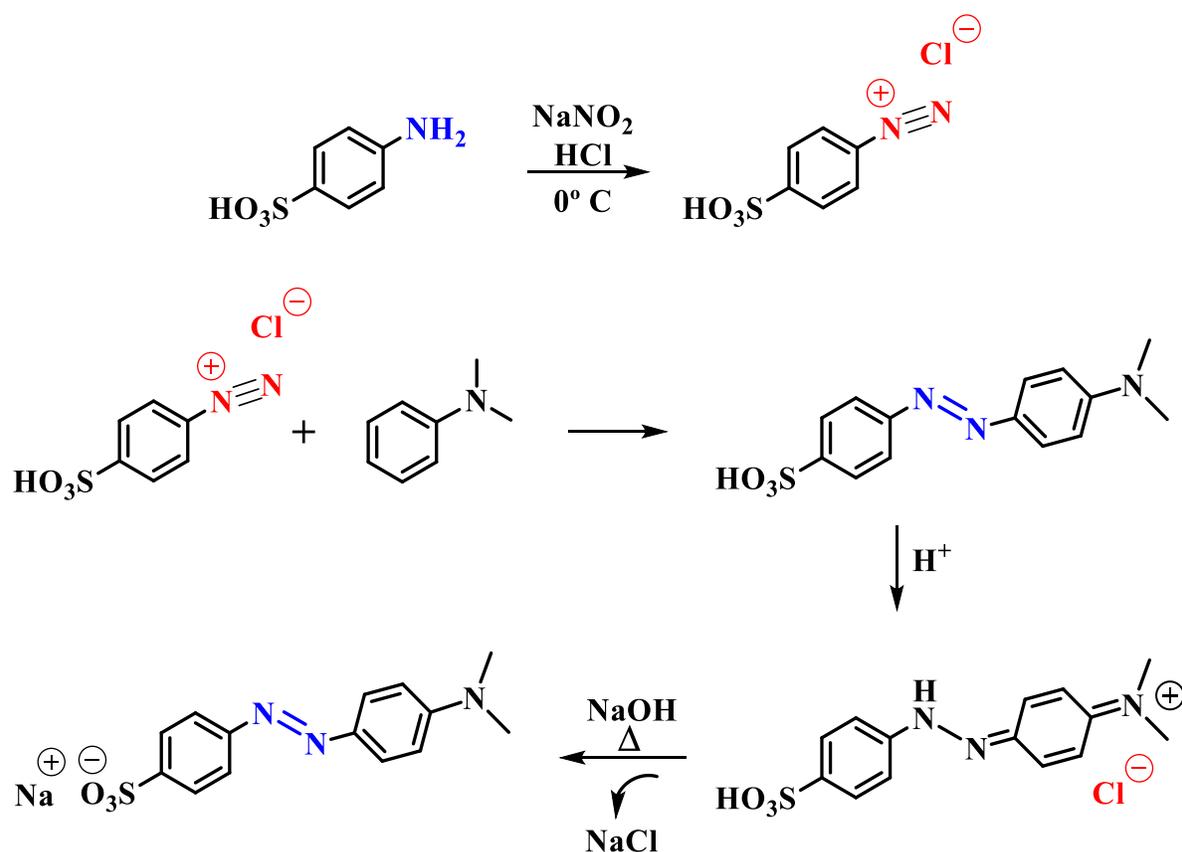
IV. Reactivos.

<i>N,N</i> -dimetil anilina	0.06 mL	Ácido sulfanílico	0.1 g
Nitrito de sodio NaNO ₂	0.175 g	HCl concentrado	Gotas
Disolución NaOH 10%	El necesario	Etanol	10 mL
Cloruro de sodio NaCl	5 g		

V. Material.

Agitador de vidrio	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Barra para agitación magnética de ½''	1	Pipeta graduada de 1 mL	2
Embudo de vidrio de filtración rápida	1	Pipeta graduada de 5 mL	1
Embudo Büchner porcelana c/ alargadera	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Espátula	1	Recipiente de plástico p/ baño de hielo	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2	Termómetro de -10 a 260° C	1
Matraz Kitasato de 50 mL con manguera	1	Vaso de precipitados de 20 mL	1
Nave de pesado	1	Vaso de precipitados de 30 mL	1
Parrilla de calentamiento c/ agitación	1	Vidrio de reloj	1
Pinzas de tres dedos c/ nuez microescala	1		

VI. Reacción y Relación estequiométrica.



	Ácido sulfanílico	Dimetilanilina	NaNO ₂	Naranja de metilo
Masa molar (g/mol)				
Masa (g)				
Densidad (g/mL)				
Cantidad de sustancia (mmol)				
Propiedades fisicoquímicas				

VII. Procedimiento experimental.

En un vaso de precipitados de 25 mL, coloca 0.1 g de ácido sulfanílico, 0.06 mL de dimetilanilina (1-2 gotas) y 0.05 mL de ácido clorhídrico concentrado (1-2 gotas), también agrega 5 mL de agua y enfríe esta mezcla de reacción dentro de un baño de hielo-sal hasta tener una temperatura de 0 – 5° C.

En otro vaso de precipitados de 20 mL, prepara 1 mL de disolución de nitrito de sodio enfriando 1 mL de agua destilada y 0.03 g de nitrito de sodio, mantenga la disolución por debajo de 5° C.

Añade **gota a gota, dentro de baño de hielo y con agitación manual constante** la disolución de nitrito de sodio al interior de la disolución de la dimetilanilina y el ácido sulfanílico, preparada anteriormente. Una vez terminada la adición agite la mezcla hasta que adquiera la temperatura ambiente. La mezcla de reacción adquirirá una coloración rojo vino. Agita hasta alcanzar la temperatura ambiente y manténla así durante 10 minutos.

Transcurrido este tiempo, agrega gota a gota con agitación manual, una disolución de NaOH al 10% hasta $pH=10$. Posteriormente calienta la mezcla de reacción con agitación constante y retira el vaso de precipitado en el momento en que se inicie la ebullición de la misma. Deja enfriar a temperatura ambiente unos minutos, y luego enfría dentro de baño de hielo y filtre al vacío.

Lava el filtrado con agua helada (2x 5 mL), seca el sólido y procede a pesar su masa para determinar el % de rendimiento. El anaranjado de metilo precipita como sal sódica.

Pruebas de tinción.

En un vaso de precipitados de 30 mL, coloca 10 mL etanol y prepara una disolución al 1% del colorante, agrega cortes pequeños de diferentes fibras: algodón, lana o seda (preferentemente blancos). Calentar a ebullición las telas durante 5 minutos, posteriormente lave los cortes de tela con agua. Observa y anota sus resultados.

VIII. Cuestionario.

- a) Explica ¿Cuál es la razón por la que las sales de diazonio aromáticas son relativamente estables?
- b) ¿Cómo se evita que se descompongan las sales de diazonio?
- c) ¿Qué diferencia de *pH* se requiere para que la reacción de acoplamiento de las sales de diazonio, sea el óptimo para sustratos que muestran fenoles y aminas en su estructura?
- d) ¿Qué es un colorante y cómo es el mecanismo que un colorante tiñen las fibras?

IX. Bibliografía.

- 1) Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2da Edición, México.
- 2) Vogel, A. I., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry **1996**, Prentice Hall, 5ta. Edición, Estados Unidos de Norteamérica,
- 3) Williamson Kenneth, Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Cengage Learning Brooks/Cole, 6ta Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
- 4) Brewster R.Q., Vanderwerf C.A., McEwen W.E, Curso Práctico de Química Orgánica **1970**, Editorial Alhambra, 2da Edición, México.
- 5) Bruice Paula Yurkanis, Química Orgánica **2008**, Pearson-Prentice Hall, 5ta Edición, México.
- 6) Carey Francis A. Química Orgánica **2014**, McGraw-Hill, 9ena Edición, México.

X. Apéndice. Preparación de reactivos.

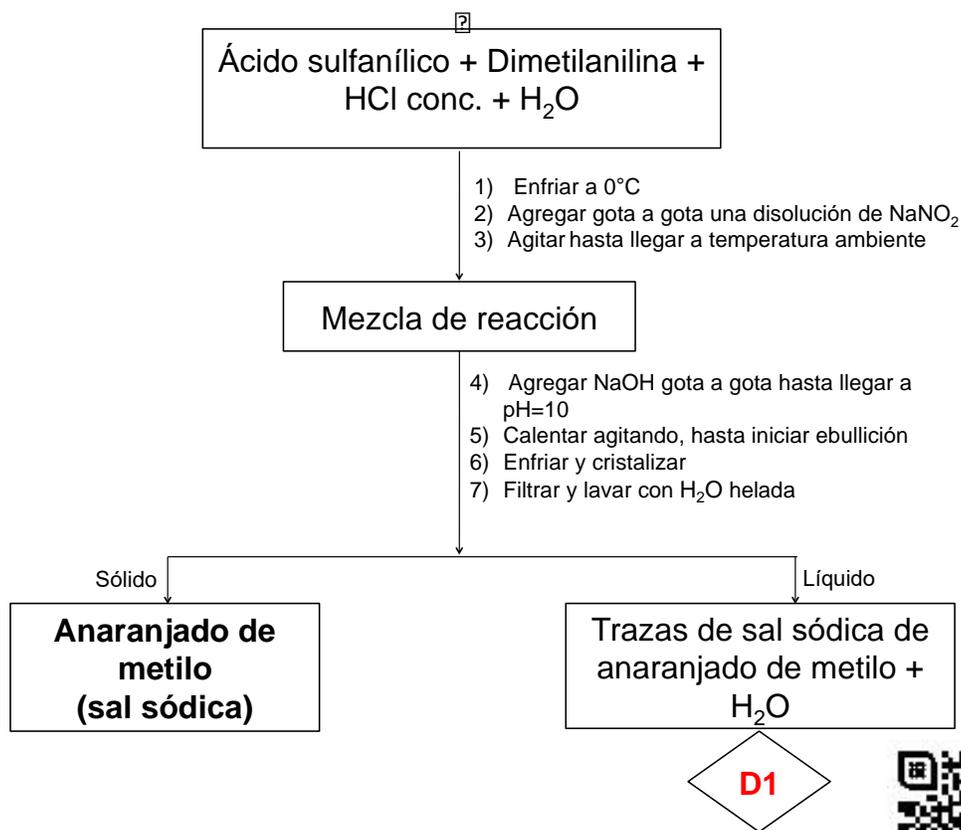
Disolución de NaOH al 10% (1L)

Pesar 100 g de hidróxido de sodio (NaOH) y verter dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 500 mL de agua destilada y se encuentre dentro de un baño de hielo, agite suavemente la disolución, afore el matraz lentamente hasta un volumen final de 1000 mL (1 L). La disolución desprende calor.

XI. Manejo de residuos.



OBTENCIÓN DE ANARANJADO DE METILO



D1: Lleve a sequedad. Almacene el sólido para su incineración.



Diagrama 3. QR / Diagrama de flujo para la obtención de Naranja de metilo y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 4



AMINAS II

Aminación Reductiva / Acetilación

I. Objetivos.

- Ilustrar en el laboratorio la reacción de Aminación reductiva.
- Sintetizar una amina secundaria a partir de reacciones de síntesis de iminas y reducción de la misma.
- Realizar la acetilación de la amina secundaria obtenida por Aminación reductiva.
- Emplear técnicas de síntesis basadas en la Química verde.

II. Introducción.

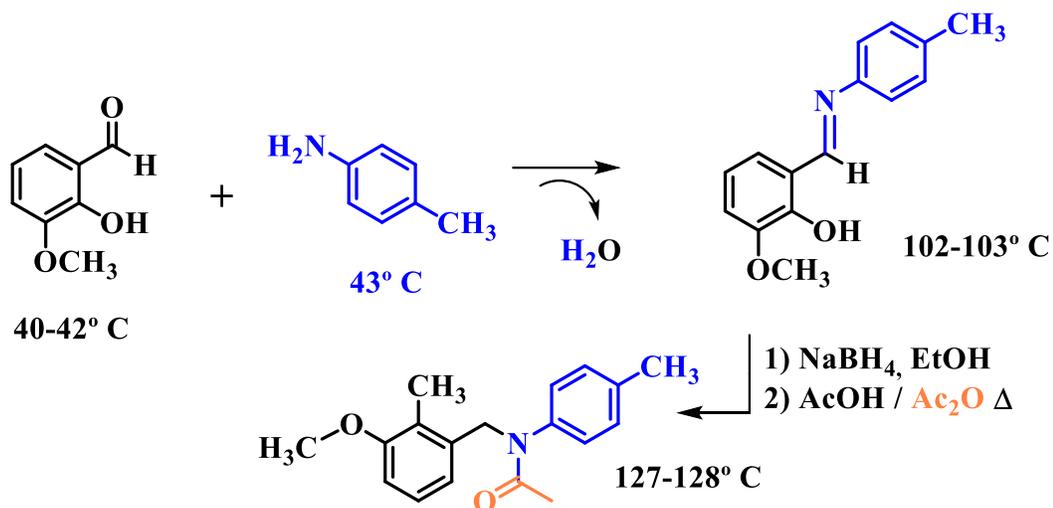
La síntesis de aminas mediante la alquilación del grupo amino es un método difícil de controlar, ya que normalmente se favorece la poli-alquilación.

Una alternativa para la síntesis de aminas que funciona eficientemente en la mayoría de las ocasiones es la Aminación Reductiva, la cual consiste en la obtención de *iminas* a partir de aldehídos y cetonas con aminas, las cuales posteriormente sufren una reacción de reducción con algún agente reductor adecuado logrando así la síntesis de aminas secundarias y terciarias, evitando el indeseable problema de la alquilación múltiple. Es posible iniciar con una amina primaria, y realizar dos reacciones sucesivas de Aminación reductiva para obtener eficientemente aminas terciarias de su elección.

III. Conocimientos previos.

- Reacción de Aminación reductiva.
- Mecanismo de reacción para la reducción de iminas.
- Diferentes agentes reductores empleados en Aminación reductiva, beneficios, contras y costos.
- Reacción de acetilación de aminas.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reacción y Relación estequiométrica.



Parámetro	<i>o</i> -Vainillina	<i>p</i> -Toluidina	NaBH ₄	AcOH	Ac ₂ O	Amida
Masa Molecular						
Masa (g)						
mmol						
EQ						
vol (mL)						
ρ (g/mL)						
Punto fusión	40 -42° C	43° C	400° C			127-128°

Nota: Punto de fusión de imina 66-68° C.

V. Reactivos.

<i>orto</i> -vainillina	0.39 g	<i>para</i> -toluidina	0.27 g
NaBH ₄	0.07 g	EtOH	10 mL
Ácido acético glacial	1 mL	Anhídrido acético	1 mL

VI. Material.

Agitador de vidrio	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Barra para agitación magnética ½''	1	Parrilla de calentamiento agitación	1
Cámara de elución con tapa	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Embudo Büchner plástico c/ alargadera	1	Recipiente de plástico p/ baño de hielo	1
Espátula	1	Termómetro -10-260° C	1
Frasco vial	2	Vaso de precipitados de 30 mL	1
Matraz Kitasato 50 mL c/ manguera	1	Vaso de precipitado de 100 mL	2
Nave de pesado	1	Vidrio de reloj	1

VII. Procedimiento experimental.

En un vaso de precipitado de 30 mL adicionar 0.39 g de *o*-vainillina y 0.27 g de *p*-toluidina en lados opuestos del vaso de precipitados, mezcla poco a poco y suavemente ambos sólidos y observar que pasa. Los dos reactivos iniciales dan lugar a un producto de color naranja brillante que inicialmente es visible sólo donde los 2 reactivos tienen contacto; seguido de esta observación los reactivos deben mezclarse vigorosamente con una varilla de vidrio uniformemente.

El bajo punto de fusión de los reactivos y el calor generado por la fricción mecánica de ambos reactantes hará que fundan rápidamente; sin embargo, 5 minutos después de la agitación vigorosa se observará un sólido naranja brillante, el cual corresponde a la imina correspondiente. El % de rendimiento es prácticamente cuantitativo y el producto bastante puro. (Punto de fusión: 102-103° C) Guarde un poco de este sólido para determinar su respectivo punto de fusión y para aplicarlo en la CCF final.

La imina será subsecuentemente reducida a amina por acción del NaBH₄ y su posterior acetilación con Ac₂O.

La reducción de la imina es completada adicionando 10 mL de etanol al vaso de precipitados y agregar de igual manera una barra de agitación magnética, se calienta esta disolución suavemente (60° C) y se adiciona 0.07 g (1.85 mmol) de NaBH₄ en pequeñas porciones lentamente, la imina es parcialmente soluble en etanol, pero la amina es prácticamente soluble en etanol, por lo que después de unos 10 minutos después de añadir todo el NaBH₄, la disolución alcohólica se torna de color beige indicando la reducción total se ha completado de la imina en la amina respectiva, tome el pH de la disolución.

El siguiente paso es la acetilación quimioselectiva de la amina correspondiente, lleva tu mezcla de reacción a la campana y se adiciona 1 mL de Ácido acético glacial a la disolución alcohólica, con el objeto de neutralizar el exceso de NaBH₄ (verificar pH). Enseguida se añade 1 mL de Ac₂O en la campana y posteriormente se calienta suavemente la reacción a 65-70° C, por lapso de 10 min. Mientras calientas la disolución de la amina con anhídrido acético, coloca en un vaso de precipitado 50 mL de agua destilada a enfriar, se necesitará agua helada.

Verter la mezcla de reacción al interior de un vaso de precipitado de 100 mL. Finalizado el tiempo de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se coloca sobre la parrilla de agitación, la amida precipita cuando se adicionen 40 mL de agua helada.

Se filtra al vacío el sólido formado, cuantifica la masa y se determina su % de rendimiento. Realiza una CCF empleando como eluyente Hex:AcOEt (7:3) empleando un poco de *o*-vainillina, *p*-toluidina como estándares iniciales así como la imina intermediaria y el producto final y por último determina el punto de fusión del producto

obtenido (punto fusión teórico 127-128° C). Se recomienda revelar también la cromatoplaaca tanto con luz UV como con vapores de yodo y visualizar las diferencias.

VIII. Cuestionario.

- a) Explica ¿Cuál es la función del agua en la reacción?
- b) ¿Por qué no es factible recrystalizar la imina intermediaria?
- c) ¿Cuál es el gas que se libera en la reacción exotérmica?
- d) Justifica el cambio en los puntos de fusión entre la imina intermediaria y la amina secundaria final.

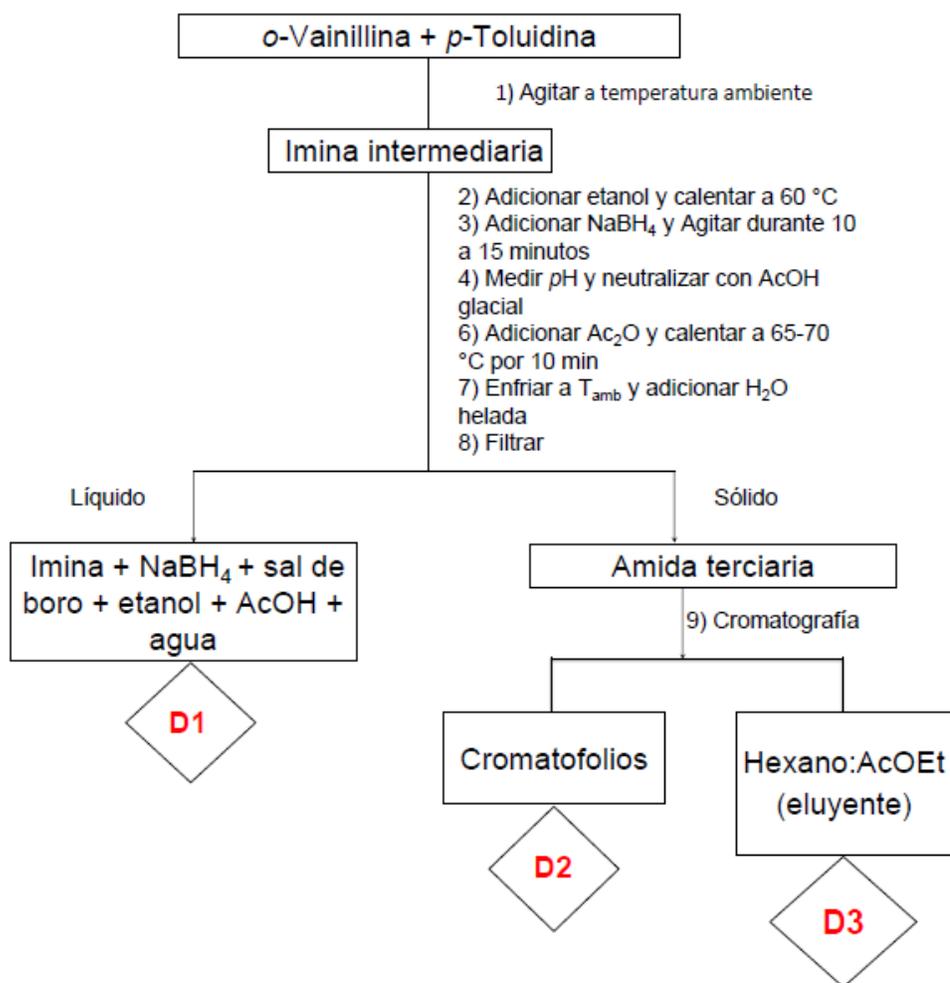
IX. Bibliografía.

1. Touchette, K. M.; Reductive Amination: A Remarkable Experiment, for the Organic Laboratory, *Journal of Chemical Education* **2006**, 83, (6), 929-930.
2. Merle, W. C.; Ciszewski, J. T.; Bhatti, M. M.; Swanson, W. F.; Wilson, A. M.; A Simple Secondary Amine Synthesis: Reductive Amination Using Sodium Triacetoxyborohydride, *Journal of Chemical Education* **2000**, 77, (2), 270-271.
3. León-Cedeño, F.; Experiencias en la Implementación de las Técnicas de Química Verde, *Anuario Latinoamericano de Educación Química*, XXIV, **2008-2009**, 133-143.
4. Menche, D.; Arikian, F.; Li, J.; and Rudolph, Directed Reductive Amination of β -Hydroxy-ketones: Convergent Assembly of the Ritonavir/Lopinavir Core, *Organic Letters* **2007**, 9, 267-270.
5. Abdel-Magid, F.; Carson, K. G.; Harris, B. D.; Maryanoff, C. A.; and Shah, R. D.; Reductive Amination of Aldehydes and Ketones with Sodium Triacetoxyborohydride. Studies on Direct and Indirect Reductive Amination Procedures, *Journal of Organic Chemistry* **1996**, 61, 3849-3862.
6. Cho, T.; and Kang, S. K.; Direct and Indirect Reductive Amination of Aldehydes and Ketones with Solid Acid-Activated Sodium Borohydride under Solvent-Free Conditions, *Tetrahedron* **2005**, 61, 5725- 5734.

X. Manejo de residuos.



AMINACIÓN REDUCTIVA / ACETILACIÓN



- D1: Filtrar, mandar los sólidos a incineración. Destilar el filtrado para recuperar el etanol, reservar el residuo.
D2: Enviar a incineración.
D3: Recuperar el disolvente para su reutilización

Diagrama 4. QR / Diagrama de flujo para la obtención de *N*-(3-metoxi-2-metiltoluil)-*N*-(*p*-toluil) acetamida y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 5



AMINAS III:

IDENTIFICACIÓN DE AMINAS POR MÉTODO DE HINSBERG

I. Objetivo.

- a) Separar e identificar mezclas de aminas primarias, secundarias y terciarias por el método de Hinsberg.
- b) Comprender el fundamento y las reacciones que forman el método de Hinsberg.

II. Introducción.

El reactivo de Hinsberg, es el nombre alternativo del Cloruro de bencensulfonilo, este nombre es dado es en honor al químico alemán Oscar Hinsberg, que lo empleó por primera vez en 1890 para la detección y distinción de aminas primarias, secundarias y terciarias en presencia de disoluciones alcalinas (NaOH/KOH). Este reactivo es un compuesto organoazufrado de apariencia líquida oleosa incolora soluble en disolventes orgánicos. Este reactivo lleva a cabo reacciones con compuestos que muestran enlaces O-H y N-H que son reactivos naturales en la preparación de sulfonamidas (reacción con aminas) y sulfo-ésteres (reacción con alcoholes).

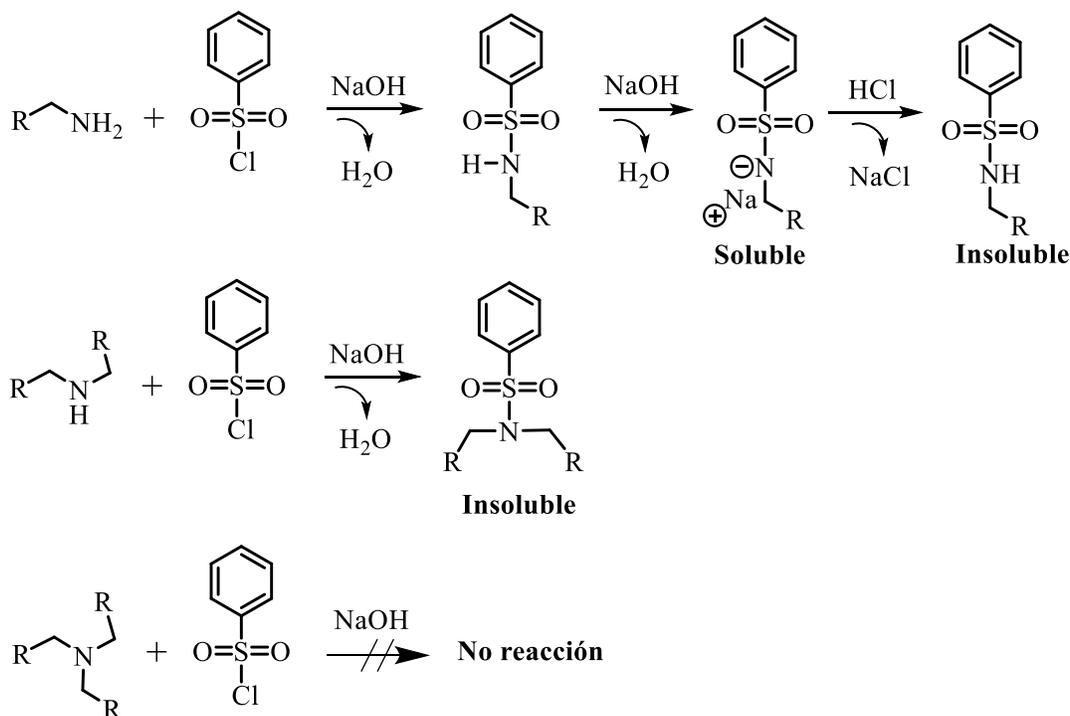
Las aminas primarias formarán una sal de sulfonamida soluble, su posterior acidulación de esta sal precipitará una amina primaria. Mientras que las aminas secundarias reaccionarán directamente para obtener una sulfonamida insoluble. Por último, las aminas terciarias no reaccionarán con el reactivo de Hinsberg y permanecerá insoluble, sin embargo, después de acidificar las aminas terciarias formaran sales de amonio solubles.

III. Conocimientos previos.

1. Propiedades químicas de aminas primarias, secundarias y terciarias.
2. Comportamiento de las aminas primarias y secundarias cuando se les trata con cloruros de ácidos carboxílicos y con cloruros de ácidos sulfónicos.
3. Comportamiento de las aminas terciarias cuando se les trata con el reactivo de Hinsberg.

- Comportamiento de solubilidad de las sulfonamidas en soluciones acuosas ácidas y básicas.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reacción.



V. Reactivos.

Reactivos	Cantidad	Reactivos	Cantidad
Anilina	0.5 mL	Trietilamina	0.5 mL
N-metil anilina	0.5 mL	Cloruro de bencensulfonilo	4 mL
N,N-dietil anilina	0.5 mL	Solución HCl 10%	El necesario
Etilendiamina	0.5 mL	Disolución NaOH 5%	40 mL

VI. Material

Agitador de vidrio	1	Pinzas de 3 dedos con nuez	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Probeta 10 mL	1
Embudo Separación 50 mL c/ tapón	1	Vaso de precipitado de 400 mL	1
Gradilla	1	Tapón de corcho p/ tubo de ensaye	1
Matraz Kitasato con manguera	1	Tubos de ensaye	20
Parrilla de calentamiento c/agitación	1	Vidrio de reloj	1
Pinzas para tubo de ensaye	1		

VII. Procedimiento experimental.

En un tubo de ensayo colocar 0.3 g (aproximadamente 6 gotas) de la amina o mezcla de ellas. Agregar 5 mL de hidróxido de sodio al 5% y 0.5 mL (aproximadamente 8 gotas de cloruro de bencensulfonilo). Tapar el tubo con un tapón de corcho y agitar enérgicamente. Destapar el tubo y calentarlo a baño maría de 5 a 10 minutos. Enfriar al chorro de agua, dejar reposar y observe. Si aparece(n) otra(s) fase(s), sólida(s) o líquida(s) y ésta(s) permanece(n) después de diluir con 10 mL de agua, entonces se separa(n) de la fase acuosa, por filtración o extracción según sea el caso. Acidular la fase acuosa con HCl al 10% hasta $pH=3$ y si aparece un precipitado u otra fase, esto indicará la presencia de amina primaria.

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

* La prueba de Hinsberg falla para algunas aminas que contienen grupos - OH, - NO_2 y - COOH, pues se comportan como aminas primarias, aunque no lo sean.

VIII. Cuestionario.

1. ¿Cómo es el comportamiento de una amina primaria cuando se le trata con el reactivo de Hinsberg?
2. ¿Cuál es el comportamiento de una amina secundaria cuando se le trata con el reactivo de Hinsberg?
3. ¿Cómo se comporta una amina terciaria con el reactivo de Hinsberg?
4. Investiga cómo es posible separar una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias de una manera cuantitativa aplicando este método.
5. Investiga el método de hidrólisis de sulfonamidas, con el objetivo de recuperar las aminas correspondientes.

IX. Bibliografía.

1. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
2. Pavia Donald L. Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach **2006**, Editorial Cengage Learning, 4^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.

3. Vogel, A. I. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry **1996**, Editorial Prentice Hall, UNAM,
4. Mayo, D. W.; Pike, R. M; Trumper, P. K. Microscale Organic Laboratory **1994**, 3^{era} Edición, Editorial John Wiley & Sons Inc. Estados Unidos de Norteamérica.
5. Shriner R.L., Fuson R.C. & Curtin D.Y. Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos. **1966**, Editorial Limusa Wiley, 1er Edición, México.
6. Streiwieser, Andrew Introduction to Organic Chemistry **1998**, Editorial Prentice Hall, 4^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica

X. Apéndice. Preparación de reactivos.

Solución HCl al 10% (1 L)

Medir con una probeta graduada 100 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl) y adicionarlo lentamente dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 880 mL de agua destilada, finalmente aforar con agua destilada, el matraz aforado debe encontrarse dentro de un baño de hielo, agitar suavemente hasta homogenizar, proceder a verter dentro del recipiente donde se almacenará. Importante: NO invertir el orden de adición, use bata, guantes y lentes de seguridad. La solución desprende calor.

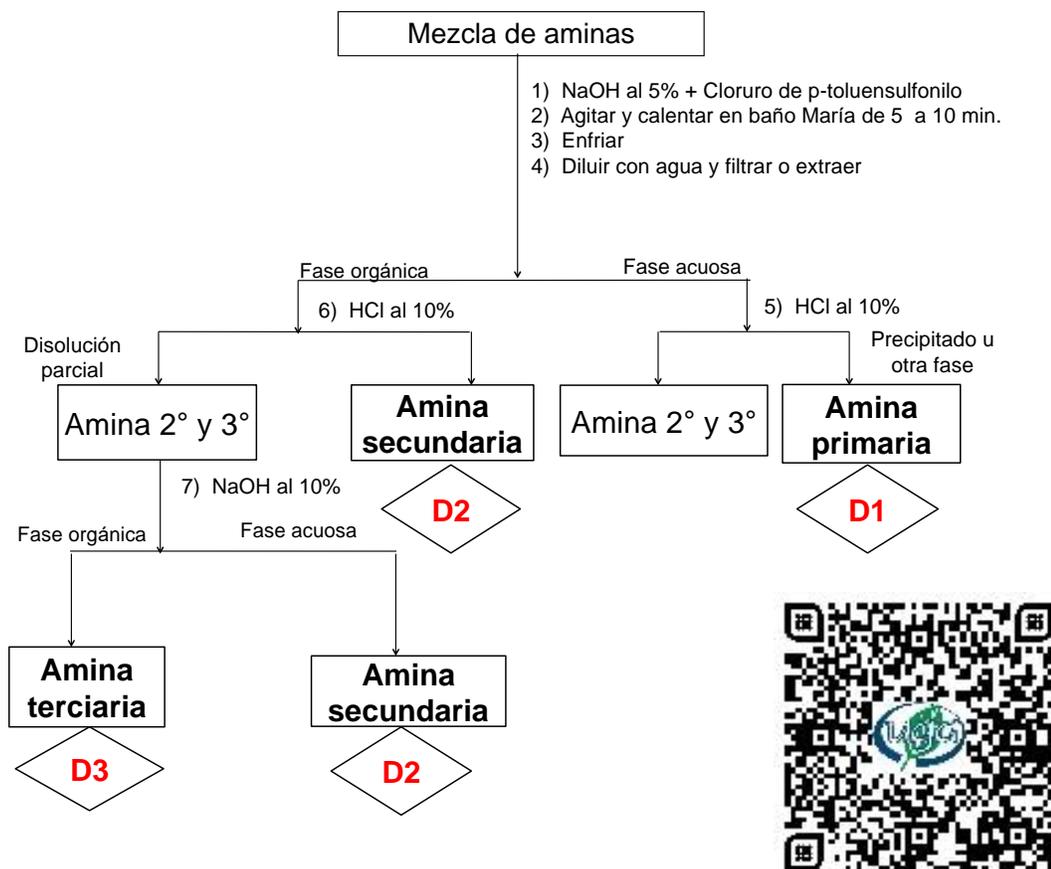
Disolución de NaOH al 5% (1L)

Pesar 50 g de hidróxido de sodio (NaOH) y verter dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 500 mL de agua destilada y se encuentre dentro de un baño de hielo, agite suavemente la disolución, afore el matraz lentamente hasta un volumen final de 1000 mL (1 L). La disolución desprende calor.

XI. Manejo de residuos.



IDENTIFICACIÓN DE AMINAS



D1, D2 y D3: Medir pH, neutralizar, adsorber con celita durante 15 minutos, filtrar y desechar.

Diagrama 5. QR / Diagrama de flujo para identificación de aminas por el método de Hinsberg y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 6A



COMPUESTOS ORGÁNICOS AZUFRADOS

SÍNTESIS DE SULFANILAMIDA I

I. Objetivos.

- Ilustrar una reacción de clorosulfonación en un anillo aromático.
- Efectuar la preparación de un cloruro de sulfonilo intermediario derivado de acetanilida.
- Efectuar una sustitución nucleofílica sobre un cloruro de ácido sulfónico.

II. Introducción.

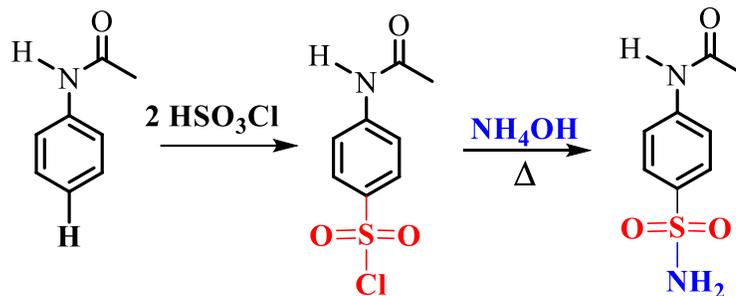
El azufre se localiza en el segundo periodo de la tabla periódica de elementos y pertenece a la familia del oxígeno, es por ello que prácticamente cualquier grupo funcional orgánico que muestre oxígeno, también existe su contraparte con el átomo de azufre, tal es el caso de: tioles, tioéteres, tiocetonas, además existen otros grupos funcionales muy poco estables para el átomo de oxígeno (oxígeno tricoordinado), por ejemplo: sulfóxidos, sulfinilminas, iluros de sulfonio, y por último otros grupos funcionales de mayor grado de oxidación para el átomo de azufre como las sulfonas y sulfamidas.

Normalmente la química del azufre está ligada a malos olores, sin embargo, muchos compuestos azufrados carecen de aroma desagradable, por el contrario, muestran aromas agradables tal como el aroma de toronja (tioterpineol) o el edulzante llamado sacarina.

III. Conocimientos previos.

- Mecanismo de reacción de la reacción de Clorosulfonación de compuestos aromáticos
- Comportamiento de la anilina y la acetanilida frente a la reacción de clorosulfonación.
- Principales aplicaciones de los Clorosulfonatos aromáticos.
- Reacciones de Sustitución Nucleofílica sobre el cloruro del ácido clorosulfónico sintetizado.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reacciones y Relación estequiométrica.



	Acetanilida	Ácido clorosulfónico	Cloruro de <i>N</i> -acetil sulfanilo
Masa molar (g/mol)			
Masa (g)			
Densidad (g/mL)			
Cantidad de sustancia (mmol)			
Propiedades fisicoquímicas			

V. Reactivos.

Reactivo	Cantidad	Reactivo	Cantidad
Acetanilida	1.0 g	Ácido clorosulfónico	3.5 mL
Hidróxido de amonio	7 mL	Disolución de NaOH 33%	15 mL

VI. Material.

Agitador de vidrio	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Baño de agua eléctrico	1	Pipeta graduada de 10 mL	1
Embudo de vidrio de filtración rápida	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Recipiente de peltre	1
Espátula	1	Recipiente de plástico p/ baño de hielo	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2	Vaso de precipitados de 50 mL	1
Matraz Erlenmeyer de 125 mL	1	Vaso de precipitados de 250 mL	2
Matraz Kitasato de 125 mL con manguera	1	Vaso de precipitados de 400 mL	1
Nave de pesado	1	Vidrio de reloj	1
Parrilla de calentamiento con agitación	1		
Tapón monohoradado p/ matraz de 50 mL c/ tubo desprendimiento y manguera p/ trampa			1

VII. Procedimiento experimental.

Para llevar a cabo la **reacción de clorosulfonación**, el material a emplearse debe estar **completamente seco** y realizarse al interior de la campana de extracción.

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL colocar 1.0 g de acetanilida *seca*, calentar suavemente la acetanilida empleando la parrilla de calentamiento hasta lograr fundir la acetanilida (**Figura 1**). Una vez fundida, suspenda el calentamiento y distribuya la acetanilida recién fundida sobre las paredes bajas del matraz Erlenmeyer hasta que vuelva a solidificarse. Enfriá el matraz Erlenmeyer con la acetanilida recién fundida dentro de un baño de hielo y adapta una trampa para gases con una disolución de NaOH al 33%, tal como se muestra a continuación (**Figura 2**).

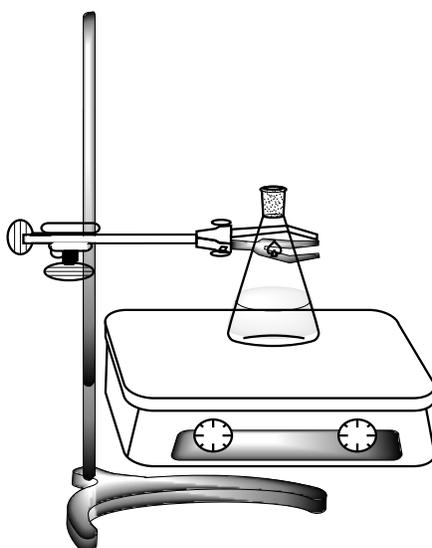


Figura 1. Forma de fusión de acetanilida sobre las paredes del matraz Erlenmeyer.

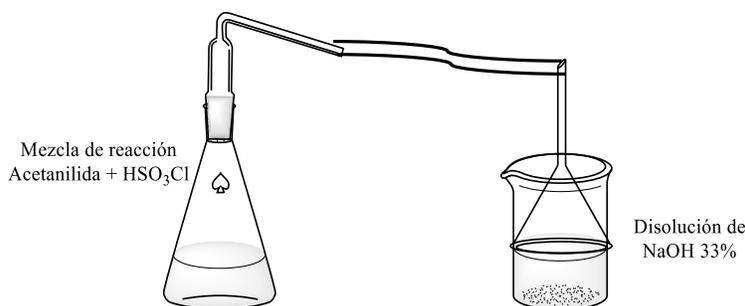


Figura 2. Trampa de gases (HCl) para la síntesis del cloruro de *N*-acetil sulfanilo.

Empleando guantes de nitrilo, adiciona cuidadosamente, en una única operación 3.5 mL de ácido clorosulfónico (el cual debe estar dentro de la campana de extracción en una bureta con

llave de teflón) al matraz Erlenmeyer que contiene la acetanilida recién fundida (el cual permanece dentro de un baño de hielo), una vez terminado de adicionar el ácido clorosulfónico conecta la trampa de gases y retira el matraz del baño de hielo para permitir que la reacción comience, agita suavemente el matraz ocasionalmente para favorecer la máxima reacción del ácido clorosulfónico con la acetanilida en las paredes del matraz, así también que el desprendimiento del $\text{HCl}(g)$ se efectuó a un ritmo veloz. En caso que el **desprendimiento del cloruro de hidrógeno es violento**, vuelve a **introducir el matraz dentro de un baño de hielo**.

Después de transcurrido un lapso total de 10 minutos, sólo quedan sin reaccionar unos cuantos granos de acetanilida, al llegar a este punto, calienta el matraz de reacción cuidadosamente, dentro de un baño de agua por unos 10-15 minutos más (o hasta que cese el desprendimiento de gas). Al **interior de la campana, y con extremo cuidado, vierta el contenido del matraz, gota a gota y con agitación continua sobre 30-40 gramos de hielo de agua contenidos en un vaso de precipitados de 150 mL, la reacción es muy violenta y se libera una cantidad sustancial de $\text{HCl}(g)$** . Usa la varilla de vidrio para agitar la mezcla de reacción al interior del vaso de precipitado.

Lava el interior del matraz Erlenmeyer con agua helada para remover el exceso de ácido clorosulfónico y acetanilida remanente. Continúa agitando con la varilla de vidrio hasta obtener una suspensión de un sólido blanco granular de cloruro de *N*-acetil-sulfanililo. Separa el sólido obtenido mediante una filtración al vacío y lávalo con agua helada hasta que el agua de lavado muestre un valor de $\text{pH}=5-6$. **Maneje con cuidado las aguas de lavado, ya que contienen una mezcla concentrada de $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$** .

Trasvasa el sólido de cloruro de *N*-acetil-sulfanililo recién filtrado a un matraz Erlenmeyer de 125 mL, adiciona entonces 17 mL una solución de NH_4OH *recién preparada* (7 mL de NH_4OH concentrado y 10 mL de agua destilada).

Calienta suavemente esta disolución sobre la parrilla de calentamiento, colocando un embudo de vidrio de tallo corto dentro del cuello del matraz Erlenmeyer, agitando esta mezcla de reacción durante unos 5-10 minutos, cuidando que no se seque por completo la disolución.

Una vez finalizado el tiempo de calentamiento, retira el calentamiento y permite que llegue a temperatura ambiente, posteriormente enfría esta disolución dentro de un baño de hielo para favorecer la máxima precipitación del sólido, enseguida filtra al vacío y lava el sólido con agua helada, hasta que el agua de lavado muestre $\text{pH}=7$.

Seca el sólido obtenido y guárdalo para la siguiente sesión (Fin de la primera parte).

VIII. Cuestionario.

- a) ¿Qué producto esperaría si en lugar de acetanilida, se utilizara anilina? Explique con bases científicas.
- b) Dibuja, desarrolla y explica las reacciones que ocurren entre el ácido clorosulfónico y el agua.
- c) ¿Qué reacción se lleva a cabo entre el cloruro de *N*-acetil-sulfanililo y el NH_4OH ?

IX. Bibliografía.

- 1) Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2da Edición, México.
- 2) Pavia Donald L., Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach **2006**, Cengage Learning Brooks/Cole Laboratory Series, 4ta. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
- 3) Vogel, A. I., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry **1996**, Prentice Hall, 5ta. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
- 4) Williamson Kenneth, Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Cengage Learning Brooks/Cole, 6ta Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
- 5) Brewster R.Q., Vanderwerf C.A., McEwen W.E, Curso Práctico de Química Orgánica **1970**, Editorial Alhambra, 2da Edición, México.
- 6) Bruice Paula Yurkanis, Química Orgánica **2008**, Pearson-Prentice Hall, 5ta Edición, México.
- 7) Carey Francis A. Química Orgánica **2014**, McGraw-Hill, 9ena Edición, México.
- 8) Wade, L. G., JR., Química Orgánica **2014**, Pearson- Prentice Hall, 7ma. Edición México.

X. Apéndice II: Preparación de reactivos

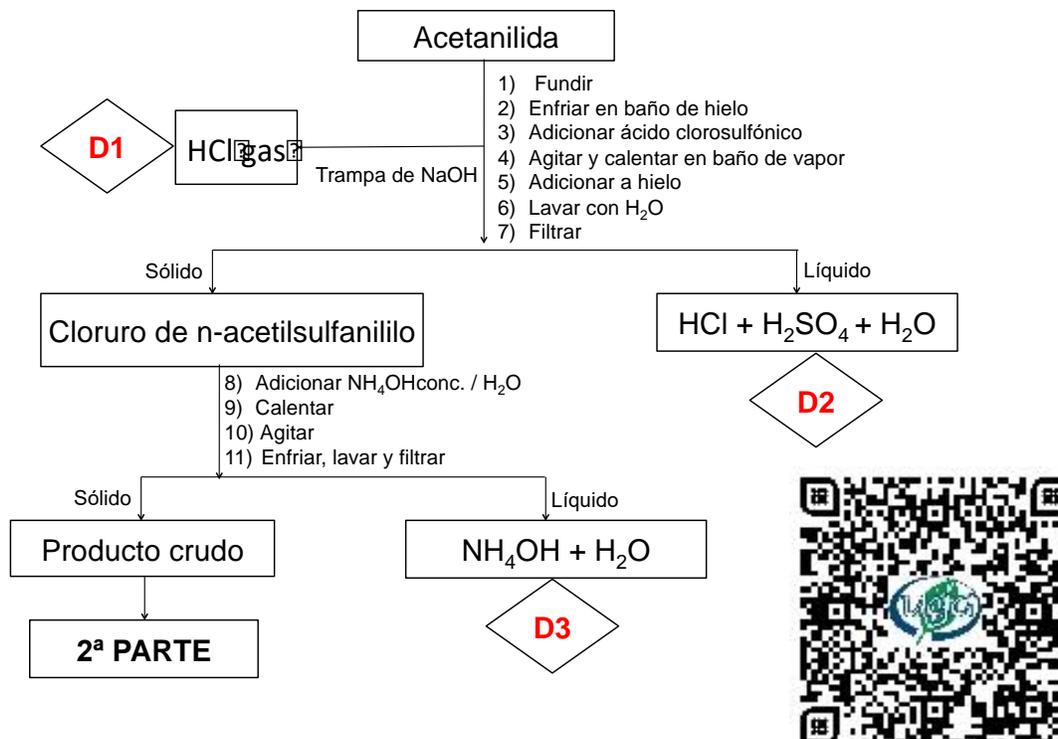
Disolución de NaOH al 33%

Pesar 330 g de hidróxido de sodio (NaOH) y verter dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 500 mL de agua destilada y se encuentre dentro de un baño de hielo, agite suavemente la disolución, afore el matraz lentamente hasta un volumen final de 1000 mL (1 L). La disolución desprende calor, prepararla dentro de un baño de hielo

XI. Manejo de residuos.



SÍNTESIS DE SULFANILAMIDA (1ª PARTE).



D1 y D2: Verificar el pH, neutralizar, filtrar si es necesario y desechar por el drenaje..
D3: Neutralizar con precaución y con agua-hielo, desechar con abundante agua.

Diagrama 6. QR / Diagrama de flujo de la obtención de Cloruro de *N*-acetil sulfanilo y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 6B



COMPUESTOS ORGÁNICOS AZUFRADOS

SÍNTESIS DE SULFANILAMIDA II

I. Objetivos.

- c) Efectuar una reacción de hidrólisis de una amida.
- d) Obtener la sulfanilamida, el cual es un producto con actividad farmacológica histórica.

II. Introducción.

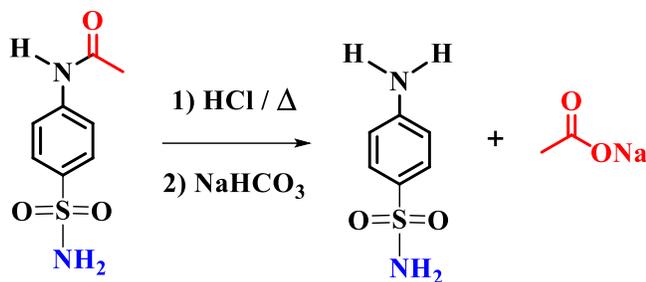
La sulfanilamida es un fármaco antibiótico, la cual fue empleada ampliamente pulverizada sobre las heridas de los soldados durante la Segunda Guerra Mundial por los aliados, lo cual redujo drásticamente las tasas de mortalidad debido a infecciones, en comparación con guerras anteriores tal como las Primera Guerra Mundial. Los antibióticos actuales han relegado a la sulfanilamida a ser un fármaco únicamente empleada para infecciones vaginales ocasionadas por levaduras.

Con este fármaco se inició y desarrolló toda una generación de antibióticos llamados coloquialmente como: *Sulfas*, aproximadamente el 3% de la población mundial presenta una alergia a las sulfas. Actualmente las sulfamidas se encuentran presentes en varios medicamentos tales como medicamentos contra la diabetes mellitus, anticonvulsivos, diuréticos, analgésicos altamente selectivos y algunos todavía antibióticos tales como el sulfametoxazol.

III. Conocimientos previos.

1. Reacciones de sustitución Nucleofílica sobre ácidos clorosulfónicos.
2. Hidrólisis de amidas, provenientes de ácidos carboxílicos.
3. Hidrólisis de sulfamidas, (amidas de ácidos sulfónicos).
4. Aplicación general de sulfas en general.
5. Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reacción y Relación Estequiométrica.



	Cloruro de <i>N</i> -acetil sulfanilo	HCl 15%	Sulfanilamida
Masa molar (g/mol)			
Masa (g)			
Densidad (g/mL)			
Cantidad de sustancia (mmol)			
Propiedades fisicoquímicas			

V. Reactivos.

Reactivos	Cantidad
Ácido clorhídrico 15%	25 mL
Bicarbonato de sodio	El necesario

VI. Material.

Agitador de vidrio	1	Matraz Kitasato de 125 mL con manguera	1
Agitador magnético de ½'	1	Nave de pesado	1
Cámara de elución con tapa	1	Parrilla de calentamiento con agitación	1
Embudo de vidrio de filtración	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Pipeta graduada de 5 mL	1
Espátula	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Frasco vial	1	Recipiente de peltre	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2	Vaso de precipitados de 50 mL	1
Matraz Erlenmeyer de 125 mL	1	Vidrio de reloj	1

VII. Procedimiento experimental.

Verter el producto totalmente seco previamente sintetizado, al interior de un matraz Erlenmeyer de 125 mL provisto de un agitador magnético y adiciona lentamente 25 mL de disolución de HCl al 15%, coloca esta reacción a ebullición sobre una parrilla de calentamiento con agitación magnética durante un lapso de 30 minutos, verificando continuamente que no se seque la reacción, en caso de ser necesario adiciona más agua para mantener constante un volumen de 25 mL.

Finalizado este tiempo de reacción, retira el matraz del calentamiento y permite se tempere unos minutos, enseguida enfría el matraz bajo el chorro del grifo de agua, si se observa turbidez al interior del matraz al bajar la temperatura, se debe regresar al calentamiento en la parrilla durante unos 5 minutos más. De no mostrarse dicha turbidez, agrega cuidadosamente NaHCO_3 sólido y con agitación permanente hasta lograr un $\text{pH}=8$. Cuando se ha alcanzado el pH solicitado, enfría la mezcla de reacción dentro de un baño de hielo para favorecer la precipitación del sólido, si es necesario induce la precipitación raspando las paredes del recipiente y filtra al vacío el sólido formado. Pesar el sólido formado para determinar el peso del sólido y su % de rendimiento crudo.

Recrystalizar el sólido filtrado de agua como disolvente ideal, seca bien el sólido, cuantifica la masa final recrystalizada, determina su punto de fusión y realiza una cromatografía en capa fina empleando como eluyente hexano: acetato de etilo (1:1).

VIII. Cuestionario.

- 1) ¿Qué reacción se lleva a cabo sobre la “diamida” cuando se ebulle en presencia de HCl acuoso?
- 2) ¿En que se fundamenta la hidrólisis selectiva de la amida carboxílica sobre la sulfamida?
- 3) ¿Por qué es necesario adicionar NaHCO_3 ?
- 4) ¿Por qué es tan importante que la disolución final tenga un $\text{pH}=7$? ¿Qué pasaría si la disolución se deja en $\text{pH}=6$?

IX. Bibliografía.

- 1) Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2da Edición, México.
- 2) Pavia Donald L., Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach **2006**, Cengage Learning Brooks/Cole Laboratory Series, 4ta. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
- 3) Vogel, A. I., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry **1996**, Prentice Hall, 5ta. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
- 4) Williamson Kenneth, Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Cengage Learning Brooks/Cole, 6ta Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
- 5) Brewster R.Q., Vanderwerf C.A., McEwen W.E, Curso Práctico de Química Orgánica **1970**, Editorial Alhambra, 2da Edición, México.
- 6) Carey Francis A. Química Orgánica **2014**, McGraw-Hill, 9ena Edición, México.
- 7) Wade, L. G., JR., Química Orgánica **2014**, Pearson- Prentice Hall, 7ma. Edición México.

X. Apéndice. Preparación de reactivos.

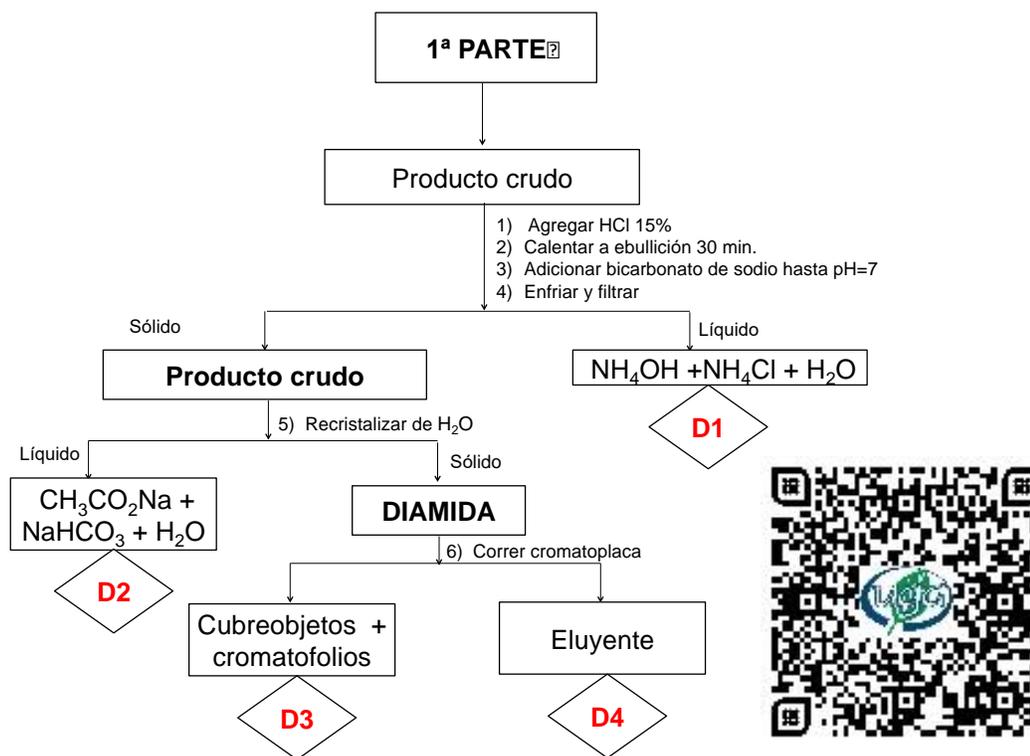
Solución HCl al 15% (1L)

Medir con una probeta graduada 150 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl) y adicionarlo lentamente dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 830 mL de agua destilada, posteriormente aforarlo con agua destilada, el matraz aforado debe encontrarse dentro de un baño de hielo, agitar suavemente hasta homogenizar, proceder a verter dentro del recipiente donde se almacenará. Importante: NO invertir el orden de adición, use bata, guantes y lentes de seguridad. La solución desprende calor.

XI. Manejo de residuos.



SÍNTESIS DE SULFANILAMIDA (2ª PARTE)



- D1:** Neutralizar con precaución con hielo agua y en la campana. Filtrar los sólidos y enviar a incineración.
D2: Solución ácida. Se filtra y desecha neutra o puede usarse para neutralizar.
D3: Se mandan a incineración.
D4: Recuperar el disolvente para su reutilización.

Diagrama 7. QR / Diagrama de flujo de la obtención de Sulfanilamida y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 7



CARBONILOS I

SÍNTESIS DE IMINAS

I. Objetivos.

- a) Ilustrar una reacción de formación del enlace doble carbono-nitrógeno (iminio), para producir una imina.
- b) Obtener *N*-[(*E*)-fenilmetilén]anilina, *N*-bencilidénanilina

II. Introducción.

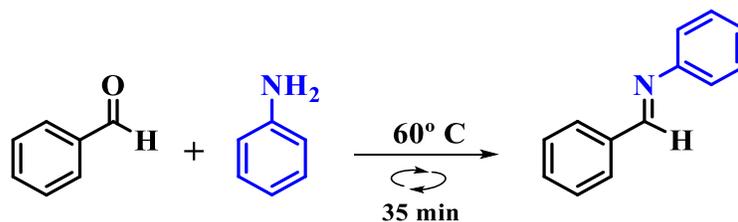
Las iminas son compuestos que contienen un doble enlace C=N, que pueden contener sustituyentes tanto sobre el carbono como el nitrógeno, los cuales pueden ser idénticos o diferentes. Las iminas resultan de la típica reacción de condensación entre un compuesto carbonílico y NH₃ o amina primaria, los compuestos resultantes con amoniaco, no son estables termodinámicamente, mientras que aquellos formados con aminas primarias son estables, y de gran estabilidad si el sustituyente sobre el nitrógeno es un anillo aromático, y suelen llamarse Bases de Schiff.

Aunque el método de síntesis de iminas suele ser reversible y requieren largos tiempos de reacción, de igual manera suele utilizarse catálisis ácida y agentes deshidratantes o incluso remoción azeotrópica de agua para favorecer el completado de la síntesis. Los nombres genéricos que reciben las iminas son: aldouminas y cetoiminas dependiendo si provienen de la condensación con aldehídos o cetonas respectivamente.

III. Conocimientos previos.

1. Características de las iminas y enaminas.
2. pH óptimo para la síntesis de iminas
3. Reacciones de adición nucleofílica a grupos carbonilo.
4. Reacciones del grupo carbonilo con aminas primarias y secundarias.
5. Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reacción y Relación Estequiométrica.



	Benzaldehído	Anilina	N-bencilidenanilina
Masa molar (g/mol)			
Volumen (mL)			
Densidad (g/mL)			
Cantidad de sustancia (mmol)			
Equivalentes químicos			
Propiedades físicas			

V. Reactivos.

Reactivos	Cantidad
Benzaldehído	0.45 mL
Anilina	0.4 mL
Etanol	6.0 mL

VI. Material.

Barra para agitación magnética	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Cámara de elución con tapa	1	Pinzas de 3 dedos c/ nuez p/ microescala	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Espátula	1	Recipiente de peltre	1
Frasco vial	1	Refrigerante de aire entrada 14/23	1
Matraz bola de fondo plano de 10 mL	1	Termómetro de -10 a 200° C	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2	Vaso de precipitado de 20 mL	1
Matraz Kitasato de 50 mL con manguera	1	Vaso de precipitados de 50 mL	1
Parrilla de calentamiento con agitación	1	Vidrio de reloj	1

VII. Procedimiento

Previo a la realización de la reacción prepara y mantén constante un baño de agua a 60° C en un vaso de precipitado de 50 mL; de igual forma previo al inicio de la reacción, aparte enfría aproximadamente 8-10 mL de etanol al interior de un baño hielo-NaCl, el cual debe estar **HELADO** para usarse posteriormente.

En matraz bola de 10 mL previsto de una barra de agitación magnética adiciona 0.45 mL de benzaldehído, posteriormente adiciona 0.4 mL de anilina recién destilada gota a gota (se forma turbidez al interior del matraz de reacción). Enseguida introduce el matraz

de reacción al baño de agua a temperatura constante de 60° C y coloca un refrigerante de aire y deja la reacción a esa temperatura por lapso de 35 minutos.

Terminado el tiempo de reacción, enfría la reacción a temperatura ambiente, enseguida vierte la mezcla de reacción dentro de un vaso de precipitado de 20 mL que contiene 3 mL de etanol *helado*, enjuaga el matraz de reacción con 1 o 2 mL de etanol helado, e introduce el vaso de precipitado en el baño de hielo por lapso de 5-10 minutos, si pasado este lapso no ha precipitado, induce la cristalización raspando las paredes del vaso de precipitado. Filtra el sólido al vacío sobre el embudo Büchner, realiza 2 lavados con 1 mL de etanol *helado* cada uno. Seca el producto, cuantifica la masa obtenida para que puedas determinar el % rendimiento de reacción, determina el punto de fusión y realiza una CCF empleando patrones diluidos de benzaldehído y anilina, con una mezcla de eluyentes 8:2 (Hex:AcOEt).

VIII. Cuestionario.

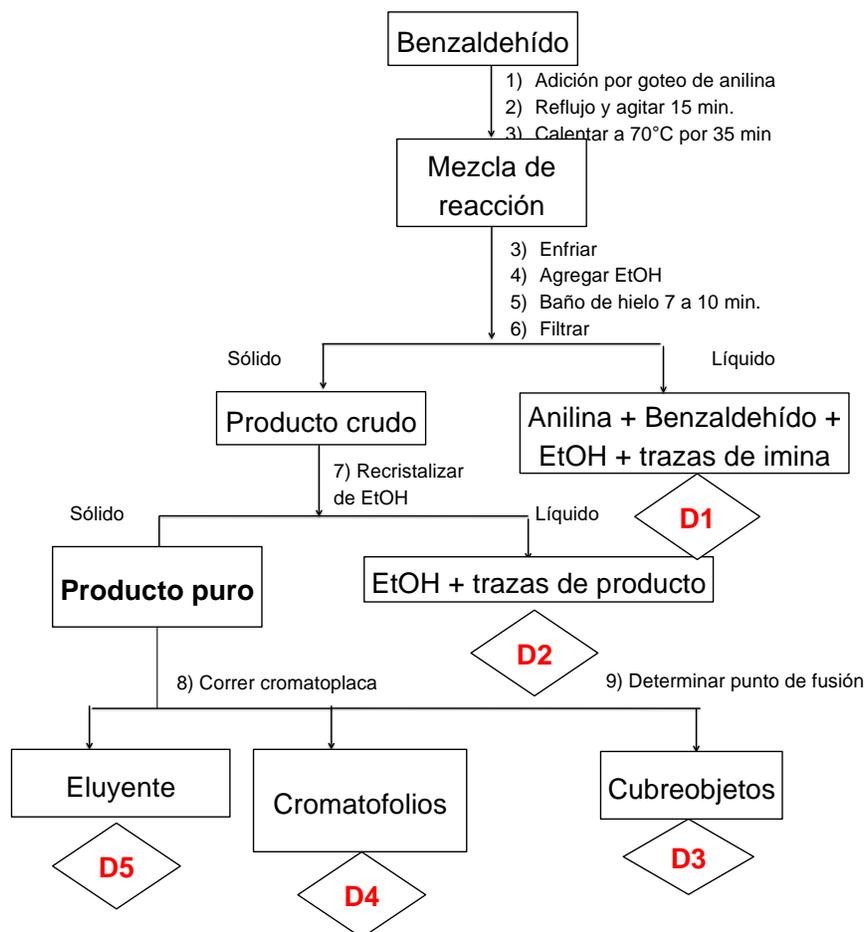
- 1) ¿Cómo afecta el *pH* a su reacción? ¿Qué rango de *pH* es el óptimo? ¿Por qué?
- 2) ¿Qué producto se obtendría si en vez de anilina se utilizara pirrolidina?
- 3) Explique si los aldehídos alifáticos pueden formar iminas por este método.
- 4) ¿Por qué no se recristaliza el producto?

IX. Bibliografía.

1. Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
2. Kenneth, W. Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Editorial Cengage Learning, 6^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
3. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
4. Vogel, A. I., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, **1996**, Prentice Hall 5a. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
5. Pavia Donald L., Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach, **2006**, Cengage Learning, Brooks/Cole Laboratory Series 4a. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.

X. Manejo de residuos.

OBTENCION DE N-[(E)-FENILMETILEN]ANILINA



D1 y D2: Adsorber sobre carbón activado, filtrar y neutralizar. Residuos sólidos enviar a incineración.
D3 y D4: Se empaqueta y se manda a incineración por separado.
D5: Recuperar el eluyente para su reutilización.



Diagrama 8. QR /Diagrama de flujo de la obtención de *N*-bencilidenanilina y su manejo de residuos.



CARBONILOS II

CONDENSACIÓN ALDÓLICA

I. Objetivos.

- Ilustrar una reacción de formación de enlace C-C a través de la formación de un enolato y su respectiva adición Nucleofílica a otro carbonilo.
- Realizar una reacción de condensación Aldólica cruzada dirigida.

II. Introducción.

Los aldehídos y cetonas que muestran hidrógenos alfa al grupo carbonilo sufren con relativa facilidad reacciones de condensación aldólica, debido a la acidez intrínseca que muestran estos hidrógenos, estas reacciones de condensación aldólica son catalizadas por bases fuertes y en menos proporción por ácidos.

La reacción conocida típicamente como condensación aldólica son realmente dos reacciones consecutivas, la primera corresponde a la adición nucleofílica a un segundo grupo carbonilo, esta reacción recibe el nombre de: Adición aldólica y el producto de esta reacción se conoce **β -hidroxi aldehído** o **β -hidroxi cetona**, este producto formado puede fácilmente llevar a cabo una reacción de deshidratación, ya sea térmicamente o catalizado por medio ácido o alcalino, el producto de esta segunda reacción (deshidratación) es el producto final de la reacción de condensación aldólica y recibe el nombre genérico de: compuesto carbonílico α,β insaturado. La formación de este sistema π -conjugado es justamente la fuerza directriz de la reacción de deshidratación espontánea, ya que el producto final es termodinámicamente muy estable.

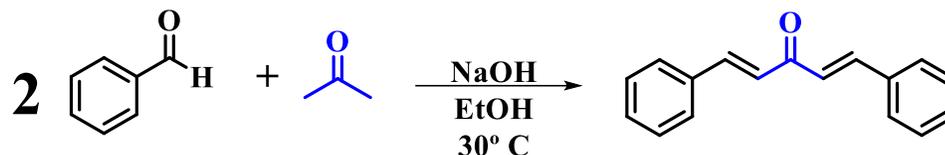
Específicamente cuando se mezclan dos carbonilos diferentes se lleva a cabo una mezcla de diferentes productos, a esta reacción se le conoce como **condensación aldólica cruzada**, sin embargo, cuando se mezcla un carbonilo carente de hidrógenos alfa y un carbonilo con hidrógenos alfa en presencia de un catalizador se lleva a cabo una reacción de **condensación aldólica cruzada dirigida**.

III. Conocimientos previos.

- Reacciones de adición nucleofílica al grupo carbonilo.
- Reacciones de condensación aldólica, condiciones de reacción y productos.
- Reacciones de condensación aldólica cruzada y cruzada dirigida condiciones de reacción y productos.

- 4) Importancia de los productos de condensación aldólica
- 5) Importancia de la deslocalización π en sistemas carbonílicos π -conjugados.
- 6) Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reacción y Relación Estequiométrica.



	Benzaldehído	Acetona	<i>E,E</i> -Dibenzalacetona
Masa molar (g/mol)			
Volumen (mL)			
Densidad (g/mL)			
Cantidad de sustancia (mmol)			
Equivalentes químicos			

V. Reactivos.

Reactivos	Cantidad	Reactivos	Cantidad
Benzaldehído	0.5 mL	Etanol	20 mL
Acetona	0.1 mL	NaOH	0.15 g

VI. Material.

Agitador de vidrio	1	Parrilla de calentamiento con agitación	1
Barra para agitación magnética de 1/2'	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Cámara de elución con tapa	1	Pinzas de 3 dedos c/ nuez para microescala	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Embudo de filtración rápida	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Espátula	1	Termómetro de -10 a 200° C	1
Frasco vial	1	Vaso de precipitado de 20 mL	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2	Vaso de precipitado de 30 mL	1
Matraz Kitasato 50 mL c/ manguera	1	Vidrio de reloj	1

VII. Procedimiento experimental.

En un vaso de precipitado de 20 mL disuelve 1 lenteja de NaOH (aprox 0.15 g) en 2 mL de agua destilada. Por separado en un matraz Erlenmeyer de 25 mL provisto de un agitador magnético, adiciona 6 mL de etanol y 0.50 mL de benzaldehído y coloca este matraz sobre la parrilla de calentamiento y establece en el *display de la parrilla una temperatura de 50*, comienza a calentar esta solución a una temperatura controlada de 30° C, enseguida en presencia de agitación magnética abundante adiciona la disolución de NaOH previamente preparada y después de unos 3 minutos adiciona gota a gota 0.2 mL de acetona, mantén el

calentamiento de la reacción controlada a 30° C por 30 minutos (La temperatura **NO** debe superar los 30° C).

Finalizado el lapso de reacción, detén el calentamiento y deja enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente un par de minutos y enseguida introduce el matraz de la reacción a un baño de hielo y permite que se enfríe la mezcla de reacción unos 5-7 minutos. Filtra al vacío el sólido formado y lava el filtrado con agua fría hasta que el *pH* de las aguas de lavado sea de *pH* =7.

Purifica la dibenzalacetona mediante cristalización simple empleando etanol, si al recrystalizar la dibenzalacetona, la disolución: dibenzalacetona-etanol muestra una coloración naranja-rojiza, verifica el *pH* y si éste es ligeramente alcalino adicione solución de HCl (1:1) hasta *pH* = 7 y continúa con el procedimiento de purificación.

Seca y pesa la masa obtenida de dibenzalacetona, determina el punto de fusión y realiza una CCF comparando el producto obtenido contra la materia prima (1 gota de benzaldehído diluido en 1 mL de AcOEt), empleando como eluyente Hex:AcOEt (4:1), revele empleando luz UV y/o vapores de Yodo.

VIII. Cuestionario.

- 1) ¿Por qué es tan importante el orden de adición de los reactivos?
- 2) ¿Qué pasaría si se adiciona primero la disolución de NaOH a la acetona en vez que al benzaldehído?
- 3) Indique ¿Por qué se pierde fácilmente 1 molécula de agua (reacción de eliminación) en medio alcalino en el producto de adición?
- 4) ¿Cuál es el objetivo de realizar lavados con agua hasta *pH* =7 previo a realizar la recrystalización?
- 5) ¿Por qué es tan importante no exceder el calentamiento de 30° C?
- 6) ¿Cuál es la temperatura máxima que podría llevarse esta reacción en específico?
- 7) ¿Qué características presentan los H's alfa al grupo carbonilo, investiga su valor de *pKa*?

IX. Bibliografía.

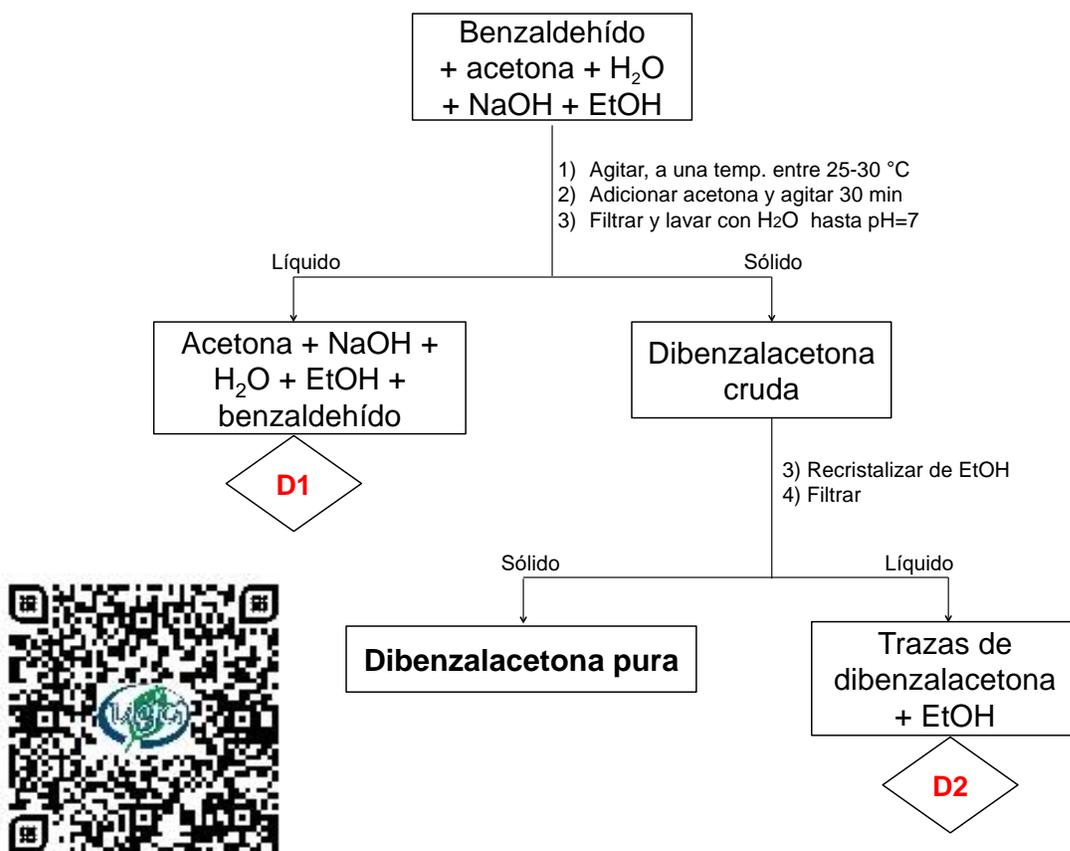
1. Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
2. Kenneth, W. Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Editorial Cengage Learning, 6^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
3. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
4. Vogel, A. I., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, **1996**, Prentice Hall 5a. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
5. Pavia Donald L., Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach, **2006**, Cengage Learning, Brooks/Cole Laboratory Series 4a. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.

6. Wade, L. G., JR., Química Orgánica 2014, Pearson- Prentice Hall, 7ma. Edición México.

X. Manejo de residuos.



OBTENCIÓN DE DIBENZALACETONA



D1 Y D2: Neutralizar, adsorber si tiene color, filtrar y desechar. (Enviar el sólido a incineración).

Diagrama 9. QR / Diagrama de flujo de la obtención de *E,E*-dibenzalacetona y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 9



CARBONILOS III

CONDENSACIÓN BENZOÍNICA

I. Objetivos.

- Efectuar una reacción de aldehídos en la que se invierte la reactividad del grupo carbonilo por la acción de la tiamina.
- Ilustrar una reacción de formación de unión carbono-carbono, para producir una α -hidroxicetona.
- Obtener benzoína a partir de la condensación benzoínica.

II. Introducción.

La reacción de condensación benzoínica, en una reacción de dimerización más que de condensación (ya que no hay pérdida de agua), y es de gran interés químico debido a que durante la reacción existe una inversión en la reactividad del carbonilo, el cual normalmente se comporta como electrófilo, mientras que a través de esta reacción ahora se comportará como nucleófilo fuerte (carbanión estabilizado por efecto inductivo).

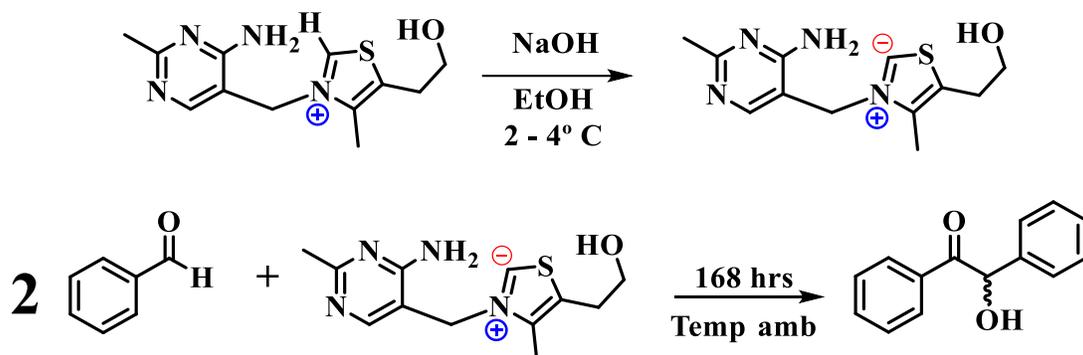
La reacción es forzosamente catalizada por un nucleófilo fuerte tal como cianuro o un carbeno típico ó un carbeno *N*-heterocíclico sobre aldehídos normalmente aromáticos en medio alcalino, en especial se emplea el benzaldehído; el producto de esta reacción es un compuesto conocido de manera genérica: aciloína (benzoína).

Esta reacción es importante ya que, a través de ésta, se pueden obtener materias primas importantes para la síntesis de compuestos heterocíclicos.

III. Conocimientos previos.

- Reacciones de condensación de aldehídos aromáticos.
- Reacción de condensación benzoínica, condiciones de reacción y catalizadores empleados para esta reacción.
- Aplicación de la condensación benzoínica en síntesis orgánica.
- Concepto de Química Verde y sus principios.

IV. Reacciones y Relación Estequiométrica.



	Benzaldehído	Tiamina HCl	NaOH	Benzoina
Masa molar (g/mol)				
Volumen (mL)				
Densidad (g/mL)				
Cantidad de sustancia				
Equivalentes químicos				

V. Reactivos.

Reactivos	Cantidad
Benzaldehído	0.5 mL
Clorhidrato de Tiamina	0.18 g
NaOH	0.25 g
Etanol	10 mL

VI. Material. **El alumno debe traer un vial de 10 mL ámbar 1era sesión.**

1era Sesión			
Espátula	1	Probeta de 10 mL	1
Nave de pesado	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Pipeta de 1 mL	1	Vaso de precipitados de 10 mL	1
Pipeta de 5 mL	1		
2da Sesión			
Agitador de vidrio	1	Matraz Kitasato de 50 mL con manguera	1
Barra de agitación magnética de ½'	1	Parrilla de calentamiento con agitación	1
Cámara de elución con tapa	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Embudo de filtración rápida	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Espátula	1	Vaso de precipitado de 20 mL	1
Frasco vial	1	Vidrio de reloj	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2		

VII. Procedimiento Experimental.

En un frasco vial de 10 mL (*el alumno lo debe de proveer*), disuelve 0.18 g de clorhidrato de tiamina en 1.0 mL de agua destilada, enseguida, adiciona a esta disolución 5 mL de etanol y enfría el vial dentro de un baño de hielo-sal por lapso de 5-10 min.

Una vez enfriada la mezcla anterior y ésta se encuentre aproximadamente entre 2-4° C y con agitación constante, agregar **gota a gota y en un lapso aproximado de 10 minutos**, disolución de **NaOH 10%**, **hasta alcanzar un $pH = 10-11$** (medir el valor de pH de la disolución cuando el volumen total de la disolución sea aproximadamente de 8 mL). Cuando se verifique que la disolución se encuentra realmente a ese valor de pH , se procede a adicionar 0.5 mL de benzaldehído recién destilado.

Agita manualmente y **verifica nuevamente el valor de pH** y que el valor de ésta sea el correcto ($pH = 10-11$), **de ser necesario adiciona más disolución de NaOH 10% gota a gota hasta lograr el pH requerido**. Tapa bien el frasco vial y cúbrelo con papel aluminio, mantenga esta mezcla de reacción en la obscuridad y sin movimiento hasta la siguiente sesión de laboratorio. (Fin de la primera parte)

Segunda sesión.

Pasado la semana de reacción y reposo la mezcla de reacción, retira la mezcla de reacción de la obscuridad y enfría dentro de un baño de hielo-sal durante 5-10 minutos, de ser necesario induce la cristalización raspando las paredes del frasco vial. Filtra al vacío el sólido y lávalo con 3 mL de **agua helada** y 3 mL de **etanol frío**. Cuantifica la masa obtenida del producto crudo y procede a purificarlo mediante cristalización por **par de disolventes**: etanol / agua. Seca bien el producto final, cuantifica la masa final del producto puro, determina su punto de fusión y realiza una CCF empleando como eluyente Hex:AcOEt (8:2).

VIII. Cuestionario.

- 1) ¿A qué reacción se le conoce como condensación benzoínica?
- 2) ¿Cuál es el catalizador utilizado para esta condensación y cómo actúa?
- 3) ¿Cuál es la importancia de la adición de la disolución de NaOH 10%?
- 4) ¿Qué es la Química Verde y cuáles son sus principios?
- 5) ¿Por qué la reacción que se realizó se dice que es acorde a los criterios de la Química Verde?
- 6) Explique si los aldehídos alifáticos pueden formar aciloínas por este método, y si es posible que se requiere para obtenerlas.

IX. Bibliografía.

1. Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9^{na} Edición, México.
2. Kenneth, W. Macro and Microscale Organic Experiments **2010**, Editorial Cengage Learning, 6^{ta} Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
3. Ávila, G.; García, C. *et al* Química Orgánica. Experimentos con un Enfoque Ecológico **2009**, Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial, UNAM, 2^{da} Edición, México.
4. Vogel, A. I., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, **1996**, Prentice Hall 5a. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
5. Pavia Donald L., Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach, **2006**, Cengage Learning, Brooks/Cole Laboratory Series 4a. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
6. Wade, L. G., JR., Química Orgánica **2014**, Pearson- Prentice Hall, 7ma. Edición México.
7. Bruice Paula Yurkanis, Química Orgánica **2008**, Pearson-Prentice Hall, 5ta Edición, México.

X. Apéndice II: Preparación de reactivos.

Disolución de NaOH al 10% (1 L)

Pesar 100 g de hidróxido de sodio (NaOH) y verter dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 500 mL de agua destilada y se encuentre dentro de un baño de hielo, agite suavemente la disolución, afore el matraz lentamente hasta un volumen final de 1000 mL (1 L). La disolución desprende calor.

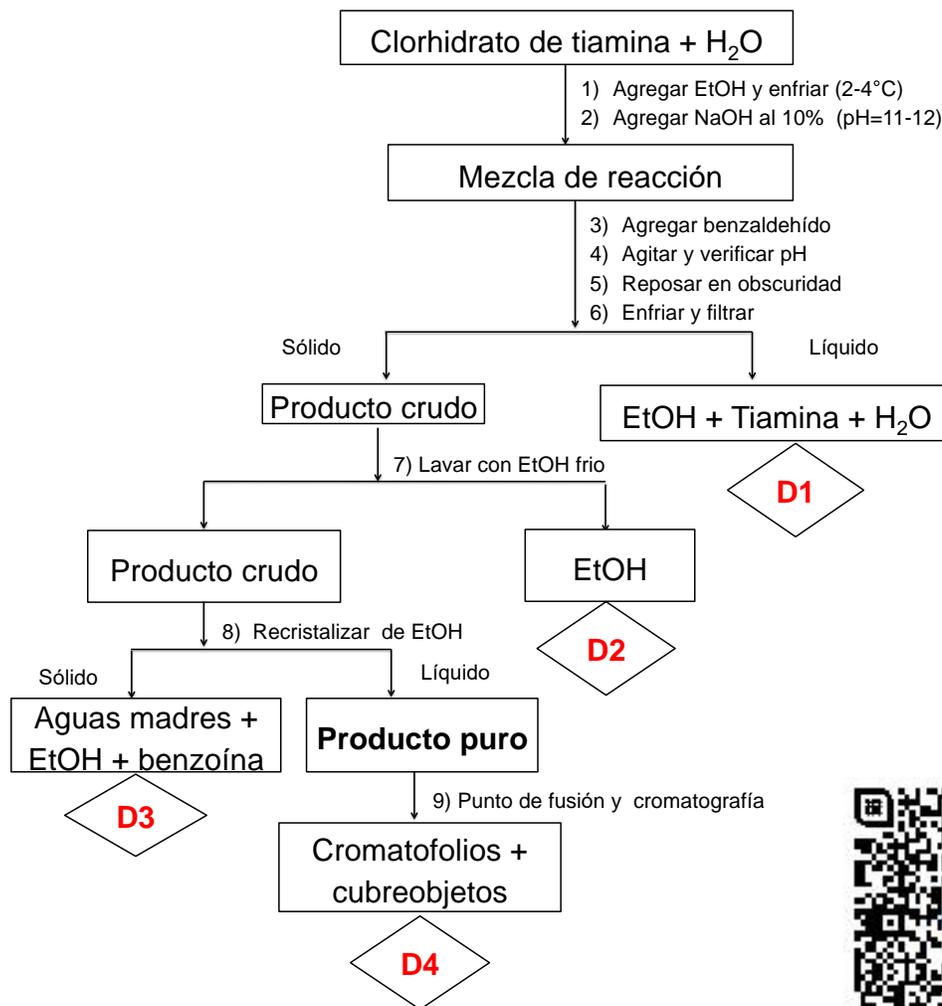
Solución HCl al 50% (1L)

Medir con una probeta graduada 500 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl) y adicionarlo lentamente dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 480 mL de agua destilada y aforar agua destilada, el matraz aforado debe encontrarse dentro de un baño de hielo, agitar suavemente hasta homogenizar, proceder a verter dentro del recipiente donde se almacenará. *Importante:* NO invertir el orden de adición, use bata, guantes y lentes de seguridad. La solución desprende calor, se sugiere prepararlo dentro de un baño de hielo.

XI. Manejo de residuos.



CONDENSACIÓN BENZOÍNICA CON TIAMINA



D1 y D3: Desechar neutros, debido a que su contenido de etanol es menor al 1%.

D2: Se guarda para su recuperación

D4: Se empaqueta y se manda a incineración.



Diagrama 10. QR / Diagrama de flujo de la obtención Benzoína y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 10



CARBONILOS IV

SÍNTESIS DE OXIMAS

I. Objetivos.

- Ilustrar una reacción de formación del enlace doble carbono-nitrógeno-hidroxilo (oxima), para producir una oxima.
- Síntetizar (*E*)-feniletan-1-ona oxima ó acetofenona oxima.

II. Introducción.

Las oximas son compuestos que se obtienen mediante una sencilla reacción de condensación de hidroxilamina y un aldehído (aldoxima) o una cetona (cetoxima), normalmente se forman 2 isómeros, sin embargo, el isómero *trans* (*E*) termodinámicamente más estable, está favorecido ampliamente.

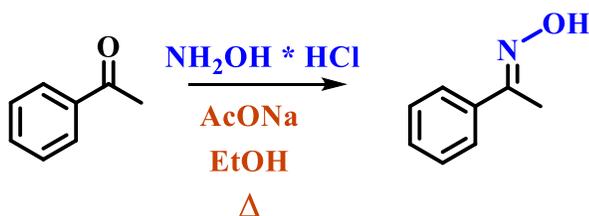
El interés en la síntesis de oximas es debido a que son estructuras valiosas, versátiles y gran utilidad en química medicinal, de materiales y como intermediarios sintéticos. Las oximas muestran sitios nucleofílicos tanto en el nitrógeno y el oxígeno por su parte el carbono que sostiene la oxima es un sitio altamente electrofílico. Las oximas comparten algunos puntos en común con las iminas, las cuales incluyen la posibilidad de ser convertidas en aminas a través de la reducción de estos compuestos a través de agentes reductores, además de ser más estables frente a la hidrólisis que las iminas.

En la espectroscopia de IR las oximas muestran 3 bandas características 3600 cm^{-1} (O-H), 1665 cm^{-1} (C=N) y 945 cm^{-1} (N-O).

III. Conocimientos previos.

- Características y reactividad de oximas.
- Mecanismo para la síntesis de oximas.
- Condiciones para la Aminación reductiva de oximas.
- Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos.

IV. Reacción y Relación Estequiométrica.



	Acetofenona	NH ₂ OH*HCl	AcONa	Oxima
Masa molar (g/mol)				
Volumen (mL)				
Densidad (g/mL)				
Cantidad de sustancia				
Equivalentes químicos				
Propiedades físicas	202° C Ebull	152° C Descomp	324° C Fus	55-60° C Fus

V. Reactivos.

Reactivo	Cantidad	Reactivo	Cantidad
Acetofenona	0.6 mL	Etanol	9 mL
Clorhidrato de hidroxilamina	0.43 g	Hexano	9 mL
Acetato de sodio	0.63 g	AcOEt	1 mL

VI. Material.

Agitador de vidrio	1	Nave de pesado	1
Barra para agitación magnética 1/4''	1	Parrilla calentamiento agitación magnética	1
Bomba de recirculación	1	Pinzas para microescala	1
Cámara de elución con tapa	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Colector 14/23	1	Probeta graduada de 10 mL	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Refrigerante de agua con mangueras	1
Embudo de filtración rápida	1	Recipiente de peltre	1
Espátula	1	Recipiente de plástico para hielo	1
Frasco vial	1	T de destilación	1
Matraz bola fondo plano 25 mL	1	Tapón de vidrio esmerilado 14/23	1
Matraz Erlenmeyer de 25 mL	2	Vaso de precipitado de 30 mL	1
Matraz Kitasato de 50 mL c/ manguera	1	Vidrio de reloj	1

VII. Procedimiento Experimental.

Dentro de un matraz bola de fondo plano de 25 mL provisto de agitador magnético adicionar 0.6 mL de acetofenona, 0.43 g de clorhidrato de hidroxilamina, 0.63 g de acetato de sodio y disolver los reactivos en 9 mL de etanol. A la disolución resultante se le acopla un refrigerante de agua y se calienta a reflujo por lapso de 30 minutos.

Finalizado el tiempo de reacción montar sobre el matraz de reacción un sistema de destilación simple y evaporar el disolvente (etanol) hasta que quede al interior del matraz de reacción aproximadamente 1 mL de disolución, el etanol destilado se procede a desecharlo en el recipiente correspondiente para residuos, mientras que el matraz con la mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente posteriormente se vierte al interior de un vaso de precipitado de 30 mL que contiene 10 mL de agua *helada*, precipitando inmediatamente la oxima, el vaso de precipitado se introduce en un baño de hielo y se deja reposar por un lapso de 5 minutos para maximizar la precipitación de la oxima (se puede raspar paredes para favorecer la precipitación). El producto sólido se filtra al vacío y el sólido filtrado se lava con agua helada (2 x 5 mL).

Pesar la oxima cruda y guardar un poco para determinar punto de fusión y CCF. La oxima cruda se recristaliza empleando hexano como disolvente ideal. Se seca bien el sólido recristalizado, se pesa la masa recristalizada para cuantificar el rendimiento de la reacción, se determina punto de fusión y se realiza una CCF empleando como eluyente Hexano:AcOEt (9:1) comparando acetofenona (diluida) la oxima cruda y la oxima recristalizada, observa y discute las diferencias observadas.

VIII. Cuestionario.

- 1) ¿La síntesis de oximas requiere de catálisis ácida? justifica tu respuesta.
- 2) ¿Cuántos isómeros posibles para la obtención de oximas son posibles? ¿Cuál es el termodinámicamente más estable? Justifica
- 3) ¿Bajo qué condiciones las oximas sufren reducción para obtenerse aminas primarias?
- 4) ¿Cómo puedes usar la oximas como intermediarios sintéticos?

IX. Bibliografía.

1. Carey F. A.; Giuliano R. M. Química Orgánica **2014**, Editorial McGraw Hill, 9na Edición, México.
2. Wade, L. G., JR., Química Orgánica **2014**, Pearson- Prentice Hall, 7ma. Edición México.
3. Verma, A; Goyal, N. Modification and optimization of a two-step oxidation-oxime experiment for pophomore level laboratory course. *J. Chem Educ.* **2020**, 97, 11, 4123-4126.

X. Manejo de residuos.



SÍNTESIS DE OXIMAS (E)-1-Feniletan-1-ona oxima

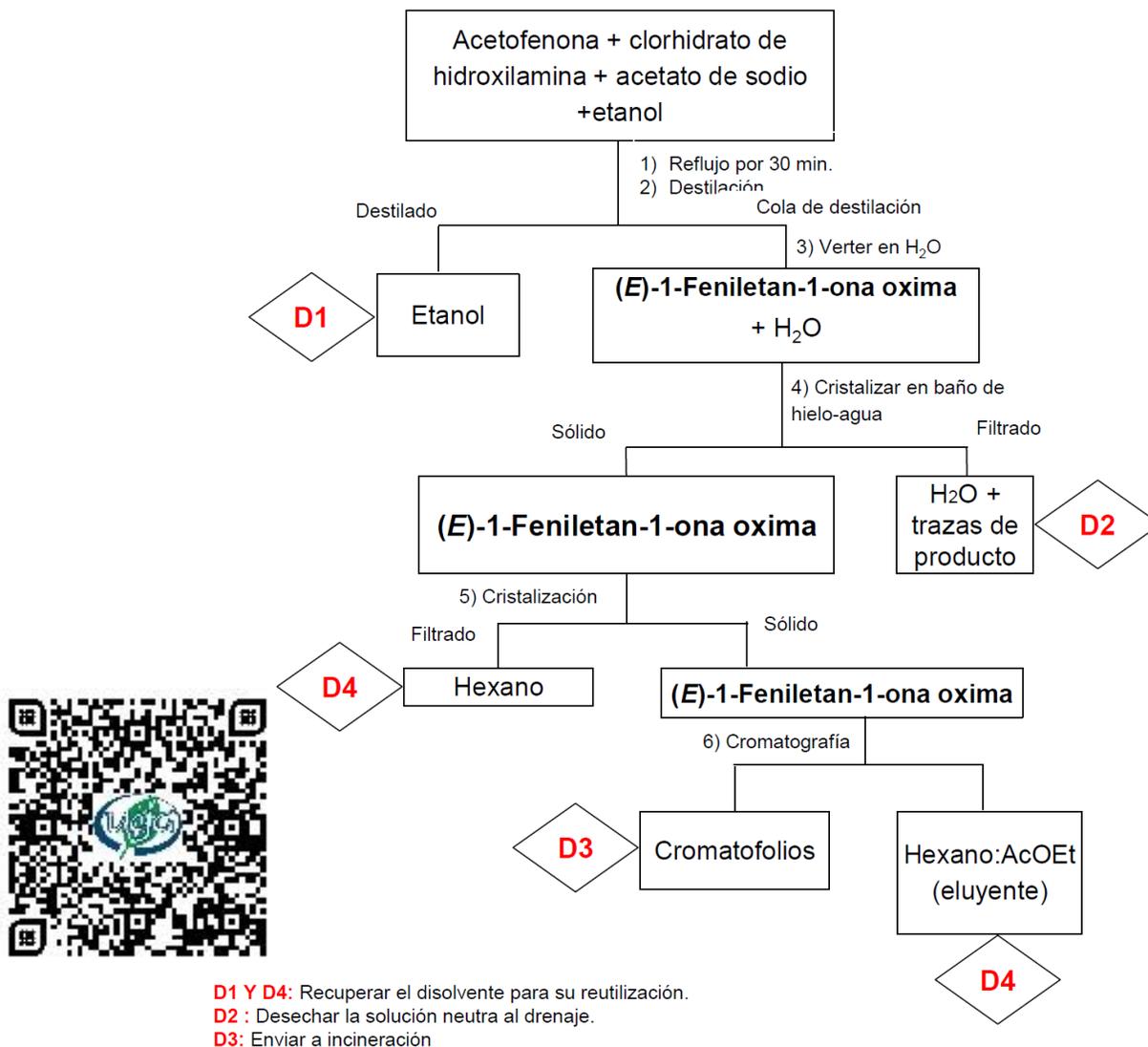


Diagrama 11. QR / Diagrama de flujo de la obtención la oxima y su manejo de residuos.

PRÁCTICA 11



CARBONILOS V

OLEFINACIÓN DE WITTIG

I. Objetivos.

- 1) Ejemplificar la síntesis de alquenos mediante la reacción de Wittig en la cual se hace reaccionar un carbonilo con un yluro de fosfonio.
- 2) Realizar una reacción de Wittig en medio acuoso, considerada como química sustentable.
- 3) Confirmar la configuración del alqueno obtenido mediante el análisis espectroscópico del producto por ^1H RMN.

II. Introducción.

En términos generales la olefinación de Wittig es una reacción química orgánica en la cual se hace reaccionar a un aldehído/cetona en presencia de un yluro de trifenilfosfonio, para dar como producto un alqueno y óxido de trifenilfosfina como subproducto.

Esta reacción fue nombrada en honor al químico alemán Georg Wittig quien la describió por primera vez a mediados de la década de 1950s, quien posteriormente recibió el premio Nobel de Química en 1979.¹

Las condiciones de reacción convencionales para la formación selectiva de alquenos con configuración *E*, emplean yluros estabilizados y aldehídos, así como que en la mayoría del tiempo son realizadas en disolventes orgánicos tales como tolueno, DMF o DMSO. Si se emplean aldehídos, la geometría del doble enlace del alqueno formado es fácilmente predicho, si se emplean yluros no estabilizados se obtiene con alta selectividad la configuración *Z* del alqueno, por su parte si el yluro está estabilizado (proveniente de ésteres o cetonas) el alqueno *E* es obtenido con alta selectividad.

Históricamente las metodologías para llevar a cabo la reacción de Wittig habían empleado reactivos peligrosos y procedimientos relativamente complicados para ser enseñados en el laboratorio de docencia a nivel licenciatura, sin embargo, actualmente con las técnicas de laboratorio moderno, la síntesis de Wittig ha podido

ser realizadas a nivel licenciatura con procedimientos bastantes sencillos y más seguros.

El uso de agua como disolvente en la reacción de Wittig ya ha sido empleada con anterioridad, usando sales de fosfonio modificadas las cuales son solubles en agua, permiten que este tipo de reacciones sean consideradas dentro del ámbito de química verde.²

III. Conocimientos previos.

- 1) Características de Yluros de fósforo.
- 2) Condiciones convencionales de reacción de la reacción de Wittig.
- 3) Mecanismo de reacción de la olefinación de Wittig.
- 4) Selectividad de la conformación de los alquenos obtenidos por la reacción de Wittig y las condiciones de reacción para obtener los isómeros *E* y *Z*.
- 5) Otros métodos de olefinación: Julia, Horner-Wadsworth-Emmons, reactivo de Tebbe.
- 6) Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos

IV. Reactivos

4-nitro benzaldehído	0.6 mL	Bromoacetato de etilo	0.9 mL
Trifenilfosfina	1.45 g	NH ₄ OH concentrado	5 mL
Disolución Saturada NaHCO ₃	10 mL	Disolución NaHSO ₃ 10%	10 mL
Disolución Saturada NaCl	10 mL	Etanol	15 mL

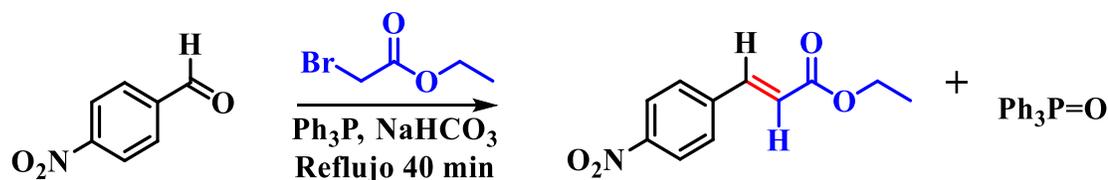
V. Material

Barra de agitación magnética ½ ''	1	Parrilla calentamiento y agitación	1
Bomba de recirculación	1	Pinzas de 3 dedos microescala	1
Cámara de elución con tapa	1	Pinzas de 3 dedos con nuez	2
Embudo Büchner de plástico	1	Probeta 10 mL	1
Embudo de filtración rápida	1	Recipiente de peltre	1
Embudo de separación/tapón 50 mL	1	Recipiente de plástico p/ hielo	1
Espátula	1	Refrigerante de agua c/mangueras	1
Matraz bola fondo plano 25 mL 14/23	1	T destilación c/ oliva microescala	1
Matraz bola fondo plano 125 mL 14/23	1	Trampa para gases	1
Matraz Erlenmeyer 50 mL	3	Vaso de precipitado de 30 mL	2
Matraz Kitasato 50 mL c/ manguera	1	Vaso de precipitado de 50 mL	1
Matraz Kitasato 125 mL	1	Vial de vidrio	2
Nave de pesado	1	Vidrio de reloj	1

VI. Reacción y Relación estequiométrica.

	4-nitro benzaldehído	Bromoacetato de etilo	Trifenilfosfina	4-nitrocinaamato de etilo
Masa molar (g/mol)				
Masa (g)				
Densidad (g/mL)				
Cantidad de sustancia (mmol)				
Propiedades fisicoquímicas				Fusión 136–137° C

¡Lacrimógeno!



VII. Procedimiento experimental.

Dentro de un matraz bola de 25 mL de fondo plano provisto con una barra de agitación magnética añadir 1.45 g de trifenilfosfina, 10 mL de disolución saturada de NaHCO_3 y 0.6 gramos de *p*-nitrobenzaldehído. Adaptar un refrigerante de agua en posición de reflujo, encima del refrigerante de agua adapta una T de vacío con oliva/tapón de vidrio que fungirá como trampa de gases, la manguera debe llegar a un matraz Kitasato de 50 mL que contiene en su interior 5 mL de NH_4OH , revisar con cuidado que el tubo de vidrio esté inmerso dentro del NH_4OH , cubrir con parafilm la unión de la manguera y trampa de gases (**Figura 3**).

Una vez montado todo el sistema, destapar el refrigerante y medir con la jeringa con mucho cuidado 0.9 mL de bromoacetato de etilo y adicionarlo rápidamente en una sola operación (**Precaución Lacrimógeno**) cuidado de no tocar las paredes del matraz para no contaminar el reactivo, una vez vertido el bromoacetato de etilo, volver a adaptar el refrigerante de agua y calentar a reflujo la mezcla de reacción por lapso 30 minutos con agitación vigorosa la mezcla heterogénea resultante, la reacción procede en la interfase.

Después del tiempo de reacción, retirar el matraz del calentamiento y dejar enfriar a temperatura ambiente. Transferir el contenido del matraz bola a un embudo de separación

De 50 mL, realizar una extracción múltiple con 15 mL de AcOEt (3X5 mL), juntar todas las fases orgánicas y desechar la fase acuosa al final.

Lavar la fase orgánica con 10 mL de disolución de NaHSO₃ 10%, reservar la fase orgánica; enseguida la fase orgánica se vuelve a lavar ahora con 10 mL de salmuera (disolución saturada NaCl), reservar de nuevo la fase orgánica. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, hasta retirar el exceso de agua.

La fase orgánica, previamente desecada con Na₂SO₄ se vierte al interior en un matraz bola de 125 mL con ayuda de un embudo de filtración y un poco de algodón, enjuagar el Na₂SO₄ empleado con 3 mL más de AcOEt, evaporar el disolvente al vacío empleando rotavapor (en el matraz quedará una disolución de color café). Enfriar la disolución en baño de hielo, se debe formar un sólido amarillo-marrón al enfriarse y adicionar 6 mL de etanol helado y disociar el sólido con ayuda de una espátula, el producto deseado precipitará.

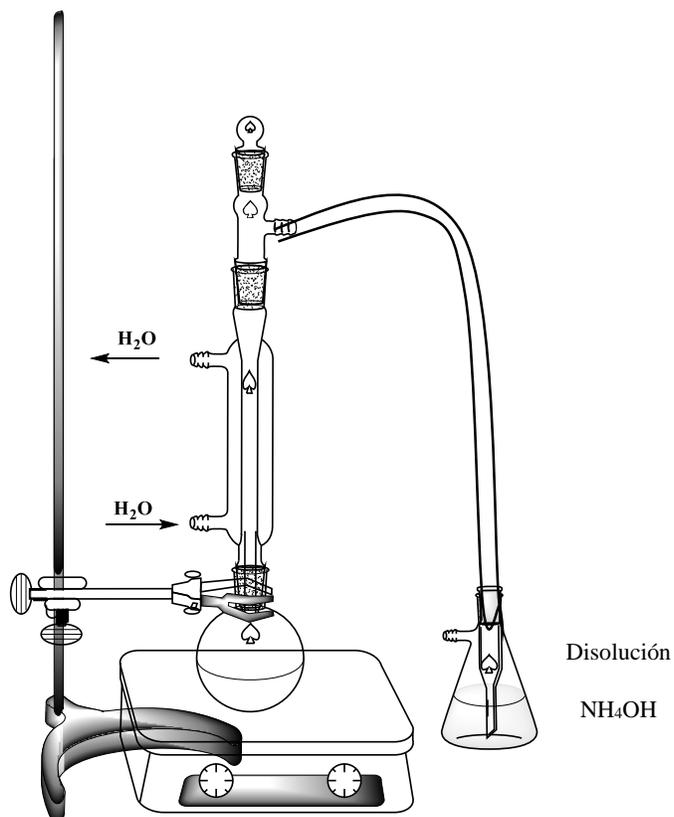


Figura 3. Sistema para la reacción de Wittig.

El óxido de trifenilfosfina (subproducto) queda disuelto en el etanol, mientras que el producto cristaliza lentamente al enfriarse la disolución, filtrar al vacío y lavar los cristales con 6 mL etanol helado (en 2 lavados de 3 mL c/u). Cuantificar la masa obtenida, determinar el punto de fusión del producto crudo y realizar una CCF del

producto contra *p*-nitro benzaldehído como referencia de materia prima, empleando como eluyente Hex:AcOEt 8:2.

VIII. Cuestionario.

1. ¿Por qué se obtiene el alqueno con configuración *E* principalmente?
2. ¿Qué función tienen los lavados con NaHSO₃ y NaCl a la mezcla de reacción?
3. ¿Qué información te brinda la cromatoplaaca realizada?
4. ¿Cómo podrías confirmar que se obtuvo el alqueno con configuración *E*?
5. Justifica con bases científicas por qué el Óxido de trifenilfosfina es soluble en etanol y el producto no lo es.

IX. Bibliografía.

1. a) Wittig, G.; Schönllkopf, U. *Chem. Ber.* **1954**, 87(9), 1318-1330. b) Wittig, G. *Science* **1980**, 210(4470), 600-604
2. a) El Batta, A.; Jian, C.; Zhao, W.; Anness, R.; Cooksy, A.L.; Bergdahl, M. *J. Org Chem.* **2007**, 74(14), 5244-5259. b) Leung, S.H.; Angel, S.A. *J. Chem. Educ.* **2004**, 81(10), 1492-1493. c) Wu, J.; Li, D.; Zhang, D. *Synth. Commun.* **2007**, 35(19) 2543-2551. d) Kelly, M.J.B.; Fallot, L.B.; Gustafson, J.L.; Bergdahl, M. *J. Chem. Educ.* **2016**, 93(9), 1631-1636.
3. McMurry, J. *Organic Chemistry 2023*, Editorial Openstax, 10ma Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
4. Bruice, Paula Yurkanis *Química Orgánica 2008*, Editorial Prentice Hall, 5ta. Edición, México.
5. Carey Francis A. *Química Orgánica 2014*, Editorial McGraw-Hill, 9na. Edición, México.

X. Apéndice. Preparación de reactivos.

Disolución de NaHCO₃ Saturada (1L)

Pesar 150 g de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y verter dentro de un vaso de precipitados de 1 L que contenga 1000 mL de agua destilada y agite hasta su total disolución. Una vez disuelto, verter al interior de un recipiente etiquetado como Bicarbonato de sodio saturada.

Disolución de NaHSO₃ 10% (1L)

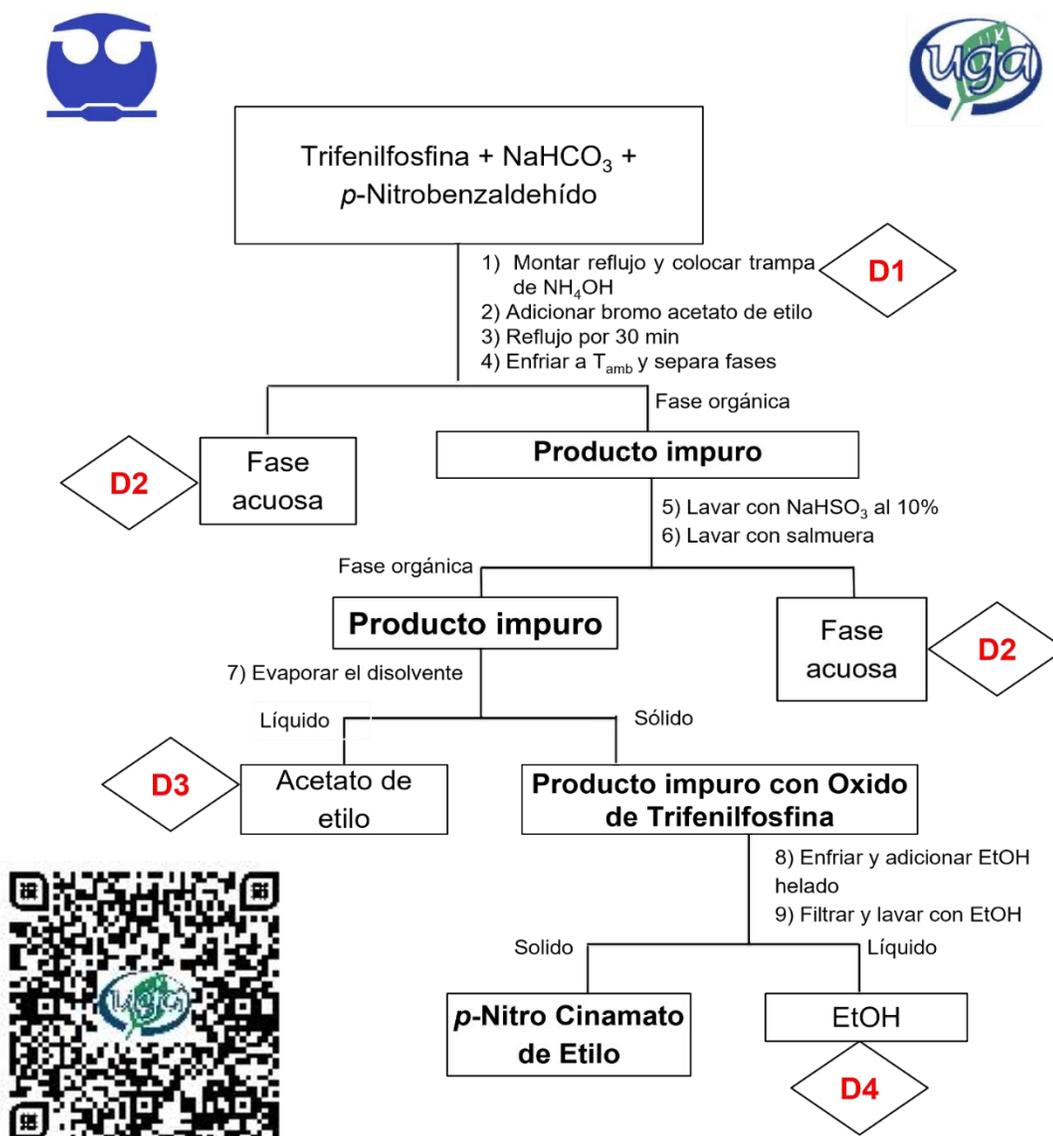
Pesar 100 g de NaHSO₃ y añadirlos al interior de un matraz aforado de 1000 mL, se adicionan 800 mL de agua y agitar hasta su total disolución, posteriormente aforar a 1000

mL con agua destilada, verter al interior de un recipiente etiquetado como NaHSO_3 10% (Bisulfito de sodio).

Disolución de NaCl Saturada / Salmuera (1L)

Pesar 350 gramos de NaCl y añadirlos al interior de un vaso de precipitados que contengan 1000 mL de agua destilada, agitar hasta su total disolución, posteriormente verter dentro de un recipiente etiquetado como Salmuera o Disolución saturada de NaCl .

XI. Manejo de residuos.



D1 Y D2: Desechar neutro.
D3 y D4: Destilar para su re-uso.

Diagrama 12. QR/Diagrama de flujo de la reacción de Wittig y su manejo de residuos

PRÁCTICA 12



CARBONILOS VI

IDENTIFICACIÓN DE CARBONILOS

I. Objetivos.

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

II. Introducción.

La reactividad física y química intrínseca de las moléculas orgánicas está fundamentada principalmente en la presencia de ciertos grupos funcionales o “familias químicas”. Los grupos funcionales son agrupaciones de átomos que se mantienen constantes tanto en su disposición espacial como en su conectividad de los mismos, y es debido a esa regularidad que les confieren propiedades físicas y químicas similares a las estructuras químicas que las presentan en su esqueleto hidrocarbonado.

Las reacciones típicas de cada grupo funcional ocurren en el grupo de átomos que forman dicho grupo funcional, y son éstas reacciones las que nos permiten la identificación cualitativa de las moléculas.

El grupo carbonilo debido a la alta reactividad que muestra, tiene una serie de pruebas que facilita su identificación, sin embargo, varias de estas reacciones no son exclusivas del grupo carbonilo, es por ello que con el advenimiento de las técnicas espectroscópicas que estas pruebas a la gota han ido desapareciendo poco a poco.

III. Conocimientos previos.

- 1) Reacciones de identificación del grupo carbonilo (2,4-DNFH).
- 2) Fundamento y mecanismo de la oxidación de aldehídos (Jones, Tollens).
- 3) Fundamento y mecanismo de la oxidación de metilcetonas (Haloformo).
- 4) Propiedades físicas, químicas y toxicológicas (CRETIB) de reactivos y productos

IV. Reactivos

Benzaldehído	1 mL	Butan-2-ona	1 mL
Formaldehído	1 mL	Acetofenona	1 mL
Propanaldehído	1 mL	Metil isobutilcetona	1 mL
Glucosa	1.0 g	Dibutilcetona	1 mL
Disolución de NaOH 10%	16 mL	Disolución H ₂ CrO ₄	2 mL
Disolución de 2,4-DNFH	16 mL	Disolución AgNO ₃ 5%	8 mL
Solución de NH ₄ OH 25%	8 mL	Disolución KI-I ₂	10 mL
1,4-Dioxano	El necesario	HNO ₃ concentrado	El necesario

V. Material

Baño María eléctrico	1	Pinzas para tubo de ensaye	1
Embudo Büchner con alargadera	1	Pinzas de 3 dedos con nuez	1
Espátula 1	1	Recipiente plástico para hielo	1
Gradilla	1	Tubos de ensaye	10
Matraz Kitasato de 50 mL c/ manguera	1	Vaso de precipitado de 400 mL	1

VI. Procedimiento experimental.

Indicaciones generales de importancia.

Antes de llevar a cabo cada prueba, los tubos y el material que se van a usar deben estar limpios. Al usar los reactivos, tener cuidado de no contaminarlos.

Usar las cantidades de reactivos y problemas especificados en cada prueba, ya que un exceso puede llevar a una interpretación errónea.

a) Identificación del grupo carbonilo.

Agregar aproximadamente 0.2 mL del problema y adicionar 2 mL de disolución de 2,4-dinitrofenilhidracina (2,4-DNFH). En caso de no observar la formación de un precipitado, calentar suavemente el tubo al interior de un baño de agua durante 5 minutos, enseguida permita enfriar e induzca la cristalización, puede introducirlo en un baño de hielo. Si no ocurre, agregar 1-2 gotas de agua helada y enfriar dentro de un baño de hielo. La formación de un precipitado naranja la presencia de carbonilo en la molécula y se considera como prueba positiva.

b) Ensayo con ácido crómico.

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

Disolver una gota o 10 mg de aldehído en 1 mL de acetona. Añadir varias gotas del reactivo de Jones (CrO₃/H₂SO₄) Un resultado positivo es indicado por la formación de un precipitado verde o azul de sales del Cr³⁺.

Con los aldehídos alifáticos, la solución se vuelve turbia en 5 segundos y aparece un precipitado característico en 30 s.

Los aldehídos aromáticos requieren por lo general de 30 a 90 segundos para la formación del precipitado. Las cetonas no cambian la coloración, pues no ocurre reacción REDOX.

c) Prueba de Tollens.

Reacción positiva únicamente para aldehídos, negativa para cetonas.

Este reactivo debe usarse recién preparado.

Se efectúa solamente en caso de obtener prueba positiva con ácido crómico.

En un tubo de ensayo limpio colocar 2 mL de una solución de nitrato de plata al 5%, una a dos gotas de sosa al 10% y gota a gota y con agitación, una solución de hidróxido de amonio al 25%, justo hasta el punto en que se disuelva el óxido de plata que precipitó, evite cualquier exceso.

Al reactivo anterior agregar 0.1 g del problema o 2 gotas si es líquido, agitar y calentar en baño de agua ligeramente, dejando en reposo el tubo. La formación de un espejo de plata indica prueba positiva. Una vez terminada la prueba, lavar el tubo de ensayo con ácido nítrico (Cuidado, reactivo peligroso). Colectar el nitrato de plata resultante en un frasco para recuperar la plata.

d) Prueba del haloformo (yodoformo)

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

En un tubo de ensayo colocar 0.1 g del problema o 2 a 3 gotas si es líquido y 2 mL de agua. Si el problema no es soluble en ella, agregar 2-3 mL de dioxano. Adicionar 1 mL de NaOH al 10% y gota a gota y agitando, una solución de triyoduro (I_2/KI) justo hasta que el color café oscuro del yodo persista.

Calentar la mezcla en baño de agua durante 2 minutos. Si durante este tiempo el color café desaparece, agregar unas gotas más de la solución de triyoduro, hasta que el color no desaparezca después de 2 minutos de calentamiento.

Decolorar la solución agregando 3 a 4 gotas de NaOH al 10%, diluir con agua hasta casi llenar el tubo, deje reposar enfriando y separe el yodoformo por filtración.

VII. Cuestionario.

6. Escribe y balancea cada una de las reacciones que se llevaron a cabo.
7. Investiga que reactivo es selectivo para identificación del grupo carbonilo en aldehídos y cetonas.
8. ¿Cómo distinguió un aldehído de una cetona?
9. ¿En qué consiste la reacción con el reactivo de Tollens y en qué casos se lleva a cabo?
10. ¿En qué consiste la reacción del haloformo y en qué casos ésta se lleva a cabo?
11. Escriba un cuadro en el que indique los resultados de las reacciones que efectuó con cada uno de los sustratos estudiados.

VIII. Bibliografía.

1. Pavia Donald L. Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach 2006, Editorial Cengage Learning, Brooks/Cole Laboratory Series, 4ta. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
2. Williamson Kenneth Macro and Microscale Organic Experiments 2010, Editorial Cengage Learning, 6ta. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
3. Vogel, A. I., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry 1996, Editorial Prentice Hall, 5ta. Edición, Estados Unidos de Norteamérica.
4. Shriner, R.L., Fusson R.C. y Curtin D.Y. Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos 1966, Editorial Limusa-Wiley, 1era Edición, México.
5. Bruice, Paula Yurkanis Química Orgánica 2008, Editorial Prentice Hall, 5ta. Edición, México.
6. Carey Francis A. Química Orgánica 2014, Editorial McGraw-Hill, 9a. Edición, México

IX. Apéndice. Preparación de reactivos.

Disolución de NaOH al 10% (1L)

Pesar 100 g de hidróxido de sodio (NaOH) y verter dentro de un matraz aforado de 1000 mL que contenga 500 mL de agua destilada y se encuentre dentro de un baño de hielo, agite suavemente la disolución, afore el matraz lentamente hasta un volumen final de 1000 mL (1 L). La disolución desprende calor.

Disolución de 2,4-DNFH (1L)

Pesar 20 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina y verterla en un matraz Erlenmeyer de 1000 mL, se adicionan 800 mL de metanol, la disolución adquirirá turbidez, posteriormente se

adicionan lentamente 40 mL de H_2SO_4 concentrado, agitando cuidadosamente hasta homogenización, la disolución debe quedar totalmente traslucida.

Disolución de AgNO_3 al 5% (100 mL)

Pesar 5.0 g de AgNO_3 y vaciarlos sobre un matraz aforado de 100 mL, aforar con agua destilada a 100 mL

Disolución de H_2CrO_4 (500 mL)

Pesar y disolver 100 g de CrO_3 en 300 mL de agua destilada, posteriormente y de manera pausada se añaden 100 mL de H_2SO_4 concentrado agitar suavemente hasta completar la disolución. El reactivo debe prepararse el mismo día de la práctica. Reacción exotérmica, usar bata, guantes y lentes de seguridad.

Solución de NH_4OH 25% (1 L)

Adicionar en un matraz aforado de 1L, 250 mL de NH_4OH concentrado y aforar con agua destilada hasta 1000mL.

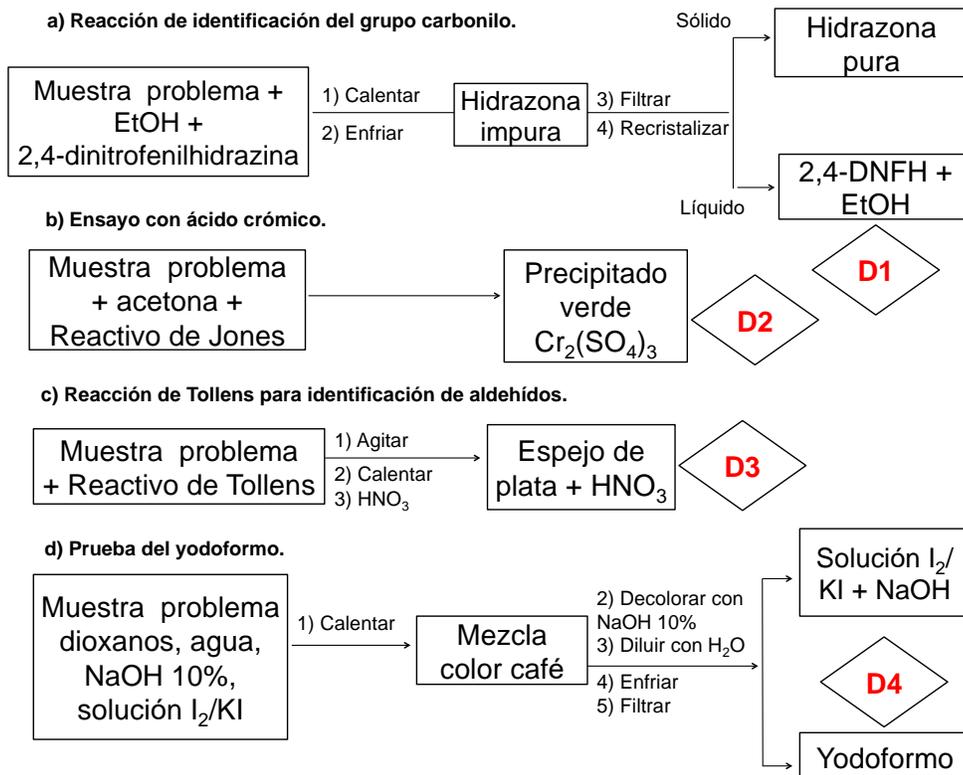
Disolución de KI-I_2 (1 L)

Pesar 200 g de KI y 100 g de I_2 , adicionarlos en un vaso de precipitado de 1000 mL y adicionar 800 mL de agua, agitar hasta completar la disolución.

X. Manejo de residuos.



IDENTIFICACIÓN DE ALDEHÍDOS Y CETONAS



D1: Adsorber con carbón activado hasta eliminar color, desechar la solución neutra al drenaje. Enviar a incineración el carbón utilizado.

D2: Agregar bisulfito de sodio para pasar todo el Cr^{6+} a Cr^{3+} . Precipitar con NaOH. Filtrar el precipitado ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Repetir la operación hasta no tener precipitado. Desechar la solución neutra al drenaje. El sólido debe enviarse a confinamiento.

D3: Para precipitar en pH:1, agregar NaCl, filtrar, volver a agregar NaCl. Cuando no haya precipitado adsorber, neutralizar y desechar.

D4: Filtrar el sólido y enviar a incineración. Adsorber la solución sobre carbón activado, neutralizar y desechar por el drenaje. Enviar a incineración el carbón utilizado.

Diagrama 13. Diagrama de flujo de la identificación de carbonilos y su manejo de residuos.



ANÁLISIS DE CASO



QUÍMICA DEL GRUPO CARBONILO EN SÍNTESIS ORGÁNICA

Objetivo.

Evaluar y analizar un problema sintético real y dar posibles soluciones con bases científicas.

Introducción.

Los polímeros son macromoléculas compuestas por muchas unidades denominadas monómeros, que es la unidad fundamental de la macromolécula, la cual se repite a lo largo de la cadena n veces mediante enlaces covalentes.

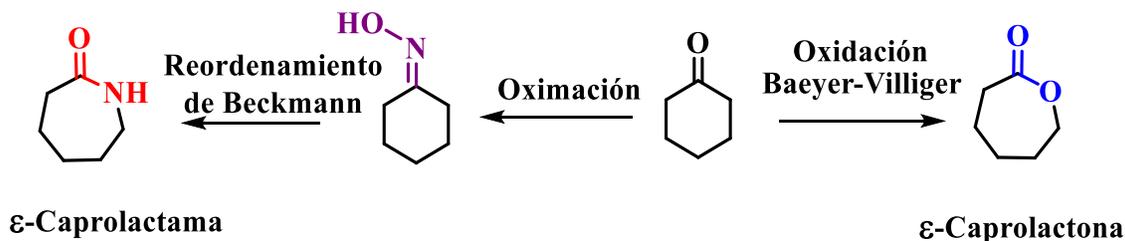
Los polímeros existen en la naturaleza, ejemplos el almidón, la celulosa, lignina, proteínas, ácidos nucleicos, etc. Una división muy básica, los clasifica en degradables y no degradables, durante la década de 1990's se satanizó a los polímeros no degradables, sin embargo, es de gran importancia y utilidad este tipo de polímeros, tal es el caso de las tuberías de PVC (que normalmente sirven para transportar desechos fecales en nuestras casas, no sería agradable se degradaran después de 5 años), lo que sí es importante remarcar es el uso desmedido de los polímeros no degradables tal es el caso del polietileno de baja densidad.

Existen un par de polímeros de gran importancia actual, uno es el nylon 6,6 el cual se emplea ampliamente en la elaboración de prendas de vestir, cuerdas u objetos más sólidos como mangos de utensilios, otro de los polímeros es la caprolactona, la cual al polimerizarse puede emplearse en la elaboración de implantes y/o suturas quirúrgicas para su uso en humanos.

Problemática.

En la planta de la empresa UNIVEX que se encuentra en Salamanca Guanajuato, la cual se especializa en la síntesis de ϵ -caprolactama, despidieron al químico de nuevos productos y antes de retirarse de las instalaciones a modo de venganza borró todos los archivos de métodos sintéticos y desapareció la bitácora de experimentos. Por lo cual, al ser tú recién contratado en la empresa deberás iniciar desde cero para proponer rutas sintéticas de ϵ -caprolactama a partir de ciclohexanona. De igual manera están interesados en obtener ϵ -caprolactona también a partir de ciclohexanona.

Se muestra a continuación un esquema de síntesis básico para la obtención de ambos compuestos cíclicos a partir de la materia prima en común.



A continuación, se muestra el material de cristalería, disolventes y reactivos que hay en el laboratorio de nuevos productos de la planta de UNIVEX.

Acetato de etilo	Sulfato de sodio anhidro	HCl 37%
Diclorometano	Tamiz molecular 3Å	H ₂ SO ₄ 98%
Éter etílico	Silica gel	HNO ₃ 70%
Tetrahidrofurano	Cloruro de sodio	H ₃ PO ₄ 85%
Benceno	K ₂ CO ₃	Ácido <i>m</i> -CPBA
Diclorometano	NaHCO ₃	Ácido <i>p</i> -toluensulfónico
Acetona	NH ₄ OH	CH ₃ CO ₂ H glacial
Acetonitrilo	NaH ₂ PO ₄	Ácido peracético
Metanol	NaOH lentejas	H ₂ O ₂
Etanol	Cloruro de calcio	Hielo de agua
<i>i</i> -Propanol	NH ₂ OH · HCl	Hielo seco
<i>n</i> -Butanol	<i>n</i> -BuLi	Agua destilada
H ₂	LiAlH ₄	Benzofenona
Na metálico	NaBH ₄	N ₂

Matraces bola de fondo plano de 25, 50, 100 mL	Refrigerantes de agua
Columnas Vigreux	Agitadores magnéticos
Parrillas de calentamiento con agitación magnética	Vasos de precipitado de 10, 20, 50, 100, 200 mL
Probetas de vidrio de 20, 50, 100 y 150 mL	Matraces Erlenmeyer de 20, 50, 100, 150 y 200 mL
Embudos de filtración rápida	T de destilación
Termómetros de alcohol de -20-250° C	Portatermómetros
Trampas Dean-Stark	Colectores
Embudo de extracción de 100, 250 mL	Vidrios de reloj
Matríz Kitasato de 50, 100, 200 mL	Embudos Büchner
Papel filtro	Papel indicador de pH
Pipetas de 1, 5, 10 mL	Trampa de humedad
Espátulas de acero inoxidable	Agitadores de vidrio
Trampas de Claisen	Gradillas de plástico
Tubos de ensaye	Balanza analítica
Pinzas de 3 dedos con nuez	Cámaras de elución con tapa
Cámara de luz UV	Mangueras de agua y de vacío

Cuestiones.

1. Investiga condiciones de reacción para obtener la ϵ -caprolactona a partir de ciclohexanona, propón 1 metodología con base en los reactivos disponibles para obtener este compuesto químico. Debes tener en cuenta, puntos de fusión, ebullición, densidades etc. del producto final.
2. ¿Con base científicas, justifica la elección de tu metodología para la obtención de la ϵ -caprolactona?
3. Describe paso a paso esta metodología (como si fuera un experimento para el laboratorio de Orgánica III) hasta obtener el producto final y sugerir un método de purificación. Debes analizar la solubilidad, densidad de los reactivos, intermediarios y productos, etc Muestra el mecanismo de reacción detallado de la transformación de ciclohexanona en ϵ -caprolactona.
4. Muestra el mecanismo de reacción detallado de la transformación de ciclohexanona en ϵ -caprolactona.
5. Investiga condiciones de reacción para obtener la ϵ -caprolactama a partir de ciclohexanona, propón 1 metodología con base en los reactivos disponibles para obtener este compuesto químico. Debes tener en cuenta, puntos de fusión, ebullición, densidades etc. del producto final.
6. ¿Con base científicas, justifica la elección de tu metodología para la obtención de la ϵ -caprolactona?
7. Describe paso a paso esta metodología (como si fuera un experimento para el laboratorio de Orgánica III), hasta obtener el producto final y sugerir un método de purificación. Debes analizar la solubilidad, densidad de los reactivos, intermediarios y productos, etc.
8. Muestra el mecanismo de reacción detallado de la transformación de ciclohexanona en ϵ -caprolactama.
9. ¿Qué efecto tendría el empleo de una trampa Dean Stark en la obtención de la oxima de la ciclohexanona? Justifica con bases científicas tu respuesta.
10. Realiza los cálculos y las tablas de variación de especies, empezando con 5 gramos de ciclohexanona, tanto para la ϵ -caprolactona como la ϵ -caprolactama.

Bibliografía.

1. Stevens, E.S. (2002), Green Plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics, USA. Princeton University Press, pp. 95-97, 128-129.
2. Rawesh, K.; Sneha, S.; Prangya, P.D.; Ahmed, A.F.; Biswajit, C. **Catalysis Reviews**, 2019, 61,4.
3. Chen, J.; Zhao.X.; Zhang, G.; Chen, B.; Cai, W. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2013, 21, 1404.

Reglamento de Higiene y Seguridad para los laboratorios de la Facultad de Química

<https://quimica.unam.mx/proteccion-civil-facultad-quimica/reglamento-higiene-seguridad-laboratorios-la-facultad-quimica/>