

DIENE
8500



Biblioteca

UNIVERSIDAD
DE HUATECA

14 MAR. 2003

VENCIMIENTO

UNIVERSIDAD DE MONTERREY
DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



SEMINARIO DE EVALUACION FINAL

SINTESIS E IDENTIFICACION DE DOS COMPOSTOS
ORGANICOS LLAMADOS: ESTILBENOS Y CUMARINA

TRABAJO PRESENTADO POR
MARÍA LUISA SANCHEZ DE TAGLE

y

PATRICIA CABANAS MONTES

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL TITULO DE
LIC. EN QUIMICA CON ESPECIALIDAD EN QUIMICA INDUSTRIAL

BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE MONTERREY

MONTERREY, N.L.

MAYO DE 1975

040.54

S 211 *w*

1975



800251

A NUESTROS AMIGOS Y COMPANEROS.

A NUESTRO ASESOR QUE GRACIAS A
SU APOYO Y COLABORACION PUDI--
MOS REALIZAR ESTE ESTUDIO.

LIC. JESUS GARZA.

A NUESTROS PADRES:

SALVADOR DIAZ LOERA

y

MARIA LUISA S. DE DIAZ

ALFONSO CABANAS HERNANDEZ

y

JOVITA M. DE CABANAS

A NUESTROS HERMANOS:

LETICIA

ALFONSO

SALVADOR

EDUARDO ALBERTO

MONICA

ALFREDO

JOSE LUIS

NORMA

A NUESTRAS ABUELITAS:

CARMEN

ANA MARIA

JULIA.

A MI SOBRINA:

NORMA PATRICIA

RESPECTIVAMENTE

MARIA LUISA Y PATRICIA

I N D I C E

	<u>PAGINA</u>
I.- INTRODUCCION.	1
II.- MATERIALES Y METODOS.	4
a) Equipo.	4
b) Reactivos	4
c) Técnicas.	4
III.- RESULTADOS.	11
a) Modificaciones hechas a las técnicas	11
b) Rendimientos obtenidos	11
c) Constantes determinadas.	12
IV.- DISCUSION Y CONCLUSION.	13
V.- BIBLIOGRAFIA.	29

PRIMERA PARTE

SINTESIS DE ESTILBENOS

I.- INTRODUCCION

Los objetivos principales de este estudio tienen como fin: Probar técnicas ya conocidas, así como caminos nuevos para preparar el *cis* y *trans* estilbeno, y comprobar la obtención de *cumarina* vía Reimer-Tieman y condensación de Perkin. Con el propósito de usar las técnicas antes mencionadas en un posible laboratorio de síntesis orgánicas avanzadas.

El estilbeno es un grupo importante de productos naturales encontrados en la madera, corteza y hojas de diferentes árboles. Estos compuestos son notables por sus propiedades fungicidas y tóxicas.

El estudio de estos compuestos presenta dificultades, debido a su inestabilidad y a que se encuentra en pequeñas cantidades dentro de la planta. En 1966 se conocían sólo *llestilbenos*, pero en 1970 eran más de 20 los estudiados.

En 1955 Robinson sugirió, que los estilbenos están formados por unidades de ácido acético, esta hipótesis es particularmente atractiva en el caso de dos estilbenos *oxyrevestatol* y su derivado el *cloroforín* encontrados en la *morácea*.

Otros oxiderivados del estilbeno han sido encontrados en (1) productos naturales tales como, *pteroestilbeno* que se encuentra en el *sándalo rojo* y otros más se han extraído de las raíces del *elébora blanco*. (2)

Birch por otra parte ha sugerido que los estilbenos resultan de una combinación de ácido acético y ácido shikímico. Esta hipótesis de Birch sirve para explicar la biosíntesis de estilbenos hidroxilados en el anillo beta. (1a.)

El estilbena es la forma más estable, por la acción de la radiación del U.V. es transformado en isoestilbena (cis estilbena) más rico en energía y, por lo tanto menos estable. (2a.)

Los derivados del estilbena tienen aplicación:

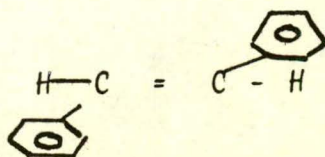
a).- Como colorantes. Dentro de éstos los que tienen más importancia son los derivados aciclicos del ácido 4,4'diamino 2,2'estilbena disulfónico, que se obtiene por reducción del compuesto dinitroso. Constituyen más del 80% de los abrillantadores fluorescentes y ocupan el quinto lugar tanto en volumen como en valor entre los colorantes sintéticos. (3)

b).- Como agentes blanqueadores. (4)

El compuesto químico que fué objeto de este estudio fué el trans estilbena, el cual tiene las siguientes constantes físicas:

a).- Fórmula condensada $C_6H_5CH=CHC_6H_5$

b).- Fórmula:



- c).- Peso molecular (gr/mol): 180.25
d).- Densidad (gramos por cc): .9707
e).- Punto de Fusión (°C): 123-4
f).- Punto de Ebullición (°C): 305-720
166-712
g).- Solubilidad (gr/lt): insoluble en agua

(5)

II.- MATERIALES Y METODOS

a).- EQUIPO.

Se utilizó un aparato corning de uniones esmeriladas, espectrofotómetro infra rojo (Beckman). Para la determinación -- del punto de fusión se usó un tubo de thiele.

b).- REACTIVOS.

a) Benzoina (este fue obtenido en el laboratorio).	
b) Benzaldehido	Mallinckredt Chemical
c) Alcohol etílico 95%	Productos Químicos Monterrey
d) Cianuro de sodio	Productos Químicos Monterrey
e) Ac. Acético glacial	Merck
f) Fenil hidracina	Baker Analyzed Reagent
g) Clorhidrato de hidrosilamina	Fisher Scientific Company
h) Hidróxido de sodio	Productos Químicos Monterrey
i) Cloruro mercurico	Productos Químicos Monterrey
j) Polvo de zinc	S. T. Baker, S.A.
k) Ac. Clorhídrico	Productos Químicos Monterrey
l) Cianuro de Bencilo	(obtenido en el laboratorio)
m) Cloruro de Bencilo	Mallinckrodt
n) Ac. Sulfúrico	Productos Químicos Monterrey

c).- TECNICAS.

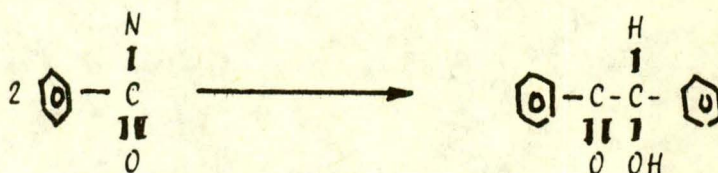
a).- Técnica para la obtención de Benzoina.

Mezcla en un matraz balón de 250 ml. .1 moles de Benzal--

dehído (destilado al vacío recientemente) con .3 moles de cianuro de sodio o potasio y 20 ml. de alcohol etílico, reflujar la mezcla durante 50 minutos en baño maría. Se deja enfriar y se separa por filtración los cristales de benzoína formados. - Lávelos con 100 ml. de agua y 10 ml. de alcohol helado. Seque los cristales y tómese el punto de fusión.

Por disolución del filtrado con agua y caliente la suspensión formada se obtiene una segunda cosecha.

REACCION.



Como derivados de la benzoína se obtuvieron la oxima y la fenil hidrazona.

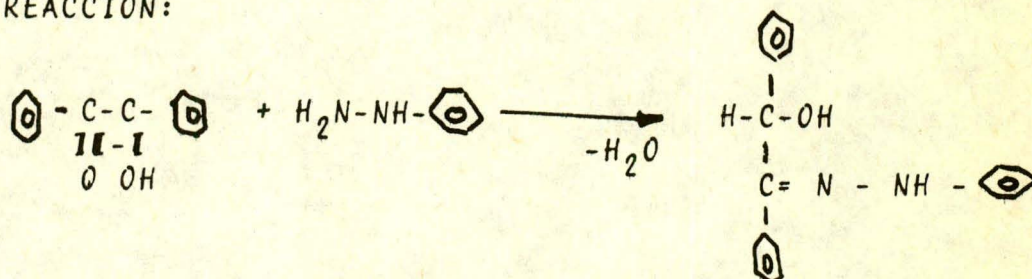
b).- Técnica para la obtención de la fenil hidrazona. (7)

Cerca de un milimol del compuesto carbonilo se disuelve en 4 o' 5 ml. de metanol y 1.05 milimoles de fenil hidracina básica, se añaden seguidas de una cantidad equivalente de ac. acético glacial.

La mezcla se refluja durante 3 a 15 min. dependiendo de la reactividad del grupo carbonilo, la mezcla se enfría y se le añade agua gota a gota hasta que aparezca turbidez que indique la separación del derivado.

La mezcla se enfría de nuevo hasta que la precipitación sea completa y la fenil hidrazona se filtra, se lava y se purifica según costumbre. El producto actual varía entre 40 y 50% del teórico.

REACCION:



c).- Técnicas para la obtención de la oxima. (7a.)

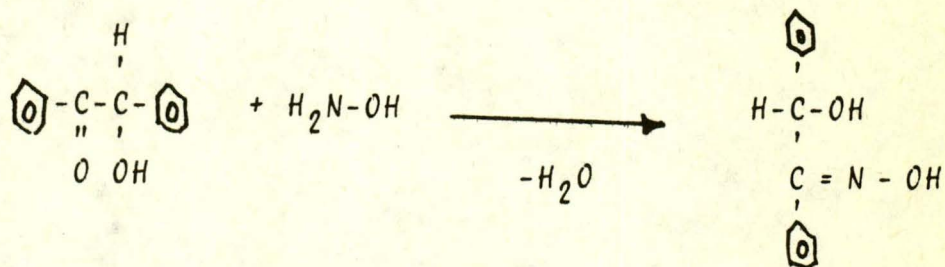
Coloque en un tubo de ensaye 8" (20cm.) 500 mgr. de un compuesto carbonilo, 500 mgr. de clorhidrato de hidroxilamina, 3 ml. de piridina, 3 ml. de alcohol absoluto. Coloque el sistema para reflujo y hierva la mezcla suavemente por 2 horas en baño maría. Pase la mezcla a una cápsula y remueva el solvente en una corriente de aire en la campana.

Raspe el residuo por medio de una micro espátula y muéllalo con 3 ml. de agua fría filtre y recristalice la oxima con metanol o una mezcla de metanol con agua.

Nota.- En la preparación de unas oximas la piridina puede ser substituída por 4 ml. de una solución de hidróxido de sodio 1 n. y alcohol absoluto con metanol, la mezcla es calentada de 20 a 30 min. y enfriada en una mezcla de hielo y cloruro de sodio, cuando hay peligro de rearmado la mezcla no se refluja sino que se calienta y se deja reposar por 24 horas.

Si al diluirla con agua y enfriarla el derivado no se separa para la mezcla se calienta por un período de tiempo y se enfría de nuevo. Los cristales que se obtienen se cristalizan con la mínima cantidad de metanol acuoso.

REACCION:



d).- Técnica para la obtención del trans estilbeno. (8)

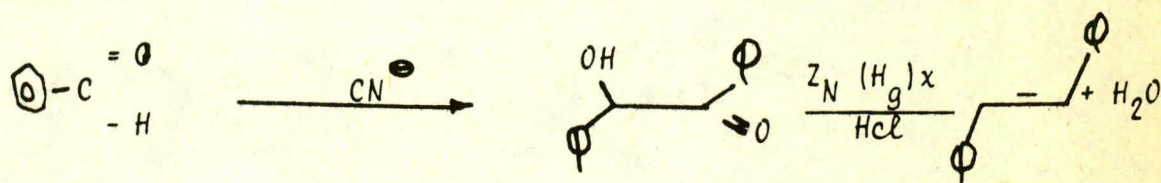
En un vaso de precipitado equipado con un agitador magnético, se agregan 500 ml. de agua, 50 gr. de cloruro de mercurio, 200 gr. de polvo de zinc y se agita rápidamente la suspensión. La agitación debe ser continua durante 20 o 30 min. el zinc se fija.

El líquido sobrenadante es removido por decantación y la amalgama es filtrada y lavada con 200 ml. de agua. La amalgama de zinc es devuelta al vaso de precipitado, el cual es ahora circundado con un baño de agua fría y se le añade 50 ml. de etanol y 100 gr. de benzoína. Se pone a andar el agitador y se le añade ácido clorhídrico gota a gota durante dos horas. La reacción es mantenida abajo de 15 grados y se continúa agitando durante dos horas más. Enseguida se le añaden 100 ml. de agua fría y el material insoluble es filtrado. El precipitado es pasado al vaso y extraído con 2 porciones de 60 ml. de

etanol caliente. Los extractos son enfriados en un recipiente con agua fría. De esta manera se obtienen los cristales de trans estilbena que pesan de 55 a 59 gr. y funden a 116 y 121 grados.

Son filtrados los cristales y recrystalizados con 60 ml. de etanol al 95%. Esto da 45 a 48 gr. (53 a 57%) de agujas coloradas y funden a 123 y 124 grados.

REACCION:

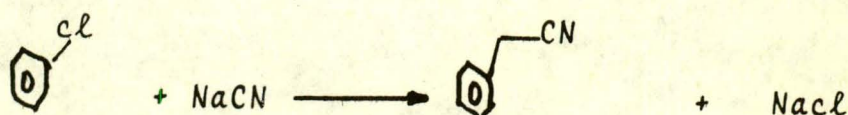


e).- Técnica para la obtención del cianuro de bencilo. (8a.)

En un 511 matraz balón con un refrigerante y un embudo de separación se ponen 500 gr. de cianuro de sodio (96 a 98% puro) y 400 c.c. de agua. Esta mezcla se calienta en baño maría para disolver la mayor cantidad posible de cianuro de sodio. Después se pone en el embudo de preparación 1 kg. de cloruro de bencilo mezclado con un kg. de alcohol puro al 95% y se está dejando caer esta mezcla al matraz balón durante 45 min. La mezcla se refluja durante 4 horas. Se enfría, se filtra por succión y se lava con la más pequeña cantidad de alcohol de manera de mover el bencilo de cianuro que no haya reaccionado. Después se arma un aparato de destilación simple con el fin de destilar el alcohol y se tiene hasta que se haya destilado la mayor parte de alcohol.

El residuo se enfría y se filtra y el líquido del bencilo se separa, este crudo de cianuro de bencilo es puesto en un tubo claisen y se destila a presión reducida. El agua y el alcohol vienen primero y finalmente el cianuro de bencilo.

REACCION:



f).- Técnica para la obtención del ácido fenil acético.-

(8b.) :

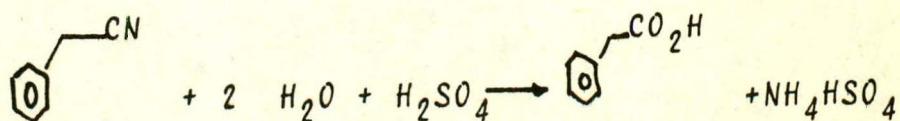
En un matraz provisto de un agitador magnético y un condensador, son mezclados 150 c.c. de agua, 840 de ác. sulfúrico comercial, 700 gr. de cianuro de bencilo. La mezcla es calentada debajo del condensador a reflujo y agitando durante 3 horas se enfría lentamente y se pone a enfriar en un baño de --- agua fría.

La mezcla se está agitando para que no se forme un sólido. El fenil acético es filtrado. Este crudo es fundido en agua y lavado por decantación varias veces y luego se decanta con --- agua caliente. Estos lavados son enfriados y depositados en --- pequeñas cantidades de fenil acético, el cual es filtrado y -- añadido a la porción de material importante. Lo último de --- agua caliente es vaciado del material mientras se está hirviendo y entonces es transferido a un claisen y destilado a presión reducida. Una pequeña cantidad de agua viene primero y -

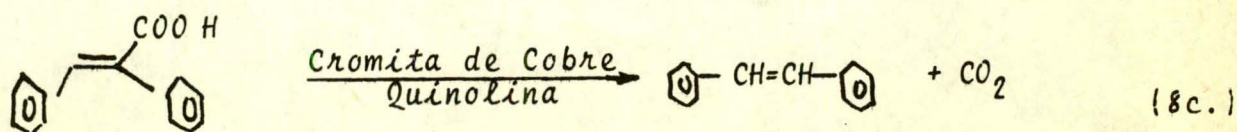
es devuelta cerca de 20 c.c. conteniendo una cantidad apreciable de cianuro de bencilo entonces destilado. Esta fracción es usada en la siguiente corrida. El destilado hierve a 176 y 189 grados/50 mm., es recogida separando y modificando una vez que se pone en reposo. Está prácticamente puro el ác. fenil acético, punto de fusión 76 a 76.5 grados centígrados. La fracción es retornada a una segunda marcha de material conteniendo una porción considerable de ácido acético, se juntan las cantidades actuales y por lo menos 80%.

Para la preparación de cantidades pequeñas de ác. fenil acético es conveniente modificar el método de la siguiente manera; 100 gr. de cianuro de bencilo es añadido a la mezcla que contiene 100 c.c. de agua, 100 ác. sulfúrico concentrado y 100 c.c. de ác. acético glacial, después esto a estado calentado por 45 min. debajo del condensador a reflujo, la hidrolisis es prácticamente completa, la mezcla de la reacción es entonces vaciada dentro del agua y el ác. fenil acético es aislado de manera usual.

REACCION:



REACCIONES FALTANTES PARA LA OBTENCION DEL CIS ESTILBENO.



III.- RESULTADOS

1) Lo primero que trataremos son las modificaciones que se realizaron en las técnicas.

a) Benzoína: Al montar el aparato se preparó una trampa para los vapores de cianuro, esta trampa era de hidróxido de sodio, la cual es indispensable ponerla debido a que los vapores de cianuro son tóxicos.

b) Oxima: Se sustituyó la pridina por una solución de hidróxido de sodio y alcohol absoluto con metanol ordinario.

2).- RENDIMIENTOS OBTENIDOS.

a) Benzoína:

- estequiométrico	100%	21 gr.
- experimental	93.14%	35.34 gr.

b) Fenil hidrazona:

- estequiométrico	100%	45.5 gr.
- experimental	16%	.7542 gr.

c) Oxima:

- estequiométrico	100%	5.35 gr.
- experimental	19.99%	1.0693 gr.

d) Trans estilbeno:

- estequiométrico	100%	8.49 gr.
- experimental	23.43%	1.9896 gr.
- bibliográfico	53-57%	45-48 gr.

e) Cianuro de bencilo:

- estequiométrico	100%	80.10 gr.
- experimental	75.49%	60.47 gr.

f) Ac. fenil acético:

- estequiométrico	100%	35.42 gr.
- experimental	21.23%	7.53 gr.

3).- CONSTANTES DETERMINADAS.

a) Benzoina:

- punto de fusión	127°C
- espectro en el I.R. (figura # 1)	

b) Fenil hidrazona:

- punto de fusión	106°C
-------------------	-------

c) Oxima:

- punto de fusión	151°C
-------------------	-------

d) Trans estilbeno:

- punto de fusión	123°C
- espectro en el I.R. (figura # 2)	

e) Cianuro de Bencilo:

- punto de ebullición	137°C
-----------------------	-------

f) Ac. fenil acético:

- punto de fusión	77°C
- espectro en el I.R. (figura # 3).	

SPECTRUM NO. 1

DATE 10-III-75

SAMPLE BENZOPHENONE

SOURCE

STRUCTURE Ph-CO-Ph

PATH mm

SOLVENT CCl₄

CONCENTRATION 0.5% in CCl₄

PHASE SOLID

COMMENTS

ANALYST

Beckman

DUPLICATE
SPECTROPHOTOMETER

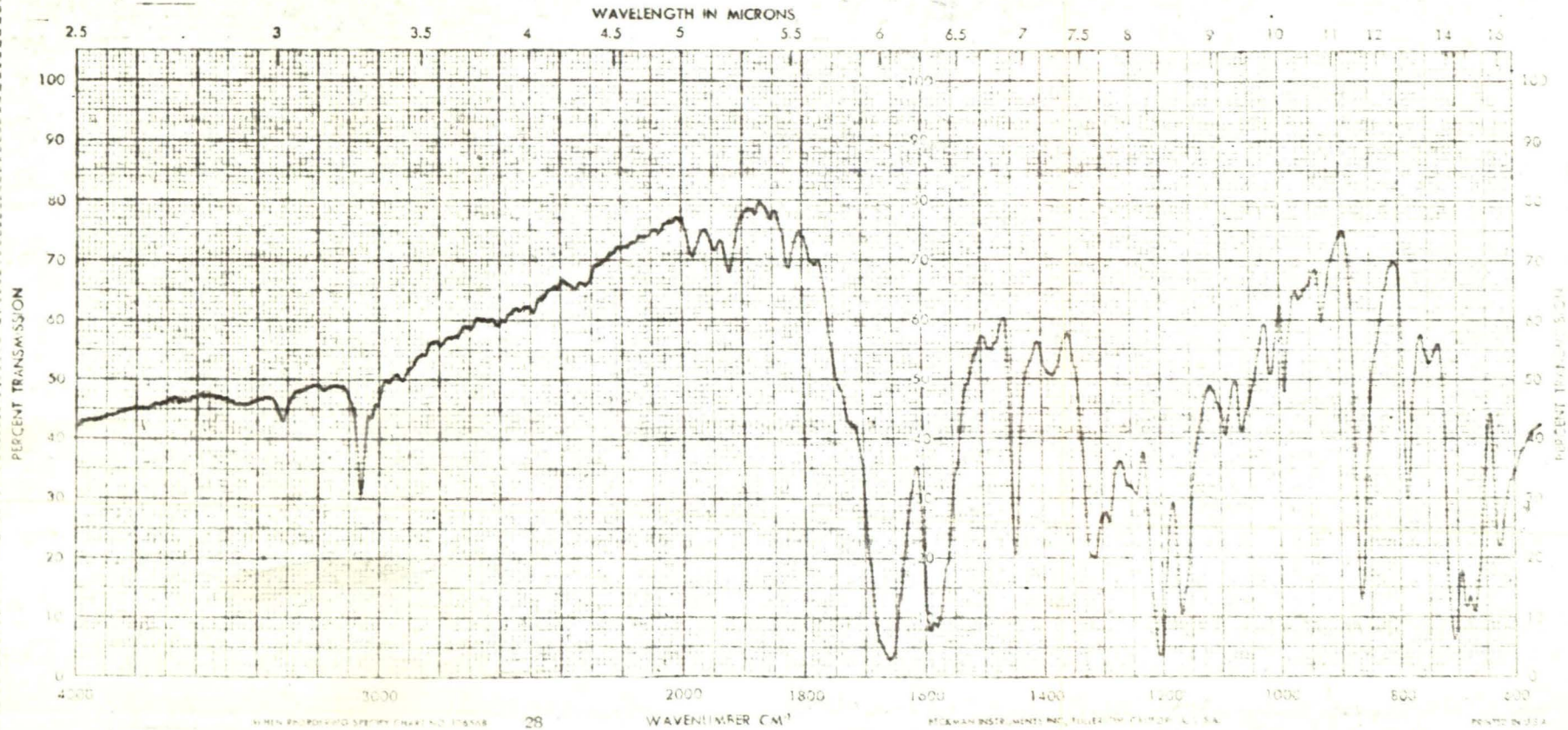
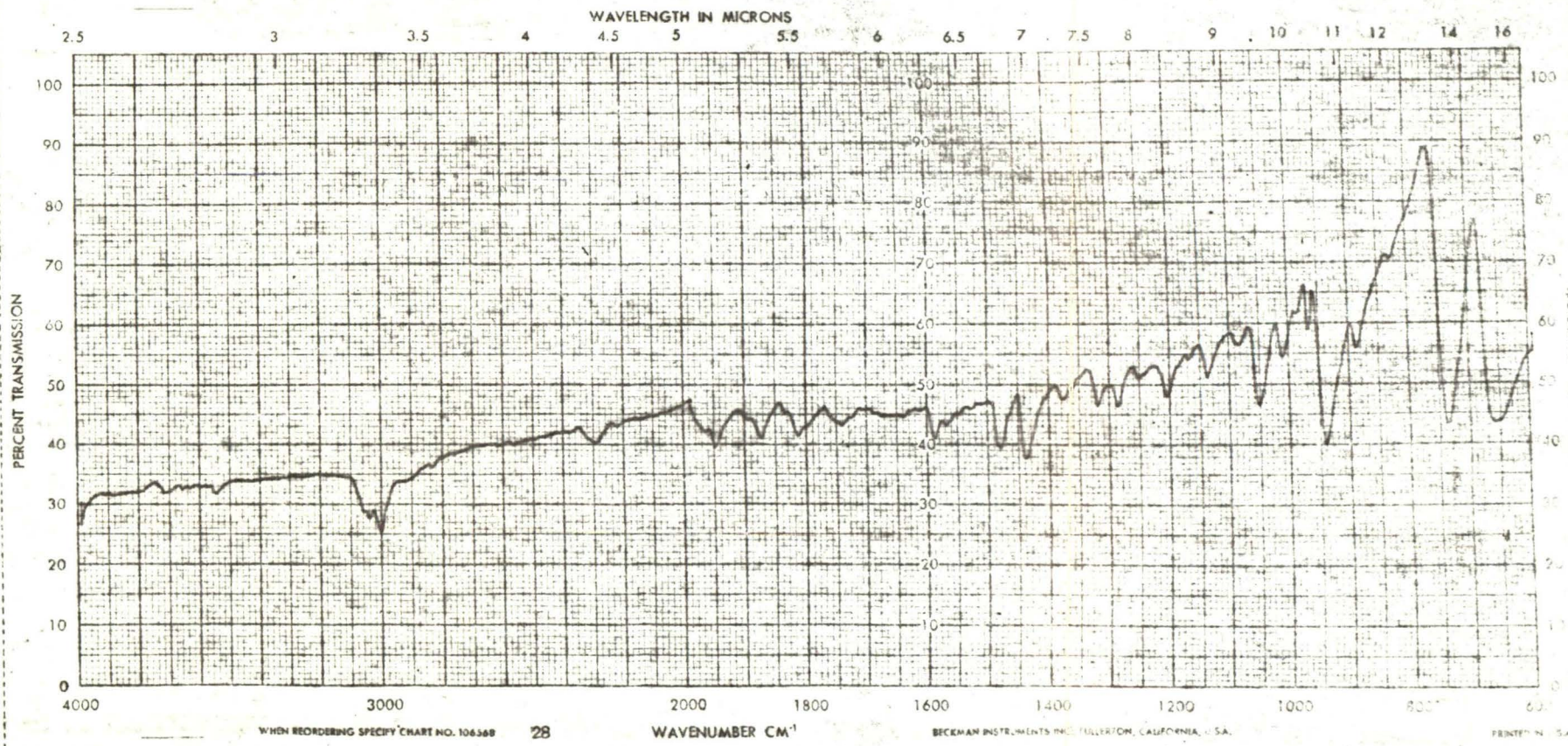


FIG # 1

SPECTRUM NO. 2
 DATE 1-22-57
 SAMPLE TRANS
EST. 1011
 SOURCE _____
 STRUCTURE _____
 PATH _____ mm
 SOLVENT CH₂Cl₂
 CONCENTRATION _____
 PHASE SOLID
 COMMENTS _____
 ANALYST _____



Beckman®
 INFRARED
 SPECTROPHOTOMETER

Fico #2

WHEN REORDERING SPECIFY CHART NO. 106568

28

BECKMAN INSTRUMENTS INC. FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

PRINTED IN U.S.A.

SPECTRUM NO. 1
 DATE 11-2-52
 SAMPLE ...
 SOURCE ...
 STRUCTURE ...
 PATH ... mm
 SOLVENT ...
 CONCENTRATION ...
 PHASE ...
 COMMENTS ...
 ANALYST ...

Beckman
 INFRARED
 SPECTROPHOTOMETER

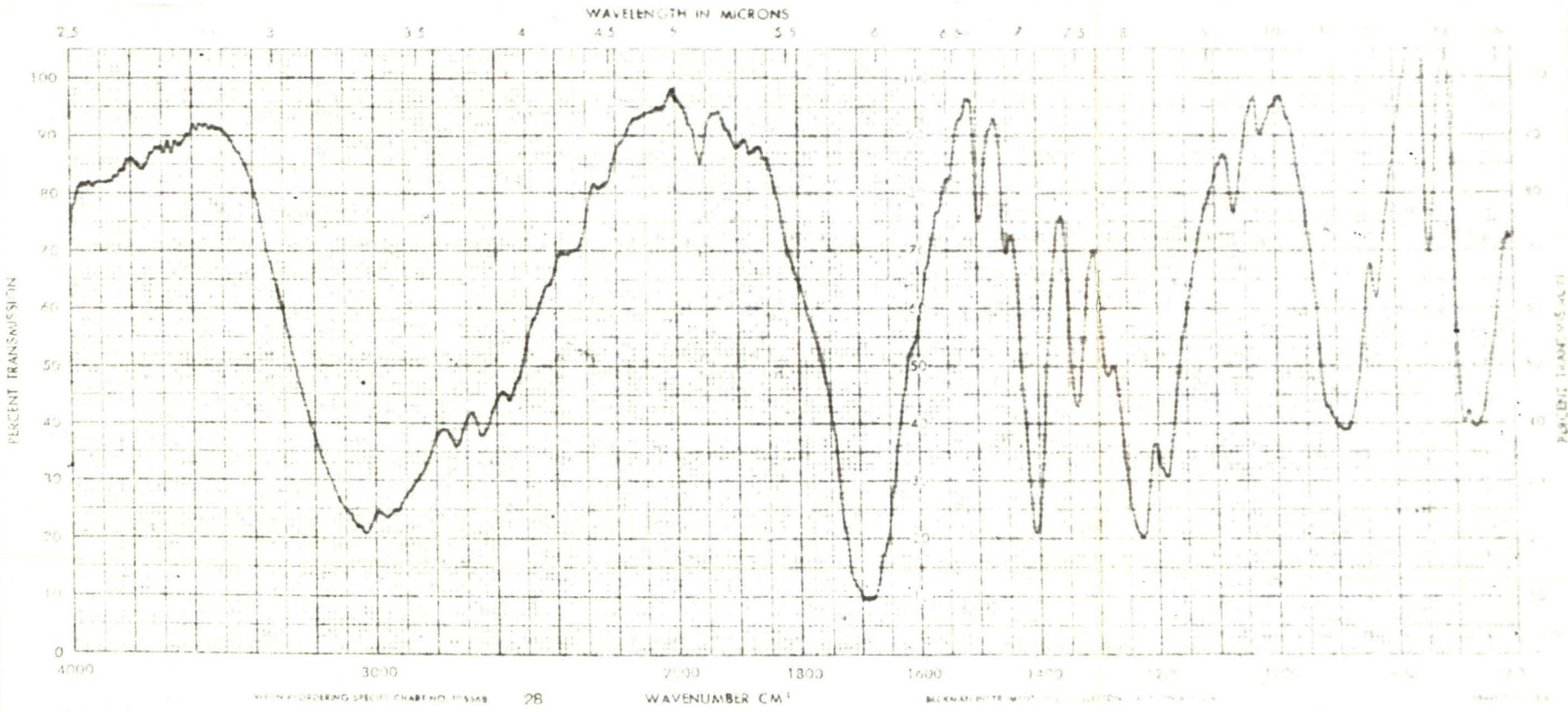


Fig #3



IV.- DISCUSION Y CONCLUSION

a) Benzoína: el punto de fusión teórico no coincidió con el práctico.

Por otra parte el punto de fusión experimental de la fenilhidrazona coincidió con el teórico que fue de 106°C , lo cual nos indicó que era la beta fenilhidrazona.

El punto de fusión teórico y experimental coincidieron en la oxima, de ahí que era la alfa oxima.

De acuerdo con el espectro sacado a la benzoína pudimos deducir lo siguiente: (esto en el I.R.).

A una longitud de onda de 3030 cm^{-1} apareció un grupo aromático lo cual se confirmó a una longitud de onda de 1580 cm^{-1} . A 3160 cm^{-1} apareció un grupo OH y a 1660 cm^{-1} un grupo carbonilo conjugado.

b) Trans estilbeno: su espectro del I.R. nos dió a una longitud de onda de 3010 un grupo aromático e insaturación lo cual se confirmó a 1600 cm^{-1} . Sin embargo en el espectro del U.V nos dió una longitud de onda máxima a 245 nm , pero comparándolo con los valores de longitud de onda máxima siguientes:

Longitud de onda máxima (etanol)	energía máxima
229	15800
295	25000
308	25000
320	15800

concluimos que lo que obtuvimos no fue trans estilbeno.

c) Ac. fenil acético: de acuerdo con el espectro del I.R. nos dió una banda amplia a una longitud de onda de 3200- 2400 cm^{-1} , que nos indicaba la presencia de un grupo OH y un grupo OH_2 y a 1700 cm^{-1} un grupo carbonilo que con el grupo OH nos confirmaba el grupo ácido.

SEGUNDA PARTE:

SINTESIS DE CUMARINA VIA REIMER-TIEMEN
Y CONDENSACION DE PERKIN

I.- INTRODUCCION

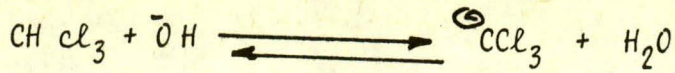
El aldehído salicílico se encuentra en aceites esenciales de varias especies de Spiracea. La Spiracea ulmaria fue descubierta por Piria en 1839 como un producto de la oxidación de saligenin.

Es obtenido de helicin por descomposición, el producto de oxidación de salicin y de salicilato de sodio por reducción de presencia de ácido bórico o electrolíticamente. El método más conveniente para su preparación es el método de REMIER-TIEMAN, que consiste en la acción del cloroformo y alcalí sobre el fenol. (9)

MECANISMO DE LA REACCION DE REMIER-TIEMAN.- En esta reacción se forma ORTO y PARA hidroxilbenzaldehído, además del salicilaldehído. Ellos son separados por destilación a vapor.

El mecanismo consiste en un ataque de substitución nucleofílica de segundo orden SN_2 del carbón orto o para de un ion fenóxido sobre el cloroformo seguido por un tautomerismo de el producto a un cloruro de benzal sustituido que luego es rápidamente hidrolizado. (10)

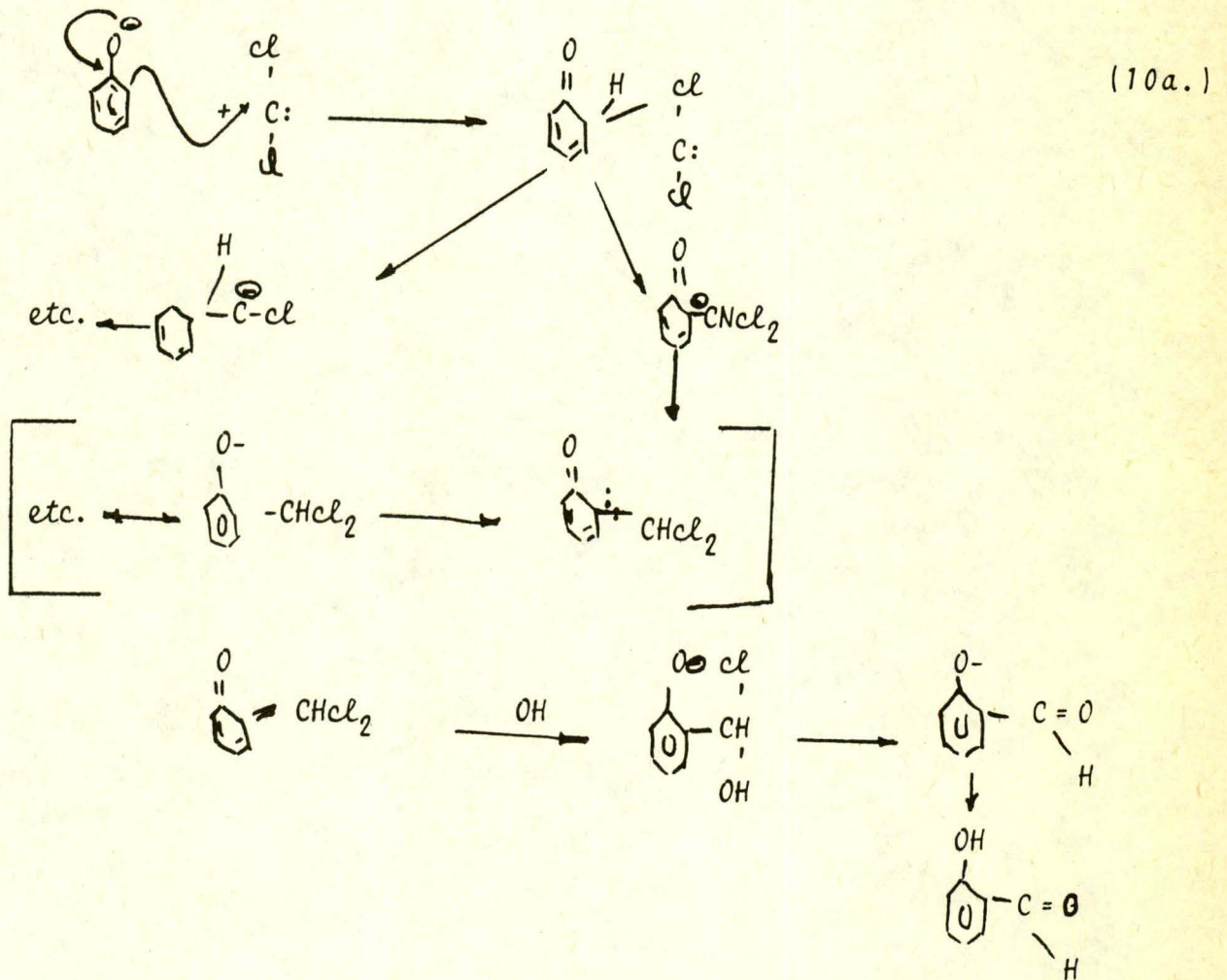
Por otra parte se ha propuesto que el ion fenóxido se combina con el diclorometileno formado por la acción de alcalí sobre el cloroformo. Hine y Van estudiaron este mecanismo en el cual hay intervención de productos secundarios. (11)



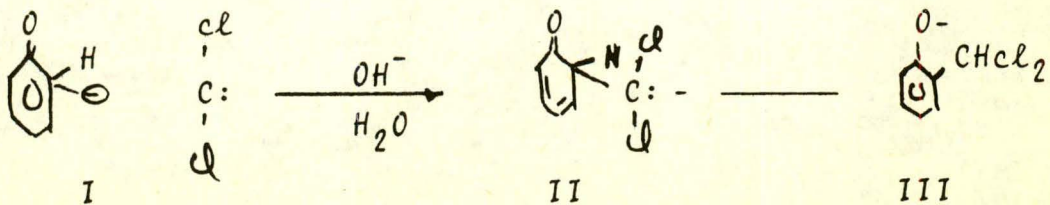
Rápido

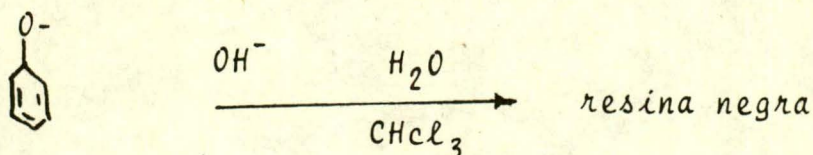
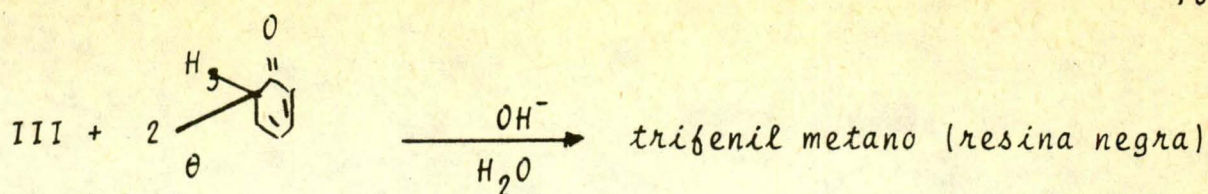


Lento



Con la presencia de productos secundarios, se notó la formación de resinas negras, lo cual fue encontrado por Hanz Wynberg.





Cuando salicilaldehído y benzaldehído se condensan en presencia de ác. sulfúrico dan un derivado de trifenilmetano. Una solución de salicilaldehído en ác. sulfúrico concentrado es -- usado como reactivo para detectar las grasas rancias debido a la formación de cetonas.

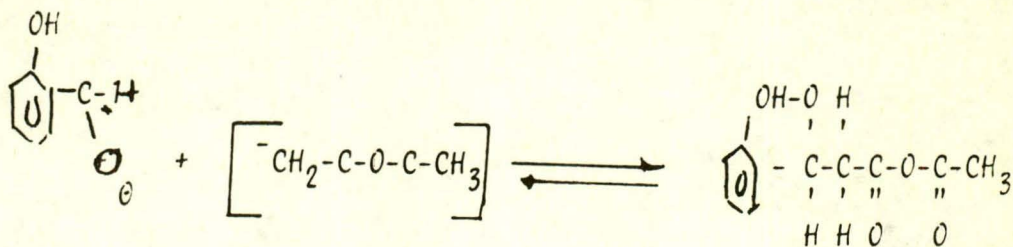
CUMARINA.

Si se calienta salicilaldehído con anhídrido acético y acetato de sódico, el ácido libre formado es inestable y experimenta espontáneamente ciclación a la lactona conocida como cumarina.

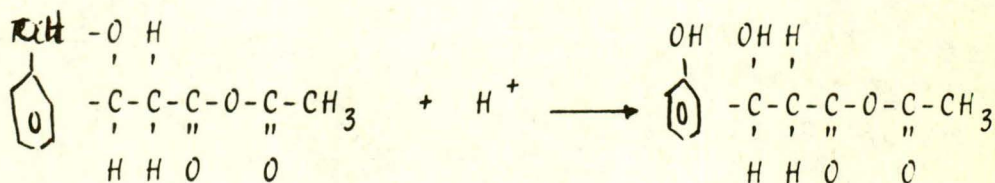
La cumarina se encuentra en el haba tonca, la semilla de un árbol tropical sudamericano (*Dipteryx odorata*), que los indígenas llaman cumarina y ha sido aislada también de otras varias plantas.

Tiene olor a heno recién segado y se usa en perfumería. -- La cumarina fué el primer perfume natural que se sintetizó a -- partir de un producto químico del alquitrán de hulla.

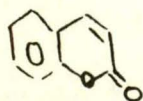
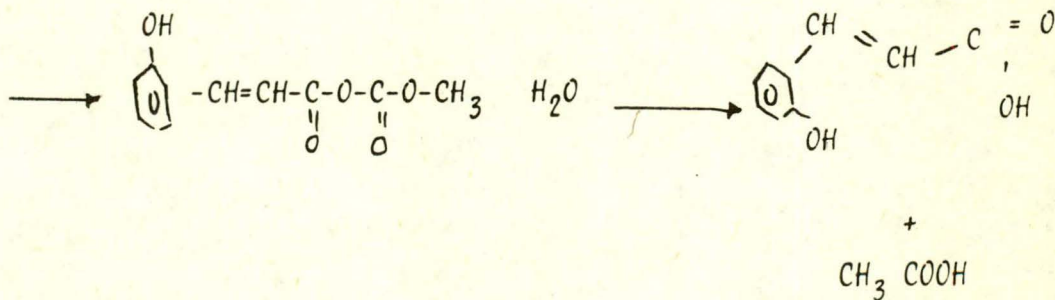
El carbanion resultante del anhídrido con el grupo carbonilo activado del aldehído, originando un anión.



El anión fija un protón del medio para dar el aldol:



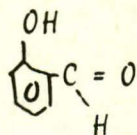
El átomo de hidrógeno al grupo carbonilo es móvil, el compuesto se deshidrata, originando el anhídrido mixto de un ácido, cuya hidrólisis conduce al ácido acético y al ácido ORTO-hidróxi dinámico, al cual inmediatamente se condensa, obteniéndose así la cumarina.



CONSTANCIAS FISICAS DEL SALICILALDEHIDO.

a) fórmula condensada: $C_7H_6O_2$

b) fórmula:

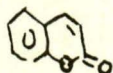
c) peso molecular (gr/mol): 122.13d) densidad (gr/cm): 1.167e) punto de fusión ($^{\circ}C$): -7f) punto de ebullición ($^{\circ}C$): 197

g) solubilidad (gr/lt): parcialmente soluble en agua (5a.)

CONSTANTES FISICAS DE LA CUMARINA.

a) fórmula condensada: $C_9H_6O_2$

b) fórmula:



c) peso molecular (gr./mol) - 146.15

d) densidad (gr./cm.) - .935

e) punto de fusión (C) - -71

f) punto de ebullición (C) - 301.72

g) solubilidad (gr-lt) - Soluble en agua (5b.)

II.- MATERIALES Y METODOS

Se utilizó un aparato corning de uniones esmeriladas, espectrofotómetro infra rojo (Beckman. Para la determinación del punto de fusión se usó un tubo de thiele.

REACTIVOS:

a) hidróxido de sodio	Productos Químicos Monterrey
b) Cloroformo	" " "
c) Fenol	Merck " "
d) Eter etílico	Mallinckrodt Chemical Works
e) Bisulfito de sodio	Mallinckrodt Chemical Works
f) Alcohol sulfúrico	" " "
h) anhídrido acético	Merck
i) acetato de sodio anhidro	Productos Químicos Monterrey

TECNICAS.

a) OBTENCION DE SALICILALDEHIDO:

En un matraz de 3 bocas provisto de refrigerante de reflujo, termómetro y agitador mecánico, se coloca una solución caliente de 80 gm de hidróxido de sodio que se disolvió en 80 ml. de agua caliente, y se agrega lentamente una solución de 25 gm. de fenol puro en 25 ml. de agua, (SIN AGITAR PARA EVITAR QUE CRISTALICE EL FENOXIDO). Se cuida que la temperatura se mantenga a 60 o 65°C (por calentamiento en baño maría o por enfriamiento, introduciendo el matraz en agua fría, según convenga).

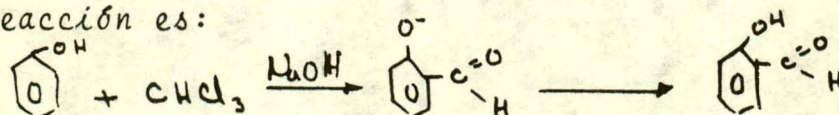
Por el refrigerante se vierten 60 mm. (40.5 ml.) de cloroformo, gota a gota en tres porciones, con intervalos de 15 minutos, (es decir, 20 gm. cada vez) en sistema de reflujo; la temperatura se regula entre 65-70°C, sumergiendo el matraz en agua caliente o fría, según sea necesario, enseguida, se calienta en baño maría durante una hora (en esta parte se puede agitar un poco muy lentamente).

Se elimina el exceso de cloroformo por destilación con vapor. Se deja enfriar un poco el líquido alcalino de color anaranjado y se acidula cuidadosamente (gota a gota) con ácido sulfúrico diluido, hasta que la solución quede de color blanco (aquí en esta parte se forma una resina que no se puede evitar).

Se hace pasar nuevamente vapor de agua hasta que no arrastre más gotas aceitosas, el destilado se extrae varias veces con éter y se separa la capa etérea de la acuosa. Se evapora el éter. El residuo, que además de salicilaldehído contiene fenol no transformado, se pasa a un matraz con tapón y se le agrega solución saturada de bisulfito de sodio (6 gm. en 10 ml. de agua), agitándose fuertemente, alrededor de una hora. Después de un reposo de una hora se filtra la papilla del compuesto bisulfitico a la trompa de vacío, prensando bien, y se lava dos veces con pequeña cantidad de alcohol y finalmente con pequeña cantidad de éter, para eliminar el fenol que aún se tenga. El compuesto bisulfitico se coloca en un matraz con refrigerante y se descompone por calentamiento con ácido sulfúrico

a un calor suave en baño maría. Después de enfriarlo, se extrae con éter el aldehído salicílico formado, se seca la solución etérea con sulfato de sodio anhidro y se evapora el éter. El residuo que queda se destila, pasando el aldehído salicílico entre 195-197°C.

La reacción es:



13

y

14

b) OBTENCION DE LA CUMARINA:

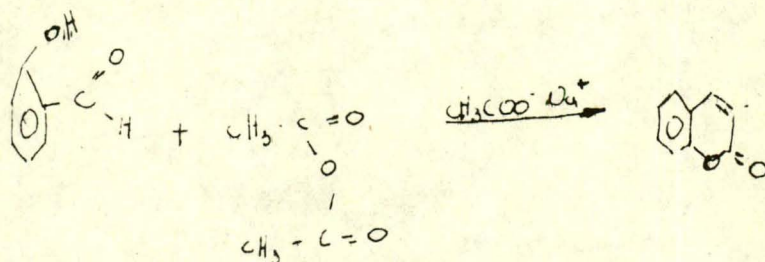
En un matraz bola de 500 ml. con refrigerante de reflujo se agregaron: 10 gm de salicilaldehído, 15 gm de anhídrido acético y 16 gm de acetato de sodio anhidro, la mezcla se calienta a reflujo en baño de arena, durante dos horas a 120°C y después durante 4 o 5 horas (de ser posible continuar a 170-180°C). Deje enfriar un poco la mezcla (80°C aprox.), agregue 50 ml. de agua, se puede refluja la mezcla 10-15 minutos, (no es indispensable) para descomponer el exceso de anhídrido acético. Deje enfriar la mezcla, extraiga, la masa aceitosa con éter etílico. La disolución etérea se agita con otra concentrada de bisulfito de sodio (6 gm en 10 ml. de agua), para privarla del aldehído salicílico, separe el extracto etéreo, fíltrelo y luego se lava con agua, se seca con cloruro de calcio y se evapora el disolvente (éter) en plancha eléctrica.

El residuo de cumarina en bruto se destila a presión reducida. La cumarina se recoge a 106°C/1 mm. Se purifica por --

cristalización en éter de petróleo (p. eb. 60-80°C) ó también se puede cristalizar y purificar en etanol al 20% hirviendo, se decolora en cartón activado, se filtra y se deja reposar. Recogiéndose por filtración los cristales incoloros en forma de agujas. (13a.)

NOTA: Durante toda la práctica se debe de trabajar con guantes.

La reacción fue:



III.- RESULTADOS

1) Lo primero que trataremos son las modificaciones que se realizaron en las técnicas:

a) Salicilaldehído. En el matraz de 3 bocas provisto de refrigerante de reflujo y termómetro, el agitador mecánico fue eliminado ya que con la más leve agitación empezaba a precipitar el fenóxido, por lo tanto en la tercera boca se colocó un embudo de separación, en el cual se puso el cloroformo.

En el matraz se colocó primero una solución de 25 gm de fenol en 25 ml. de agua, y enseguida se le empezó a añadir una solución caliente de 80 gm de hidróxido de sodio que se disolvió en 80 ml. de agua y se agregó gota a gota por el embudo de separación sin agitar, para evitar la cristalización del fenóxido. Cuidando que la temperatura estuviera en 60°C. Una vez terminada la adición de sosa se procedió a agregarle el cloroformo, gota a gota por el embudo de separación, sin ningún intervalo es decir, el goteo fue constante y la temperatura se mantuvo en 60-61°C. El resto de la práctica permaneció sin alterarse.

2) Rendimientos obtenidos:

a) Salicilaldehído:

- Estequiométrico	100%	34.78 gm
- experimental	14.43%	5.02 gm
bibliográfico	33-40%	10-12 gm

b) *Cumarina*:

- estequiométrico	100%	6.0 gm
- experimental	5.29%	6.0 gm
- bibliográfico	50%	5.0 gm

3) *Constantes Determinadas*:

a) El salicilaldehído es un líquido oleoso, incoloro - de olor intenso.

Su punto de ebullición teórico es 197°C .

" " " " experimental fue 195°C

Ligeramente soluble en agua, alcohol, éter, etc. Con ácido sulfúrico de color anaranjado. Con la luz y con el tiempo pasa a color anaranjado.

No se pudo hacer la determinación de su pureza por falta de equipo en el laboratorio.

b) La *cumarina*. Son agujas blancas de olor agradable muy soluble en alcohol, cloroformo, éter, aceites, etc., en soluciones de hidróxidos alcalinos, algo soluble en agua hirviente, mucho menos soluble en agua fría.

Su punto de fusión teórico es 71°C .

" " " " experimental 70°C .

Al igual que el salicilaldehído no se le hizo determinación de pureza por los motivos antes mencionados.

IV.- DISCUSION Y CONCLUSION

a) Salicilaldehido. Su rendimiento fue realmente bajo como se pudo observar, debido posiblemente a la formación del p-hidroxibenzaldehido además por la formación de algunas resinas imposibles de evitarlas.

b) Cumarina. Los factores que deben de cuidarse en esta práctica son los de mantener la temperatura durante dos horas a 120°C y después 170-180°C por cuatro o cinco horas.

Por otra parte no se pudo sacar un espectro del infrarrojo ni al salicilaldehido ni a la cumarina debido a la falta de equipo en el laboratorio.

Puede concluirse que es posible la realización de un estudio en el laboratorio de Química Orgánica Avanzada siempre y cuando éste laboratorio esté perfectamente equipado y que las substancias a utilizar sean económicas y comunes tomando siempre las debidas precauciones para su realización.

V.- BIBLIOGRAFIA

Rev. 1
lib. 117/11

- 1.- R.W. Hemingway W.E. Hillis and K. Brnarton, *Journal of chilomatography*, Vol. 50, 391-399 (1970).
- 2.- Dr. Pablo Karrer, *Tratado de Química Orgánica*, 2a. edición, Editorial Nacional, pág. 160, 506 (1951). (2, 2a.)
- 3.- Carl R. Noller, *Química Orgánica*, 3a. edición, Editorial - Interamericana, S.A., México, D.F. pág. 384.
- 4.- *Chemical Abstracts* 48: P. 11075 & (1954).
- 5.- Robert C. Weast Ph.D., *Hand Book of chemistry and Physics*, 54 Th, The Chemical Rubber Co., Cleveland Ohio, pág. 493. (1974) (5, 5a, 5b.)
- 6.- Domínguez Xorge A., *Química Orgánica Experimental*, 2a. edición, Editorial, I.T.E.S.M., Monterrey, N.L. México, D.F. pág. 228 (1971).
- 7.- *Semimicro Cualitative Organic Analysis, The Systematic --- Identification of Organic Compounds*, 3a. edición, pág. 459 (1961) (7, 7a.)
- 8.- John Wiley & Sons, Inc., *Organic Syntheses* 2a. edición, -- Editorial Board, New York. Vol. IV. pág. 786-787, 857 (1941). Vol. I pág. 107, 436. (8, 8a, 8b, 8c.)
- 9.- Victor Von Richter, *the Chemistry Carbon Compounds*, 3a. --

- edición, Elsevier publishing Company Inc, New York, Elsevier Publishing Company Inc., New York, Tomo III pág. 344 (1946).
- 10.- H. Wyndberg, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2688 (1954), 76,4998 (1954).
- 11.- Hine and Van Der Veer, S. Amer. Soc., 81, 6446 (1959).
- 12.- Organic Reaction, Vol. 1, 217-219.
- 13.- Gatterman L., Laboratory Methods of Organic Chemistry, -- 24a. edición, Mc. Millan and Co. Ltd, New York, pág. 235-238. (1948).
- 14.- Guevara S. Química de las R. Orgánicas. Editorial Alhambra, S.A., Madrid, pág. 277-282, 258, 263. (1969). (14, 14a.)

800251

FECHA DE DEVOLUCION

El último sello marca la fecha tope para ser devuelto este libro.

Vencido el plazo, el lector pagará 4.00 peso por cada día que pase.

Plata 153,672

11 OCT. 1982		
18 OCT. 1982		
25 OCT. 1982		
01 NOV. 1982		
18 NOV. 1982		