

Índice analítico

Prólogo

Información general	1
Seguridad	1
Cuaderno de notas	3
Cálculo del rendimiento	6
Bibliografía química	8
Referencias citadas en el texto	11
Referencias adicionales	11

PARTE I TÉCNICAS EXPERIMENTALES

1 Medidas físicas	15
1.1 Puntos de fusión	15
<i>Procedimientos experimentales para determinar los puntos de fusión</i>	
1.2 Puntos de ebullición	25
<i>Procedimientos experimentales para determinar los puntos de ebullición</i>	
1.3 Índice de refracción	31
1.4 Densidad y peso específico	32
<i>Procedimientos experimentales para determinar la densidad y el peso específico</i>	
1.5 Polarimetría	33
2 Técnicas básicas de laboratorio	37
2.1 Destilación	37
<i>Experimento de destilación fraccionada</i>	
2.2 Destilación por arrastre de vapor	51
<i>Aislamiento de la carvona de las semillas de alcaravea 2,4-Dinitrofenilhidrazina (2,4 DNP) derivado de la carvona</i>	
2.3 Sublimación	56
<i>Purificación del alcanfor</i>	
2.4 Cristalización	58
<i>Procedimiento experimental para la recristalización</i>	
2.5 Extracción	68

	<i>Determinación del coeficiente de reparto</i>	
	<i>Separación del ácido benzoico y la fluorenona</i>	
2.6	Cromatografía	78
	<i>Experimento de cromatografía en capa fina</i>	
	<i>Experimento de cromatografía en columna</i>	
	<i>(Separación de fluoreno y fluorenona)</i>	
2.7	Métodos de calentamiento	97
2.8	Eliminación de gases nocivos	103
3	Caracterizaciones cualitativas	107
3.1	Color	107
3.2	Olor	110
3.3	Ensayo a la llama y ensayo de Beilstein	110
	<i>Procedimiento de ensayo a la llama</i>	
	<i>Procedimiento de ensayo de Beilstein para los halógenos</i>	
3.4	Análisis elemental	113
	<i>Ensayos de fusión con aleación de sodio para el nitrógeno,</i>	
	<i>el azufre y los halógenos</i>	
4	Solubilidad y reactividad	115
4.1	Introducción	115
4.2	Solvatación	115
4.3	Enlace de hidrógeno	116
4.4	Propiedades de las bases de Lewis	118
4.5	Fuerzas de London	119
4.6	Disolventes apróticos dipolares	122
4.7	Procesos de transferencia de fase: disolución patrón de catalizador	123
5	Identificación espectroscópica de los compuestos orgánicos	129
5.1	Espectroscopia ultravioleta (UV)	130
5.2	Espectroscopia infrarroja (IR)	137
5.3	Resonancia magnética nuclear (RMN)	147
5.4	Espectrometría de masas	158
	Preguntas y ejercicios	159
	Referencias	162

PARTE II EXPERIMENTOS

6	Alcanos	167
6.1	Introducción	167
6.2	Preparación	169
6.3	Solubilidad	170
	<i>Solubilidad de los alcanos</i>	
	<i>Solubilidad de los alcanos y alquenos en ácido sulfúrico</i>	
	Preguntas y ejercicios	171

7 Alquenos	173
Introducción	173
<i>Preparación de una disolución de bromo</i>	
<i>Adición de bromo a los alquenos</i>	
7.1 Deshidratación del ciclohexanol a ciclohexeno	178
7.2 Bromación del <i>trans</i> -estilbena	180
7.3 Isomerización de ácido maleico a ácido fumárico	181
7.4 Adición de ciclocarbena a ciclohexeno	184
Preguntas y ejercicios	186
8 Síntesis de difenilacetileno (tolano) a partir de dibromoestilbena	187
Introducción	187
<i>Síntesis de difenilacetileno (tolano)</i>	
Preguntas y ejercicios	190
9 La reacción de Diels-Alder	193
9.1 Reacción entre el sulfoleno y el anhídrido maleico	195
<i>Síntesis del anhídrido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico</i>	
9.2 Reacción entre el ciclopentadieno y el anhídrido maleico ...	198
<i>Síntesis del anhídrido cis-norbórneo-5,6-endo-dicarboxílico</i>	
Preguntas y ejercicios	200
10 Haluros de alquilo	201
10.1 Síntesis del bromuro de <i>n</i> -butilo por reacción S_N2	203
10.2 Síntesis del cloruro de <i>terc</i> -butilo por reacción S_N1	204
Preguntas y ejercicios	207
11 Ésteres y amidas	209
Introducción	209
11.1 Síntesis del benzoato de <i>n</i> -butilo	212
11.2 Síntesis de ésteres mediante la reacción de Fischer	214
<i>A Síntesis del benzoato de metilo</i>	
<i>B Síntesis del 4-clorobenzoato de metilo</i>	
<i>C Síntesis del acetato de isoamilo (esencia de pera)</i>	
11.3 Aspirina	220
<i>Síntesis de la aspirina</i>	
11.4 Síntesis de la <i>N,N</i> -Dietil- <i>m</i> -toluamida: formación de una amida a partir de un cloruro de acilo	223
11.5 Síntesis de la acetanilida y de la fenacetina: acilación de aminas mediante anhídridos	227
<i>A Síntesis de la acetanilida</i>	
<i>B Síntesis de la fenacetina (4-etoxiacetanilida)</i>	
Preguntas y ejercicios	230
12 Reacciones de los reactivos de Grignard	233
12.1 Síntesis del bromuro de fenilmagnesio	236
12.2 Síntesis de Grignard de alcoholes	239
<i>A Síntesis del trifenilcarbinol a partir de la benzofenona</i>	

	<i>B Síntesis del trifenilcarbinol a partir del benzoato de metilo o de n-butilo</i>	
	<i>C Síntesis del benzohidrol a partir del benzaldehído</i>	
	<i>D Síntesis del 4-clorobenzhidrol a partir del 4-clorobenzaldehído</i>	
12.3	Carbonatación de reactivos de Grignard	248
	<i>A Síntesis del ácido benzoico</i>	
	<i>B Síntesis del ácido 2,5-dimetilbenzoico</i>	
12.4	Síntesis de feromonas de insectos por reacción de Grignard	253
	<i>A Síntesis del ácido valeriánico por carbonatación de un reactivo de Grignard</i>	
	<i>B Síntesis del 4-metil-3-heptanol por reacción de Grignard</i>	
	Preguntas y ejercicios	260
13	Sustitución nucleófila sobre carbonos saturados	261
13.1	Síntesis e hidrólisis del fenilacetnitrilo	262
	<i>Síntesis del fenilacetnitrilo a partir del cloruro de bencilo e hidrólisis del mismo a ácido fenilacético</i>	
13.2	Síntesis e hidrólisis del acetato de 4-clorobencilo	266
	<i>Síntesis del acetato de 4-clorobencilo a partir del cloruro de 4-clorobencilo e hidrólisis del mismo a alcohol 4-clorobencílico</i>	
13.3	Síntesis de los ácidos 4-metilfenoxiacético y 2,4-diclorofenoxiacético	268
	<i>A Preparación del ácido 4-metilfenoxiacético a partir del 4-metilfenol</i>	
	<i>B Síntesis del ácido 2,4-diclorofenoxiacético a partir del 2,4-diclorofenol</i>	
13.4	Preparación del éter bis-4-clorobencílico mediante la síntesis de éteres de Williamson	275
13.5	Condensaciones de los ésteres malónico y acetilacético	277
	<i>A Preparación del n-butilacetato de etilo por síntesis acetilacética</i>	
	<i>B Preparación del n-butilmalonato de dietilo por síntesis malónica</i>	
13.6	Síntesis del cloruro de benciltrietilamonio, un catalizador de transferencia de fase	285
	Preguntas y ejercicios	287
14	Oxidación y reducción	289
14.1	Oxidación por el aire del fluoreno a fluorenona	290
	<i>A Oxidación por el aire del fluoreno a fluorenona</i>	
	<i>B Oxidación parcial del fluoreno</i>	
14.2	Oxidación del benzhidrol y del isoborneol con trióxido de cromo	296
	<i>A Oxidación con trióxido de cromo del benzhidrol a benzofenona</i>	
	<i>B Oxidación con trióxido de cromo del isoborneol a alcanfor</i>	
14.3	Oxidación del benzhidrol y del 4-clorobenzhidrol con hipoclorito	304

	<i>A Oxidación con hipoclorito del benzhidrol a benzofenona</i>	
	<i>B Oxidación con hipoclorito del 4-clorobenzhidrol a 4-clorobenzofenona</i>	
14.4	Reducción con borohidruro sódico del 4-clorobenzaldehído y de la fluorenona	310
	<i>A Reducción del 4-clorobenzaldehído a alcohol 4-clorobencílico</i>	
	<i>B Reducción de la fluorenona a fluorenol</i>	
14.5	Reducción del nitrobenzeno a anilina	314
	Preguntas y ejercicios	320
15	Condensaciones de los aldehídos y cetonas	321
15.1	La condensación aldólica	322
	<i>A Síntesis de la dibenzalacetona por condensación aldólica</i>	
	<i>B Síntesis de la benzalacetofenona (chalcona) por condensación aldólica</i>	
15.2	Reacción de los hidrocarburos activados	328
	<i>A Síntesis del 9-benzalfluoreno a partir del fluoreno y del benzaldehído</i>	
	<i>B Reducción del 9-benzalfluoreno a 9-bencilfluoreno por transferencia de hidruro</i>	
	<i>C Síntesis directa del 9-bencilfluoreno a partir del fluoreno</i>	
15.3	Preparación del 3,4-metilendioxicinamonitrilo por condensación del acetonitrilo	333
15.4	La condensación benzoínica	337
	<i>Síntesis de la benzoína</i>	
15.5	Reacción de Cannizzaro	340
	<i>Reacción de Cannizzaro del 4-clorobenzaldehído</i>	
	Preguntas y ejercicios	345
16	La reacción de Friedel-Crafts	347
16.1	La reacción de acilación de Friedel-Crafts	348
	<i>A Síntesis de la 4-clorobenzofenona</i>	
	<i>B Síntesis de la 4-bromoacetofenona</i>	
16.2	Síntesis del acetilferroceno	354
	<i>A Síntesis del acetilferroceno: reacción catalizada por ácido fosfórico</i>	
	<i>B Síntesis del acetilferroceno: reacción catalizada por el cloruro de aluminio</i>	
16.3	La alquilación de Friedel-Crafts	358
	<i>Síntesis del 1,4-di-terc-butil-2,5-dimetoxibenceno</i>	
	Preguntas y ejercicios	360
17	Bromación de enoles	361
17.1	Síntesis del bromuro de 4-bromofenacilo	362
	<i>A Síntesis del bromuro de 4-bromofenacilo a partir de la 4-bromoacetofenona</i>	
	<i>B Síntesis del bromuro de 4-bromofenacilo mediante el perbromuro bromuro de piridinio</i>	
	Preguntas y ejercicios	367

18	Sustitución electrófila aromática	369
18.1	Nitración electrófila aromática	371
	<i>A Nitración del clorobenceno</i>	
	<i>B Procedimiento alternativo para la mononitración del clorobenceno</i>	
	<i>C Nitración del bromobenceno</i>	
	<i>D Síntesis del 1-cloro-2,4-dinitrobenceno</i>	
	<i>E Síntesis del 1-bromo-2,4-dinitrobenceno</i>	
	<i>F Síntesis del ácido 3-nitrobenzoico por nitración e hidrólisis</i>	
18.2	Bromación electrófila aromática	385
	<i>A Bromación del p-xileno</i>	
	<i>B Síntesis de la p-bromoacetanilida mediante el bromo elemental</i>	
	<i>C Bromación de la acetanilida mediante un complejo del bromo</i>	
	Preguntas y ejercicios	393
19	Sustitución nucleófila aromática	395
19.1	Síntesis de la 2,4-dinitrofenilhidrazina por sustitución nucleófila aromática	396
	Preguntas y ejercicios	397
20	Química de los productos naturales	399
20.1	Aislamiento de la cafeína, un estimulante natural	400
	<i>Aislamiento de la cafeína a partir de las hojas de té</i>	
20.2	Aislamiento de un aceite esencial a partir del clavo de especie	403
	<i>Aislamiento del eugenol a partir del clavo</i>	
20.3	Resolución óptica mediante el ácido tartárico natural y ópticamente activo	405
	<i>Resolución de la fenetilamina racémica por medio del ácido tartárico</i>	
	Preguntas y ejercicios	407
21	La reacción de Wittig	409
21.1	Síntesis del bencilfosfonato de dietilo a través de la reacción de Arbuzov	411
21.2	Síntesis del trans-estilbeno por reacción de Wittig	412
21.3	Síntesis del 1,4-difenil-1,3-butadieno	414
	Preguntas y ejercicios	416

PARTE III ANÁLISIS ORGÁNICO CUALITATIVO

22	Técnicas de investigación	419
22.1	Introducción	420
22.2	Examen preliminar	422
22.3	Purificación	423

22.4	Punto de ebullición	424
	<i>Métodos de microrreflujo y del capilar para la determinación del punto de ebullición</i>	
22.5	Destilación	425
22.6	Comportamiento en la fusión	426
22.7	Ensayo a la llama	426
22.8	Ensayo de Beilstein	427
	<i>Ensayo de Beilstein para los halógenos</i>	
22.9	Peso específico	428
	<i>Métodos aproximado y exacto para la determinación del peso específico</i>	
22.10	Índice de refracción	429
	<i>Determinación del índice de refracción</i>	
22.11	Solubilidad	430
	<i>Determinación de la solubilidad en álcali acuoso al 5%</i>	
	<i>Determinación de la solubilidad en ácido clorhídrico acuoso al 5%</i>	
	<i>Determinación de la solubilidad en ácido sulfúrico concentrado</i>	
22.12	Procedimiento	435
	Apéndice: Instrucciones específicas para la determinación del índice de refracción	436
23	Ácidos carboxílicos y fenoles	437
23.1	Introducción	438
23.2	Historia	438
23.3	Ácidos en sentido clásico	439
23.4	Procedimientos de diferenciación	440
23.5	Ácidos comunes	441
23.6	Formación de derivados y reactividad	441
	<i>Equivalente de neutralización de un ácido</i>	
	<i>Adición nucleófila al grupo carbonilo</i>	
	<i>Amidas de los ácidos carboxílicos</i>	
	<i>Anilidas y p-toluididas de los ácidos carboxílicos</i>	
	<i>Formación de ésteres metálicos o etílicos de ácidos carboxílicos</i>	
	<i>Formación de ésteres fenacílicos</i>	
	<i>Formación de ésteres fenacílicos mediada por sales cuaternarias</i>	
23.7	Fenoles: otro grupo de ácidos	451
	<i>Ensayo de enoles con cloruro férrico</i>	
	<i>Derivados del ácido ariloxiacético</i>	
	<i>Bromación de los fenoles</i>	
	<i>Benzoilación de Schotten-Baumann de los fenoles</i>	
	<i>Uretanos a partir de los fenoles</i>	
23.8	Confirmación espectroscópica de la estructura	455
24	Aminas	457
24.1	Introducción	458
24.2	Historia	458
24.3	Tipos de aminas	459

24.4	Acidez y basicidad	460
24.5	Procedimientos de diferenciación	463
	<i>Ensayo de Hinsberg: clasificación y formación de un derivado</i>	
	<i>Diazoación de aminas primarias</i>	
	<i>Ensayo de las carbilamina de Hofmann para aminas primarias (CTF)</i>	
24.6	Reactividad	468
24.7	Derivados de las aminas primarias y secundarias	468
	<i>Benzoilación de Schotten-Baumann de las aminas</i>	
	<i>Hidrocloruros de aminas</i>	
	<i>Formación de derivados de la feniltiourea</i>	
24.8	Derivados de las aminas terciarias	471
	<i>Formación de picratos</i>	
	<i>Formación de metiloduros de aminas terciarias</i>	
	<i>Formación de p-toluensulfonatos de metilamonio</i>	
25	El grupo carbonilo	475
25.1	Generalidades	476
25.2	Olor	477
25.3	Diversidad estructural	478
25.4	Otras observaciones estructurales	480
25.5	Clasificación	480
	<i>Ensayo de clasificación con 2,4-dinitrofenhidrazina para aldehídos y cetonas</i>	
	<i>Ensayo de Tollens para la clasificación de aldehídos</i>	
	<i>Ensayo de insaturaciones de Baeyer (método de transferencia de fase)</i>	
	<i>Ensayo del Purpald para aldehídos</i>	
	<i>Ensayo de Schiff</i>	
	<i>Ensayo del yodoformo</i>	
25.6	Confirmación espectroscópica de la estructura	489
25.7	Derivados de los aldehídos y cetonas	491
	<i>2,4-Dinitrofenilhidrazonas de cetonas y aldehídos, método del dietilenglicol y del etanol</i>	
	<i>Semicarbazonas</i>	
	<i>Oximas</i>	
	<i>Oxidación de aldehídos a los ácidos correspondientes por el método del permanganato potásico y por la reacción de Cannizzaro</i>	
	<i>Reducción con borohidruro</i>	
26	Alcoholes	499
26.1	Generalidades e historia	500
26.2	Tipos de alcoholes	500
26.3	Propiedades de los alcoholes	502
26.4	Ensayos de diferenciación	503
	<i>Clasificación preliminar de los alcoholes: ensayo de insaturación de Baeyer</i>	
	<i>Clasificación de los alcoholes: ensayo con clorocromato</i>	

de piridinio, anhídrido crómico y nitrato cérico amónico, y ensayo de Lucas

26.5 Confirmación espectroscópica de la estructura 510

26.6 Derivados de alcoholes 510

Feniluretanos y α -naftiluretanos

Benzoatos a partir de cloruros de ácido y del ácido

27 Ésteres, amidas, nitrilos y ureas 517

27.1 Generalidades e historia 518

27.2 Caracterización de las funciones 518

27.3 Procedimiento de diferenciación 519

27.4 Ensayos de clasificación 521

Ensayo del cloruro férrico para ésteres

Ensayo diagnóstico para amidas y nitrilos

27.5 Esquema general de clasificación 523

27.6 Confirmación espectroscópica de la estructura 523

27.7 Reacciones de formación de derivados 524

Índice de saponificación de ésteres y amidas

Saponificación de un éster y aislamiento de los fragmentos

3,5-Dinitrobenzoatos de ésteres

Saponificación de amidas

Feniltiureas

Saponificación de amidas y nitrilos

28 Tablas de derivados 533

28.1 Ácidos carboxílicos líquidos 536

28.2 Ácidos carboxílicos sólidos 538

28.3 Alcoholes líquidos 541

28.4 Alcoholes sólidos 544

28.5 Aldehídos líquidos 545

28.6 Aldehídos sólidos 547

28.7 Amidas 548

28.8 Aminas primarias y secundarias líquidas 554

28.9 Aminas terciarias líquidas 557

28.10 Aminas primarias y secundarias sólidas 558

28.11 Aminas terciarias sólidas 560

28.12 Ésteres líquidos 561

28.13 Ésteres sólidos 567

28.14 Cetonas líquidas 569

28.15 Cetonas sólidas 571

28.16 Nitrilos líquidos 573

28.17 Nitrilos sólidos 574

28.18 Fenoles líquidos 576

28.19 Fenoles sólidos 577

Índice alfabético 579