

# SINTESIS ORGANICA

por OTTO GONZALEZ CORREA

Ayudante de Química Orgánica

## 1º BETA PENTA ACETIL GLUCOSA :

Se mezclan en un mortero 10 gramos de d - glucosa anhidra finamente pulverizada con 5 gramos de acetato de sodio anhidro (1) que se pasa a un matraz redondo de 500 c. c. de capacidad y se le agrega 50 gramos de anhídrido acético. Se adapta a la boca del matraz un refrigerante a reflujo y se calienta sobre B. M. agitando de vez en cuando hasta disolución completa para lo cual bastan unos 30 minutos, se continuará calentando alrededor de dos horas más y la mezcla se vierte a chorro fino sobre 500 c. c. de agua helada. La masa cristalina que se precipita se desmenuza lo mejor posible y cuando se ha destruido la mayor parte del anhídrido acético se filtra y escurre a la trompa, y se mantiene unas horas desleída en agua. Finalmente se vuelve a filtrar, lavándola con agua y escurriendo bien. Se recristaliza en alcohol (ver más adelante). Rendimiento de 14 a 16 gs. De acuerdo con la reacción calcúlese el rendimiento plantando la ecuación:

Glucosa P M	180
Anh. acético P M	62
B. Penta acetil glucosa	390
Punto de fusión	111 - 112º.

## 2º PREPARACION DE LA QUINHIDRONA :

En un vaso de Bohemia grande se ponen 50 c. c. de agua destilada y 10 gramos de hidroquinona, se disuelve con ayuda de calor. A esa solución así preparada se le agrega otra de percloruro de hierro ( $\text{Fe Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) cuya concentración es de 14 g. 5 en 50 c.c. de agua dest. Se mezclan estas dos soluciones y se calienta, evitando la ebullición: se deja enfriar, aparecen unos hermosos cristales verde oscuros de quinhidrona. Una vez fría se filtra a la

(1) El acetato de sodio del laboratorio corrientemente es cristalizado:  $\text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , es hidratado hay que deshidratarlo. Para ello se pesan algunos gramos de más que lo requerido, se ponen en una capsulita y se calienta sobre tela o triángulo de pipa con cuidado. Primeramente se observa que la masa se vuelve líquida y transparente, se ha disuelto en el agua de cristalización que ella tenía, sufre la llamada fusión acuosa, se sigue calentando hasta que se elimine totalmente el agua y se convierte en una masa homogénea seca. Se le suministra más calor, funde por segunda vez (fusión ígnea) dando un líquido viscoso semi oscuro. Cuando esto ha sucedido, se vuelca el contenido de la cápsula en una baldosa bien limpia, el acetato de sodio ya anhidro solidifica, una vez frío, se pulveriza en un mortero bien seco y de allí se toman los 5 grs. necesarios para hacer la preparación.

trompa, lavando con agua destilada hasta no más reacción de ión ferroso usando como reactivo una sol. de ferricianuro de potasio. Se constata en las aguas de lavado. Se escurre bien a la trompa y se deja secar al aire encima de una baldosa porosa.

## 3º DINITRO BENCENO :

En un balón de 500 c. c. se hace una mezcla nítro sulfúrica con 25 grs. de ácido sulfúrico concentrado  $D = 1.84$  (eq = 14 c. c.) y 10 grs. de ácido nítrico fumante  $D = 1.52$  (eq = 10 c. c.) — Se hace bajo la vitrina. Se agrega poco a poco y agitando 10 gramos de nítro benceno, enfriando el matraz en una cuba con agua. Se calienta luego la mezcla durante 45 minutos a B. M. se deja reposar un poco y se vierte sobre agua fría. El dinitro benceno, solidifica en una masa cristalina que se filtra y escurre a la trompa. Se lava varias veces con agua. Recristalizar en alcohol. P. Fusión = 90º. Rendimiento = 10-12 grs.

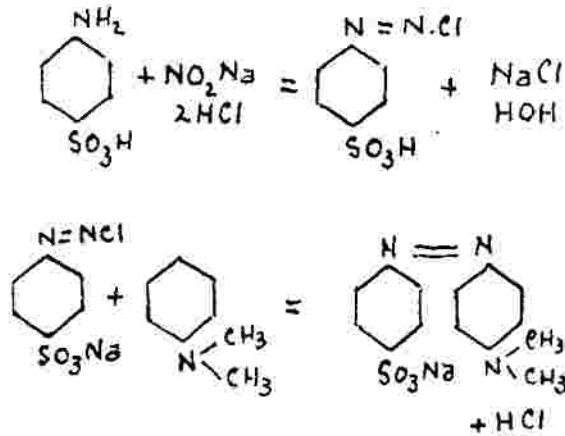
Formúlese la ecuación:

### Recristalización en alcohol:

Se pasa el producto a un matraz y se cubre por alcohol (o por el disolvente orgánico requerido) se adapta un refrigerante a reflujo en la boca del matraz y se calienta suavemente o a B. M. (en otros casos Baños apropiados). El refrigerante a reflujo tiene por objeto condensar los vapores del disolvente que se escaparían en primer lugar y que producirían un incendio en segundo término. Una vez disuelto se procede a la filtración en caliente para lo cual se disponen dispositivos especiales de varios modelos. Una vez caliente el filtro; puesto el cristizador donde se recogerá la solución se **apagan todos los mecheros** y se filtra el líquido que mantiene el compuesto orgánico en solución. En el filtro quedan las partes insolubles en caliente (impurezas) pasa una solución límpida que por enfriamiento abandona cristales del compuesto orgánico, las aguas madres quedan cargadas de impurezas solubles en caliente. Una vez frío se filtra por filtro común: los cristales quedan retenidos en el filtro separados de las aguas madres. Téngase bien presente que cuando se trabaja con líquidos volátiles (éter, alcohol, benzol, cloroformo, etc.) débese apagar los mecheros próximos pues los vapores que se liberan son muy inflamables y más de una vez eso ha sido la causa de incendios en los Laboratorios.

#### 4º HELIANTINA :

(Di metil amino azo. p. benceno sulfonato sódico).



#### Cálculos de acuerdo a la ecuación:

Acido sulfanílico cristaliza con 1.5 H<sub>2</sub>O. P. M= 200, son capaces de reaccionar con 40 grs. de soda para dar la sal sódica del ácido sulfanílico.

Dimetil anilina: P. M = 121 son capaces de reaccionar con 36.5 grs. de H.Cl para dar el clorhidrato de dimetil anilina.

Acido nitroso: P. M: 47 son producidos por 70 grs. de nitrito de sodio y 36.5 de ácido clorhídrico.

Tomemos partes alicuotas de esos pesos moleculares.

#### Operación:

Se hace una solución A de 20 gramos de ácido sulfanílico en 50 c. c. de soda 2 normal (que encierran los 40 grs. de soda requeridos) obtenemos así la formación del sulfanilato de sodio.

Por otro lado se hace una solución B de 7 gramos de nitrito de sodio en 100 c. c. de agua y se mezcla a la solución A.

La mezcla resultante se pone a enfriar en una cuba con hielo, y por medio de un termómetro tomamos la temperatura de la mezcla de A más B. Cuando indique una temperatura inferior a +5º se deja caer gota a gota (por medio de una bola de bromo) y agitando 50 c. c. de ácido clorhídrico 2 Normal (que encierran los 4.6 grs. de HCl requeridos) la adición del ácido se hará muy lentamente y procurando durante todo este tiempo que la temperatura de la reacción no suba de + 5º. Así se forma ácido nitroso en el seno de la solución, el cual reaccionando sobre la función amina primaria del sulfanilato de sodio nos da la sal de diazonio correspondiente. El diazoico obtenido se vierte sobre una solución de 12 grs. de dimetil anilina y 100 c. c. de ácido clorhídrico Normal (en esas proporciones se

forma el clorhidrato de dimetil anilina, agitando energicamente, porque al principio ambos son insolubles). Se obtiene enseguida la formación del colorante, el cual se pone de manifiesto enseguida por el cambio que experimenta la solución pasa a un color rojo pronunciado. Se neutraliza la mezcla con soda, con mucho cuidado (emplea lejía diluida). Se agrega una porción de cloruro de sodio y el colorante precipita en hermosas escamitas anaranjadas con destellos dorados. Se deja reposar varias horas, luego se filtra y se escurre bien a la trompa. Luego se recristaliza en un poco de agua, se filtra y se deja secar al aire. Se obtiene así un colorante muy puro y apto para ser usado como reactivo indicador.

La heliantina vira en un Ph = 4.

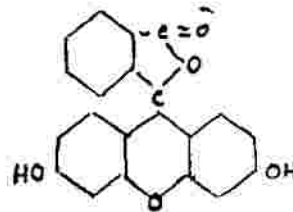
En medio alcalino o neutro tiene un color amarillo - oro y en medio ácido un color rosa - rojo.

Tiñe la lana en baño ácido de un color anaranjado.

#### 5º JABON DE COCO :

Se hace una lejía de soda D = 1.167 - 1.172, se obtiene esto disolviendo 18 gramos de soda en 120 c. c. de agua destilada. Se calienta suavemente la solución y se le agrega poco a poco y agitando 100 grs. de aceite de coco (usar 1 balón grande). Se calienta a Baño María durante 30 minutos y agitando. Se continúa agitando y se le agrega 12 c. c. de alcohol, poniendo un tapón de corcho en la boca del balón, atravesado por un tubo que actuará como refrigerante. Se agrega 200 c. c. de agua destilada se calienta y se agita. El jabón es insoluble en agua salada: se hace una solución de 25 grs. de cloruro de sodio, 3 grs. de carbonato de sodio en 80 c. c. de agua dest. se filtra y se agrega al balón. Se agita y calienta unos instantes. El jabón insoluble en agua salada se deposita en forma de gelatina en el fondo, separándose del resto de la espuma. Se separa en moldes y se deja enfriar. Se saca ya duro del molde y se deja varios días al aire en un lugar cubierto, para que se carbonata.

#### 6º FLUORESCINA :

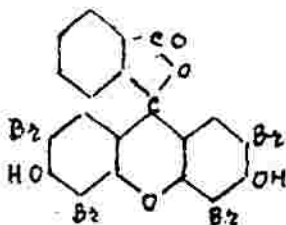


En un mortero seco se hace una mezcla de 15 grs. de anhídrido ftálico, y 22 grs. de Resorcina, se pasa a una cápsula de hierro esmaltado y se calienta en Baño de aceite hasta 180 grados, —la mezcla funde.— A la mezcla

fundida se le agrega durante 10 minutos y agitando 7 grs. de cloruro de Zinc anhidro, (previamente fundido). Luego se calienta hasta que la masa solidifique (alrededor de dos horas). Una vez sólida y fría, se retira de la cápsula, se pasa a un mortero y se pulveriza. Luego se pasa a la cápsula y se hierve durante 10 minutos con 200 c. c. de Acido clorhídrico al 5 %, así se disuelven las materias que no reaccionaron. Se deja enfriar se filtra a la trompa se prensa y se lava con agua fría hasta no más reacción ácida en las agua de lavado. Se deja secar luego al aire o B. M. Rendimiento casi cuantitativo. Es un polvo color ladrillo cristalino insoluble en agua, soluble en las soluciones alcalinas con característica fluorescencia.

### 7º EOSINA

(tetra Bromo fluoresceína): . . .



En un matracito se mezclan 16.5 grs. de fluoresceína con 80 c. c. de alcohol etílico y sobre la mezcla se agrega gota a gota en unos 20 minutos y agitando continuamente 30 grs. de Bromo (12 c. c.) usando para ello una bureta. Cuando se ha agregado la mitad del Bromo el producto se disuelve porque el dibromo fluoresceína es soluble en alcohol, pero después se separa cristalizada la eosina que es poco soluble. Se deja reposar dos horas, se filtra a la trompa y se lava el precipitado con alcohol, varias veces, — luego se seca sobre B. M.

Es un polvo rojo insoluble en agua, soluble en alcohol y soluciones alcalinas con hermosa fluorescencia verde - amarilla.

### Eosinato de amonio

En un cristizador de fondo plano se llena hasta  $\frac{1}{3}$  con amoniaco puro, sobre el cristizador se pone un papel de filtro fuerte y sobre él se extiende una capa de eosina de unos 5 milímetros de espesor, se cubre todo con un embudo. La eosina adquiere enseguida un color rojo oscuro, son sus cristales con destellos verdosos. Se conoce la transformación total porque el eosinato de amonio es enteramente soluble en agua.

### 8º - ERITROSINA

(tetra iodo fluoresceína):

Mezclar en un matraz de 500 c. c. 15 gramos de fluoresceína, 200 grs. de alcohol etílico y

27 gramos de iodo, se hace hervir a reflujo durante dos horas. Se deja enfriar y luego se le agrega una solución de 11.5 grs. de clorato de potasio en 25 c. c. de agua, — y se hace hervir durante 4 horas. Una vez frío se le agrega una solución saturada de sulfito ácido de sodio para eliminar exceso de iodo. Se filtran luego a la trompa y se lava primero con solución de sulfito ácido de sodio y luego con agua. Se seca a temperatura ambiente.

### 9º ACIDO SULFANILICO

(ácido p. amino benceno, sulfónico):

Se mezcla en un matraz poco a poco 100 gramos de ácido sulfúrico concentrado con 31 gramos de anilina pura recién destilada. Se calienta la mezcla en un baño de aceite a 180-190° hasta no más anilina (cuando una parte del producto puesta en agua y agregado legía de soda no precipite anilina). Lleva de 4 a 5 horas. El producto de la reacción se vierte en agua fría, se separa el ácido sulfanílico cristalizado. Se filtra a la trompa, se lava con agua destilada fría y se escurre bien a la trompa, se recristaliza en agua caliente. Si tiene color oscuro se procede a decolorar por negro animal y se recristaliza. Rinde de 30 a 35 gramos P. fusión 280-300 descomponiéndose.

### 10. BENZOATO DE METILO:

En un balón provisto de refrigerante a reflejo una mezcla de 50 grs. de ácido benzoico, 125 cc. de alcohol metílico puro y 6 cc. de ácido sulfúrico D: 1.84 se calienta a ebullición durante 3 horas.

Se elimina luego por destilación el alcohol metílico no reaccionante (Peb = 66°) usando un B. M. para calentar el matraz. El residuo se vuelca en 150 cc. de agua, neutralizando con carbonato de sodio sólido, luego la capa oleosa se toma por un poco de éter (bola de decantación) se lava con agua la solución etérea, se deseca con carbonato de potasio calcinado, y se filtra por filtro seco. Se elimina el éter en un aparato destilatorio (precauciones: usar B.M., un refrigerante largo y no tener ningún mechero encendido cerca). Una vez eliminado el éter se destila el benzoato de metilo, recogiendo lo que pase alrededor de 199°. Después de separada esa porción se procede a redestilar, recogiendo lo que destile a 199°.

Benzoato de metilo es un líquido de olor característico incoloro, Peb = 199° y  $D_{16} = 1.026$ .

Como norma general, una vez obtenido un compuesto por síntesis, una vez purificado débese buscar las constantes físicas de ese compuesto: puntos de fusión, de solidificación, coeficientes de solubilidad, densidad, índice de refracción, etc.