

86-005376

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

"MECANISMOS DE OXIDACION Y REDUCCION
EN QUIMICA ORGANICA"

TRABAJO DE GRADUACION
PRESENTADO POR:

JULIO CESAR GARCIA HERNANDEZ
ORLANDO CANJURA URRUTIA

PARA OPTAR AL GRADO DE:
LICENCIADO EN QUIMICA



ABRIL/1985

SAN SALVADOR

EL SALVADOR

CENTRO AMERICA

T
547.23
G216m



UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR: DR. MIGUEL ANGEL PARADA
SECRETARIA: DRA. ANA GLORIA CASTANEDA DE MONTOYA

=====

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

DECANO: DRA. AMELIA RODRIGUEZ DE CORTES
SECRETARIA: DRA. AMINTA ACEITUNO DE KAFIE

=====

ASESOR: DR. FRANCISCO MANUEL CASTILLO SAMAYOA
JURADOS: DRA. EVA AIDA BELLEGARRIGUE DE RODRIGUEZ
DRA. ELDA CONSUELO CALDERON DE CASAMALHUAPA
LIC. MARINA HORTENSIA CHACON

ABRIL/1985.

DEDICATORIA

CON EL MAS GRANDE AMOR A MI MADRECITA
DIONISIA HERNANDEZ DE GARCIA

A MI ESPOSA
CLARA LUZ CARMONA DE GARCIA

A MIS HIJOS
ROXANA GUADALUPE GARCIA CARMONA
JULIO CESAR GARCIA CARMONA
JONATHAN STANLEY GARCIA CARMONA

CON GRATITUD
A MIS PROFESORES.

CON CARINO
A TODOS MIS COMPAÑEROS DE ESTUDIO.

CON AGRADO
A MIS COMPAÑEROS DE TRABAJO Y AMIGOS.

SINCERAMENTE,

JULIO CESAR GARCIA HERNANDEZ

DEDICATORIA

CON EL RECUERDO MAS IMBORRABLE A MI ABUELITA
JESUS FUENTES v. DE URRUTIA (Q.D.D.G.)

A MIS PADRES:

MARIA EVA URRUTIA
DANIEL CANJURA (Q.D.D.G.)

A MI ESPOSA :

MARIA DEL TRANSITO LARIOS DE CANJURA
Y A MIS HIJOS, CON AMOR.

CON AMOR FILIAL Y GRATITUD A:

EDITH URRUTIA DE CALDERON Y FAM.
ALFREDO RENE ORELLANA Y FAM.
LILIAN DINORA URRUTIA DE CRUZ Y FAM.
Y DEMAS HERMANOS.

CON MUCHO CARIÑO A:

MARIA ADELA URRUTIA Y FAM.
ARACELY URRUTIA Y FAM.
DAVID URRUTIA h. Y FAM.
Y A MIS DEMAS TIOS.

CON GRATITUD Y RESPETO

A MIS MAESTROS.

A TODOS MIS FAMILIARES, COMPAÑEROS DE ESTUDIO
Y AMIGOS.

SINCERAMENTE,

ORLANDO CANJURA URRUTIA

AGRADECIMIENTOS

A DIOS TODOPODEROSO QUE NOS ILUMINO EN CADA ETAPA DE
NUESTROS ESTUDIOS.

A NUESTRO ASESOR DR. FRANCISCO MANUEL CASTILLO SAMAYOA
QUIEN SIEMPRE NOS AYUDO DESINTERESADAMENTE EN LA
ELABORACION DEL PRESENTE TRABAJO.

AL JURADO EXAMINADOR POR SU DEDICACION Y ESMERO EN LA
REVISION Y EXAMEN DEL TEXTO.

AL DR. RAUL MAURICIO HERNANDEZ, QUIEN SIEMPRE NOS ALEN
TO A BUSCAR LA CULMINACION DE NUESTRA CARRERA.

A NUESTROS FAMILIARES, POR EL SACRIFICIO COMPARTIDO EN
NUESTRO PROCESO DE ESTUDIO.

A NUESTROS MAESTROS, POR LOS VALIOSOS CONOCIMIENTOS -
QUE NOS TRANSMITIERON EN NUESTRA FORMACION
PROFESIONAL.

SINCERAMENTE,

JULIO CESAR GARCIA HERNANDEZ
ORLANDO CANJURA URRUTIA

CONTENIDO.

	<u>Pág. No.</u>
INTRODUCCION	ix
CAPITULO No. 1:	
GENERALIDADES DE LA OXIDACION-REDUCCION	1
CAPITULO No. 2:	
REACCIONES DE OXIDACION-REDUCCION EN QUIMICA	
ORGANICA	11
CAPITULO No. 3	
OXIDACION Y REDUCCION DE HIDROCARBUROS	39
CAPITULO No. 4:	
OXIDACION Y REDUCCION DE ALCOHOLES	132
CAPITULO No. 5	
OXIDACION Y REDUCCION DE ALDEHIDOS Y CETONAS ...	157
CAPITULO No. 6:	
OXIDACION Y REDUCCION DE ACIDOS CARBOXILICOS	
Y SUS DERIVADOS	192
CAPITULO No. 7:	
OXIDACION Y REDUCCION DE COMPUESTOS <u>NITROGENA</u>	
DOS	215

Pág. No.

CAPITULO No. 8

PARTE EXPERIMENTAL:	245
8.1.- Síntesis del Acido p-Nitrobenzoico	246
(Oxidación del p-Nitrotolueno)	
8.2.- Síntesis de la Ciclohexanona	249
(Oxidación del Ciclohexanol)	
8.3.- Síntesis del Acido Adípico	251
a) Oxidación de la Ciclohexanona	251
b) Oxidación del Ciclohexeno	253
8.4.- Síntesis del Propionaldehído	255
(Oxidación de Alcohol n-Propílico)	
8.5.- Síntesis del Acido Fórmico	259
a) Oxidación del Metanol	259
b) Descomposición del Acido Oxálico	261
8.6.- Síntesis del Etilbenceno a Partir de la Acetofenona	263
(Redución de Clemmensen)	
8.7.- Síntesis del Acido Benzoico	265
(Oxidación del Etilbenceno)	

	<u>Pág. No.</u>
8.8. - Síntesis del Alcohol Bencílico y el Acido Benzoico	268
(Reacción de Cannizzaro)	
8.9. - Síntesis de la Anilina	270
(Reducción del Nitrobenzeno)	
APENDICE	273
BIBLIOGRAFIA	291

INTRODUCCION

Siendo la Química la ciencia que estudia las transformaciones íntimas de la materia y la energía asociada a las mismas, su principal problema consiste en explicar cómo ocurren las reacciones químicas, las cuales implican una combinación completa de la especies reaccionantes. La explicación de estas reacciones se ha visto favorecida con los estudios que al respecto se han realizado en Cinética Química; lo cual ha permitido explicar como se rompen los enlaces químicos para dar lugar a la formación de otros nuevos.

Por otra parte, se puede enfocar el rompimiento y formación de enlaces a través del análisis del efecto de las valencias en la combinación íntima de las especies, que reaccionan entre sí para dar lugar a la formación de nuevas sustancias.

Al realizar un estudio de las reacciones químicas se descubre un tipo especial de éstas, aquellas en las cuales la capacidad de combinación de los elementos químicos cambia, dando lugar a cambios de valencia, lo que implica un cambio en la configuración electrónica de los mismos, pudiendo explicarse como un cambio en el estado

de oxidación o bien a través del fenómeno de transferencia de electrones, en los cuales una especie los pierde y otra los gana, todo lo anterior permite tipificarlas como reacciones de oxidación-reducción o más simplemente reacciones redox.

Las reacciones apuntadas, las redox, han sido tratadas ampliamente en Química Inorgánica; teniendo gran aplicación en los fenómenos electrolíticos, habiéndose obtenido potenciales normales de electrodo para una enorme cantidad de especies, lo que ha permitido un gran avance en este campo de la Química Física y la Química Analítica. Al revisar varios textos de Química Orgánica nos encontramos con que el estudio de este tipo de reacciones ha sido muy escaso.

El presente trabajo es un esfuerzo por recopilar información de las mismas en los procesos orgánicos, tratando de organizar un conjunto de conocimientos que ponga de relieve la importancia de éstas en la disciplina señalada; así como la explicación de los mecanismos de tales reacciones que se verifican al intervenir las diferentes funciones orgánicas, poniendo de manifiesto las evidencias experimentales realizadas por algunos investigadores.

En términos concretos, el presente trabajo estará enmarcado en los aspectos siguientes:

- a) Aspectos teóricos de la oxidación-reducción en las funciones orgánicas (hidrocarburos, compuestos oxigenados y compuestos nitrogenados); y
- b) Evidencias experimentales (Mecanismo de la Reacción y Procedimiento).

CAPITULO No. 1

GENERALIDADES SOBRE LA OXIDACION-REDUCCION

1.1 CONCEPTOS BASICOS

Los conceptos de oxidación y reducción pueden entenderse de distintas maneras dependiendo de la base sobre la cual se traten de explicar, se fundamentan en cambios de valencia, en el número o estado de oxidación o bien en transferencias electrónicas. Para facilitar su interpretación se plantean los siguientes conceptos:

- a) **VALENCIA:** Es el número de electrones que un á tomo cede; recibe o comparte, todo ello en término de uniones químicas o enlaces químicos. Es un número que indica la capacidad de combinación de un elemento.
- b) **NUMERO DE OXIDACION:** Llamado también estado de oxidación, es el número que designa la car ga que tendría un átomo si los electrones de valencia se asignaran arbitrariamente al elemento más electronegativo.

Los cambios en números de oxidación pueden relacionarse con las transferencias de electrones y el cambio consecuente de carga; luego entonces:

OXIDACION: Es un aumento en el número de oxidación; o bien, una pérdida de electrones.

REDUCCION: Indica una disminución en el número de oxidación o ganancia de electrones.

1.2 REACCIONES OXIDACION-REDUCCION

Son llamadas también reacciones redox y pueden definirse de diferente forma:

- a) Las reacciones en las cuales los números de oxidación experimentan cambio son llamadas reacciones de oxidación-reducción y están relacionadas con los procesos en los cuales hay transferencia de electrones.
- b) Las reacciones en las cuales un elemento aumenta o disminuye su número de oxidación a expensas de otro se llaman reacciones de oxidación-reducción.

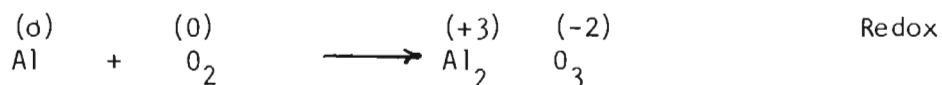
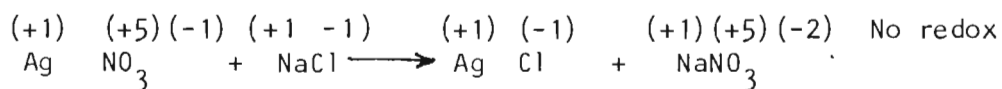
De esta forma podrían escribirse muchas interpretaciones, pero lo más importante es su comprensión.

sión y análisis, como en todo ello se aplicará una especie de conteo de electrones de valencia, basado en los números o estados de oxidación de las diversas especies químicas que intervienen, se deberá partir de un conjunto de reglas o principios adoptados de manera general para la asignación de los números antes mencionados, éstos son:

- **A todos los elementos libres les será asignado el número de oxidación de cero, indicándose así que éstos no están en combinación, por ejemplo: H_2 , Fe, Cl_2 , N_2 , etc.**
- **Cuando el hidrógeno (H) está presente en un compuesto, se le asignará un número de oxidación de +1; excepto en los hidruros, cuando es -1. Esto constituye el patrón de referencia.**
- **La suma de todos los números de oxidación de los elementos presentes en un compuesto debe ser cero (Esto indica neutralidad en el compuesto o molécula).**
- **En los compuestos, el oxígeno (O) siempre tendrá el número de oxidación -2; excepto en peróxidos, donde es -1.**

- El número de oxidación de un ión simple o complejo es igual a la carga que presenta el ión, el cual se obtiene de la suma algebraica de los números de oxidación de los átomos que lo constituyen.
- A los metales alcalinos se les asigna un número de oxidación de +1; a los alcalino-térreos, de +2.

Fundamentándose en los principios antes expuestos, se puede establecer una diferencia entre reacciones redox y no redox en la siguiente ejemplificación. ⁽¹⁾ Se llamarán reacciones redox aquellas en las cuales cambia el número de oxidación de las especies reaccionantes.

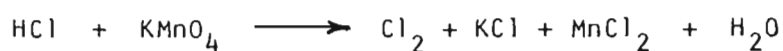


(1) Los números de oxidación están escritos sobre cada símbolo. No son ecuaciones ajustadas.

1.3. BALANCEO DE REACCIONES REDOX. METODO DEL ION-ELECTRON

Anteriormente se ha mencionado que una reacción Redox se puede relacionar con las transferencias electrónicas que se suscitan en la misma, lo cual permite que una ecuación redox sin ajustar se pueda - escribir mediante un par de semirreacciones, que forman parte del -- METODO ION-ELECTRON, para el cual se siguen las siguientes reglas -- que se acompañan de un ejemplo en medio ácido.

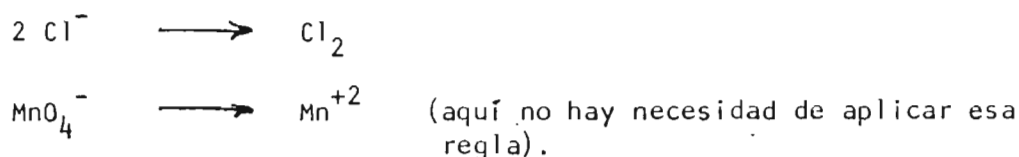
Dada la siguiente reacción:



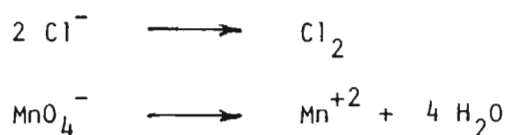
a) Separar las semirreacciones:



b) Balanceo de los elementos distintos del oxígeno y del hidrógeno:



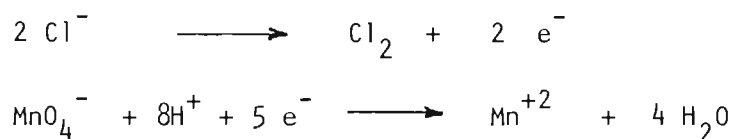
c) Balancear el oxígeno añadiendo la cantidad apropiada de agua al primero o segundo miembro de la reacción:



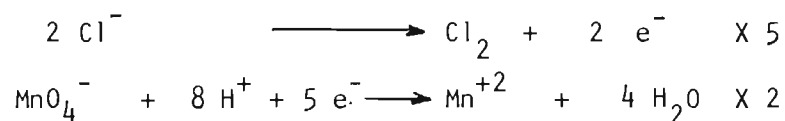
d) Balance de átomos de hidrógeno añadiendo el número apropiado de iones hidrógeno (H^+):



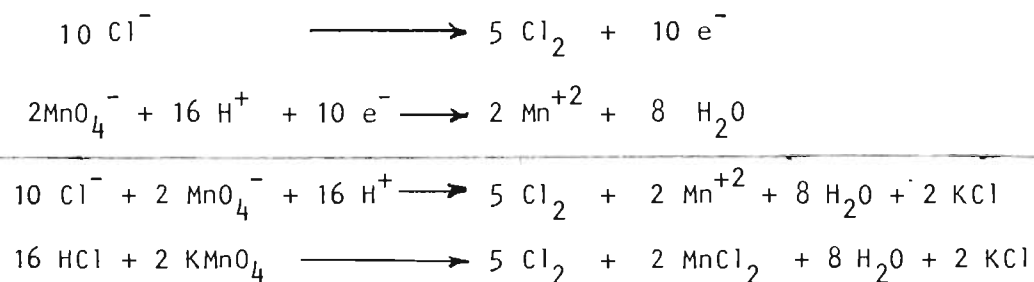
- e) Balance de cargas eléctricas añadiendo electrones al primer o segundo miembro de la ecuación:



- f) Igualar las semirreacciones en ambas semirreacciones:



- g) Sumar las semirreacciones eliminando términos semejantes:

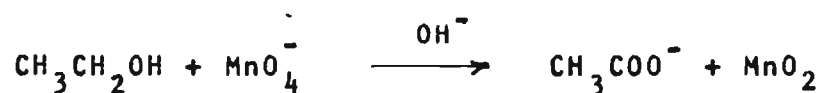


1.4. BALANCEO DE ECUACIONES OXIDACION-REDUCCION EN QUIMICA ORGANICA

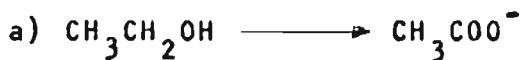
Las ecuaciones redox de las reacciones orgánicas se balancean fácilmente por el método de semirreacciones; método en el cual se deben conocer los reactantes y productos.

La reacción total se divide en dos semireacciones: una formada por el reactante y los productos orgánicos; y - la otra, por el oxidante orgánico y su producto.

Por ejemplo en la oxidación del alcohol etílico a ácido acético, usando permanganato de potasio en solución básica.



Las semirreacciones sin balancear son:

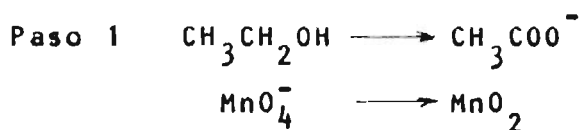


Los pasos en el proceso de balanceo en cada semirreacción son:

- 1o.- Se balancean todos los átomos excepto hidrógeno y oxígeno.
- 2o.- Se balancean las cargas usando OH^- cuando se trata de un medio básico y H^+ en condiciones ácidas.
- 3o.- El oxígeno se balancea con H_2O
- 4o.- El hidrógeno se balancea con H atómico.
- 5o.- Se suman las dos semirreacciones previa multiplicación de una de ellas por un factor tal que la su

ma elimine los hidrógenos.

Ejemplo 1



"Todos los átomos diferentes del hidrógeno y oxígeno están balanceados" (C y Mn).

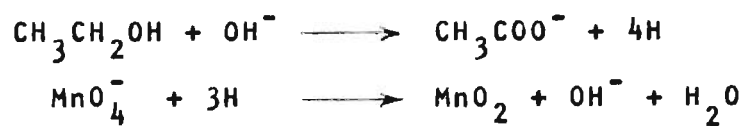
Paso 2 Se balancean las cargas con OH^- , ya que la reacción se desarrolla en medio básico.



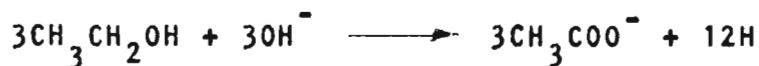
Paso 3 Se balancea el oxígeno con H_2O .



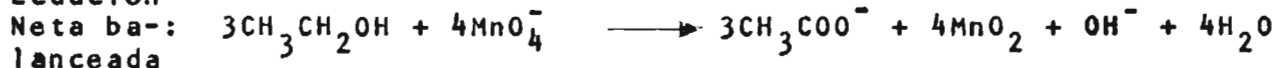
Paso 4 Se balancea el hidrógeno con H atómico.



Paso 5 Se multiplica la primera semirreacción por 3 y, la segunda, por 4, para balancear el número de hidrógenos. Luego se suman para obtener la reacción neta.

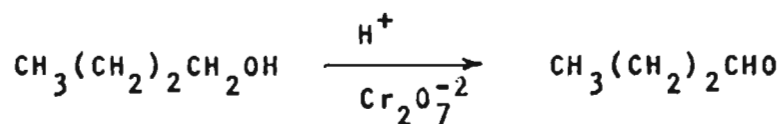


Ecuación

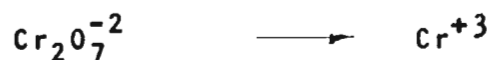


Ejemplo 2

Se considerará la oxidación del alcohol n-butílico a n-butiraldehído utilizando dicromato en medio ácido.



Semirreacciones:



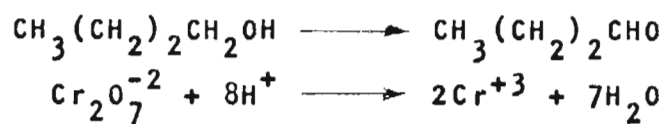
Paso 1 Se balancean todos los átomos excepto Hidrógeno y Oxígeno.



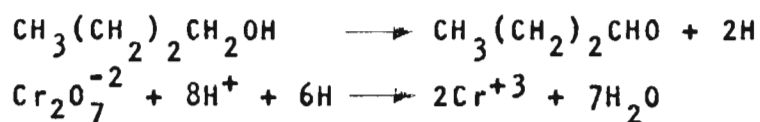
Paso 2 Se balancean las cargas con H^+ , por ser medio ácido.



Paso 3 Se balancean los oxígenos con H_2O .



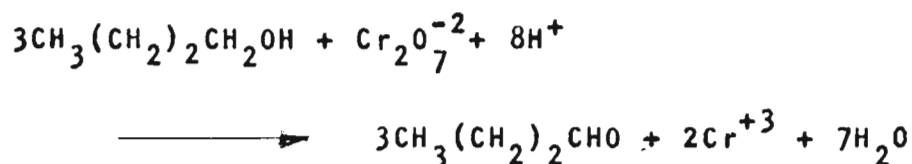
Paso 4 Se balancean los hidrógenos con H atómico.



Paso 5 Se multiplica la primera semirreacción por 3, para balancear el número de hidrógenos y eliminarlos como términos semejantes, obteniendo la reacción neta.



**Reacción
Neta Balanceada**



CAPITULO No. 2

GENERALIDADES SOBRE LAS REACCIONES DE OXIDACION-REDUCCION EN QUIMICA ORGANICA

Se han definido hasta aquí los conceptos de oxidación y reducción en química, cuya base es la transferencia total de electrones entre iones y átomos, conceptos que casi nunca se aplican directamente a los átomos de carbono enlazados covalentemente en los compuestos orgánicos. Pero generalmente, se usan reactivos oxidantes o reductores inorgánicos para transformar moléculas orgánicas, lo que da como resultado una verdadera reacción redox de moléculas covalentes.

2-1 ESTADOS DE OXIDACION

El estado de oxidación del carbono en moléculas orgánicas se establece aplicando la siguiente regla:

El estado de oxidación de un átomo de carbono en particular, se obtiene sumando los siguientes valores por cada uno de sus cuatro enlaces:

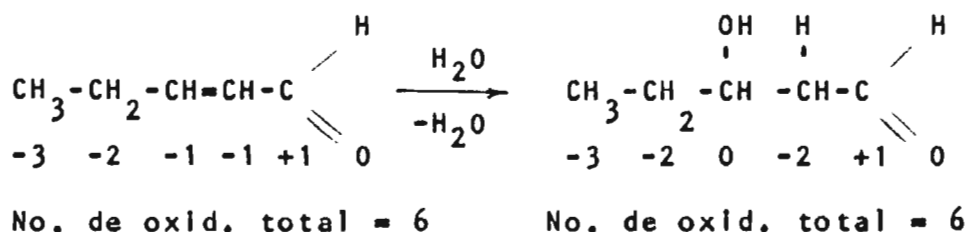
-1, por cada enlace C-H

0, por cada enlace C-C

+1, por cada enlace a un heteroátomo

En una molécula, cada carbono tiene su propio estado de oxidación, y la suma de todos ellos es igual al estado de oxidación total del producto cuando ocurre una oxidación o una reducción. (Tabla I, apéndice). Para asignar correctamente los estados de oxidación es útil el hecho de que si una molécula orgánica reacciona con agua, no sufre cambios de oxidación total.

Por ejemplo: (Alcoholísis y Ammonólisis).

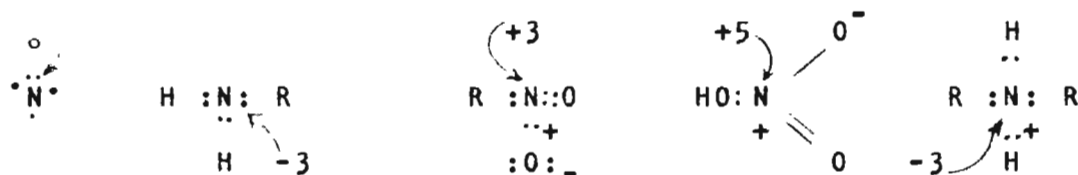


Algunos ejemplos de estados de oxidación para átomos de carbono primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios se dan en la Tabla I, Apéndice.

En cuanto a la relación entre la transferencia total de electrones en reacciones iónicas redox y la situación de electrones compartidos en los enlaces covalentes, se le asigna la posesión del par electrónico en un enlace covalente al átomo más electronegativo de los dos enlazados.

El estado de oxidación de un átomo, ión o molécula se encuentra mediante el cambio electrónico externo a -

Para compuestos nitrogenados, el rango de oxidación del nitrógeno es de -3 a +5; pero -3 es el estado normal de oxidación del nitrógeno en aminas y amidas; +3 en nitro-compuestos. ejemplos:



En general, para cualquier átomo el estado de oxidación puede ser calculado asignando los siguientes valores:

-1, por cada enlace a un átomo menos electronegativo. (o por una carga negativa).

0, Por cada enlace a un átomo idéntico

+1, por cada enlace a un átomo más electronegativo. (o por una carga positiva).

2-2 OXIDACION

Los conceptos de oxidación y reducción al parecer tienen diferente significado en química orgánica-

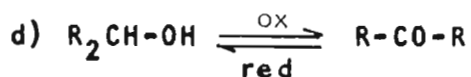
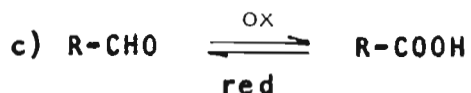
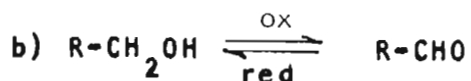
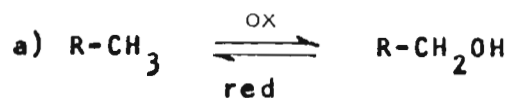
nica que en inorgánica. Sin embargo, en el fondo los dos fenómenos involucran electrones que emigran ya sea del reactivo al sustrato o viceversa, lo que da como resultado la oxidación o reducción de uno de los reactivos. De hecho, no puede hablarse aisladamente de oxidación o de reducción; ya que los fenómenos ocurren simultáneamente, pero se hará así cuando el sustrato resulte oxidado o reducido.

En química orgánica se considera una oxidación a la eliminación de átomos de hidrógeno para establecer enlaces múltiples entre átomos de carbono o para formar enlaces entre carbono y elementos electronegativos como oxígeno, nitrógeno, azufre y halógenos; así, por ejemplo, la transformación de un alqueno en un alcohol, se considera un proceso de oxidación.

En las reacciones de oxidación, los átomos reactivos aceptan electrones de la superficie orgánica que está oxidándose; tal que las oxidaciones son casi siempre cambios de dos electrones que emigran del enlace covalente a la especie reactiva, generalmente como un par no compartido.

Las oxidaciones y reducciones en un átomo de carbono en particular son esencialmente cambios entre gru

pos, los cuales se encuentran en condición de equilibrio según las siguientes reacciones generales:



CLASES DE OXIDACION

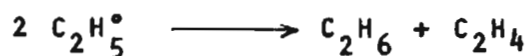
Atendiendo a la pérdida de electrones en una oxidación de moléculas orgánicas, existen dos modos de desprenderlos: homolíticamente y heterolíticamente. Los compuestos orgánicos son completamente covalentes, y tienen sus electrones de valencia asociados en pares los que constituyen un esqueleto carbonado rodeado de átomos de hidrógeno, dando como resultado una superficie deficiente (generalmente) de electrones que puedan ser atacados por los reactivos. El rompimiento de es

tos enlaces es la base de las reacciones orgánicas y puede llevarse a cabo por cualquiera de dos vías diferentes que son: reacciones homolíticas y reacciones heterolíticas.

OXIDACIONES HOMOLITICAS

En estas reacciones, el par electrónico del enlace se rompe simétricamente, los electrones emigran uno a uno mediante átomos o radicales libres activos. Este tipo de oxidación implica generalmente, que un electrón sale de la molécula acompañando a un átomo de hidrógeno (H) o a un radical alquilo (R). Las reacciones en cadena y las dismutaciones siguen este mecanismo.

Ejemplo de cadena:



El producto orgánico inicial debe tener un electrón desapareado y debe reaccionar para formar otra especie similar (etapa de propagación) o combinarse con otro radical libre para dar lugar a productos estables (etapa de finalización).

Las reacciones homolíticas tienen una energía de activación baja, por lo que las oxidaciones homolíticas una vez iniciadas, se desarrollan en forma rápida. Los radicales libres para este tipo de oxidación, se forman mediante la ruptura de enlaces covalentes por medios -térmicos, energía radiante o por partículas de alta energía.

OXIDACIONES HETEROLITICAS

Estas involucran el ataque de especies electrofílicas capaces de ganar un par electrónico mediante un mecanismo sencillo. Los reactivos heterolíticos atacan con facilidad a pares de electrones libres de átomos tales como O, N, S o a los electrones π de los alquenos; no así, a los pares electrónicos de los enlaces C-H, O-H, o N-H. Se lleva a cabo en uno o dos pasos y difícilmente originan reacciones en cadena. Generalmente utilizan catalizadores, los cuales son diferentes de los empleados en las reacciones homolíticas, (catalizadores: bases, ácidos minerales o ácidos de Lewis).

En cuanto a la estereoquímica de estas reacciones, son más específicas que las homolíticas, dado que en -

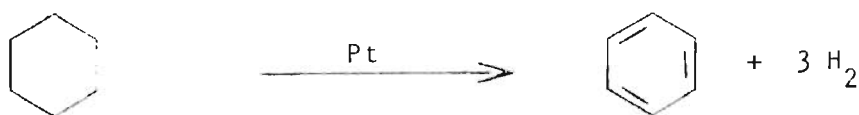
Las heterolíticas se mantiene la simetría tetrahédrica del reactante, en tanto que en una reacción homolítica el radical libre originado tiene estructura plana, lo que da como consecuencia una mezcla de estereoisómeros, mientras que el oxidante heterolítico, se acerca a la molécula orgánica por el lado en que los electrones de valencia están más expuestos.

Atendiendo al cambio de enlace que ocurre en el sustrato, las reacciones de oxidación pueden clasificarse en seis grupos:

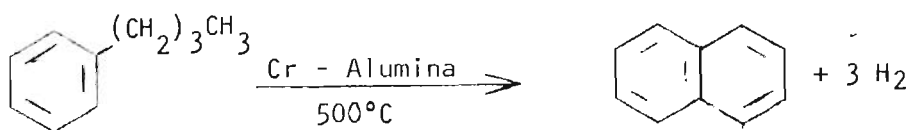
- a) ELIMINACION DE HIDROGENO. Este tipo de reacción es útil en la aromatización de anillos de seis miembros (1) y en la ciclodeshidrogenación de cadenas laterales. (2)

Ejemplos:

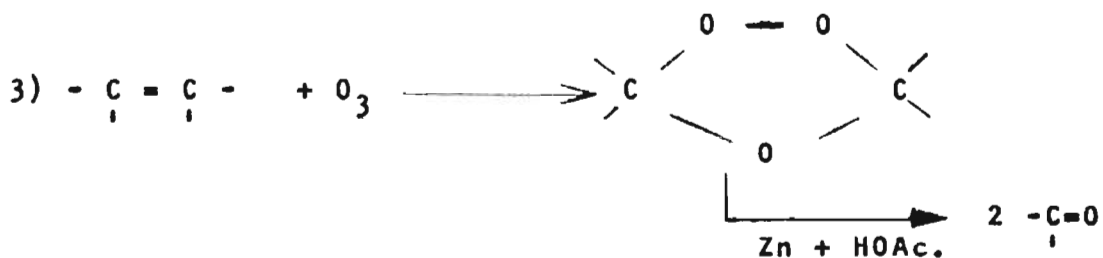
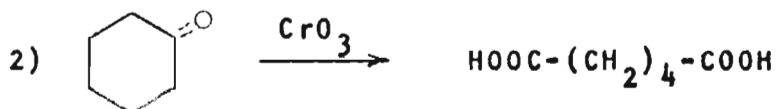
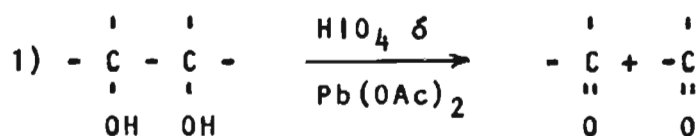
(1)



(2)

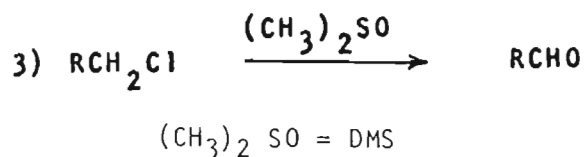
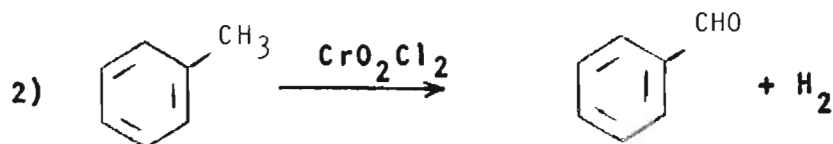
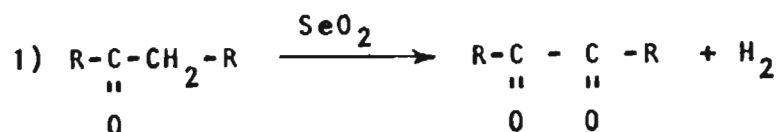


b) OXIDACION CON RUPTURA DE ENLACE C-C. Algunas oxidaciones ocurren con rompimiento de enlaces C-C, como sucede en la ruptura oxidativa de glicoles, oxidación de cetonas y alcoholes cíclicos; y en la ozonólisis. Ejemplos:



c) REEMPLAZO DE HIDROGENO POR OXIGENO. En este tipo de reacciones de oxidación se agrupan todas aquellas en las cuales ocurre la entrada de oxígeno y la pérdida de hidrógeno por parte del sustrato. Las condiciones de reacción son determinadas por la reactividad del sustrato. Como ejemplo de este tipo de reacción está la oxidación de grupos meti-

lenos a grupos carbonilos con dióxido de selenio. La presencia de grupos insaturados, ($>C=C<$, $-C\equiv C-$ y $-C_6H_5$), activan al metileno. Ejemplos:

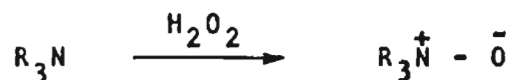


d) UNION DE PARES ELECTRONICOS NO COMPARTIDOS A OXIGENO.

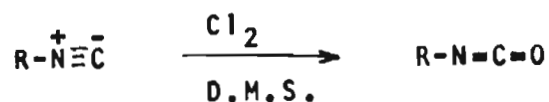
Este tipo de reacción ocurre en sustratos con electrones no compartidos, (aminas, nitrilos, sulfuros), los cuales se enlazan al oxígeno del agente oxidante. -

Ejemplos:

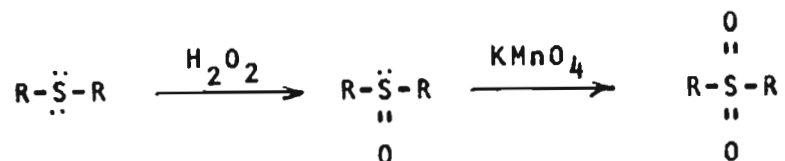
1) Oxidación de aminas terciarias.



2) Oxidación de Isonitrilos.

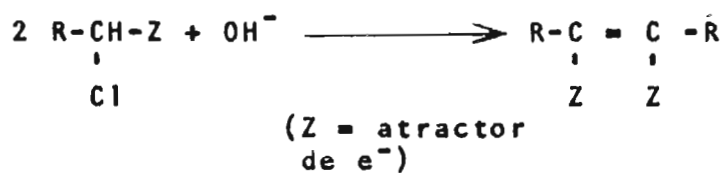


3) Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas.

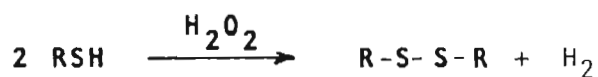


e) ACOPLAMIENTO OXIDATIVO. Estas oxidaciones involucran dos moléculas del sustrato, las cuales, después de la pérdida de hidrógeno se acoplan mediante un doble enlace dando como resultado generalmente un dí-mero. Ejemplos:

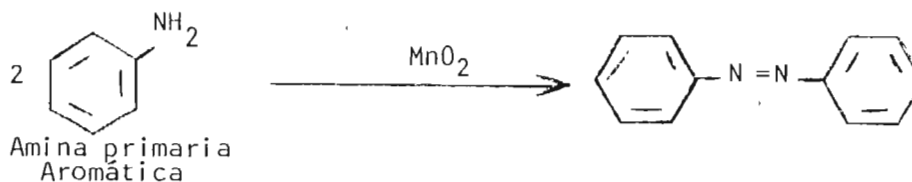
1) Dimerización de haluros de alquilo.



2) Oxidación de mercaptanos a disulfuros.

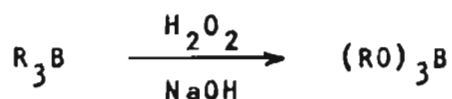


3) Oxidación de aminas a azo-compuestos.



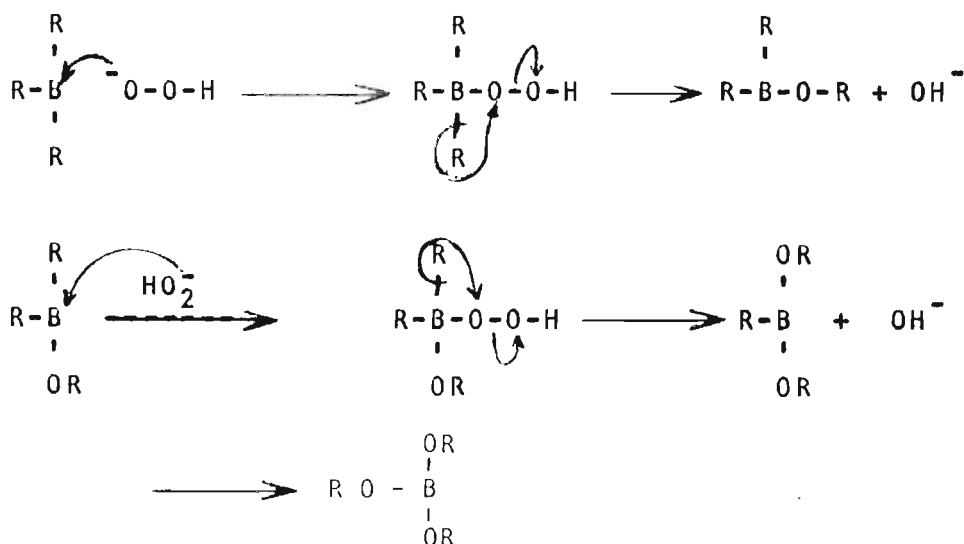
f) FORMACION DE ESTERES INORGANICOS. Esta reacción es exclusiva de los alquil-boranos, y el resultado es la obtención del éster del ácido bórico por medio del peróxido de hidrógeno alcalino. Estas condiciones no afectan a dobles o triples enlaces, aldehídos, cetonas, haluros o nitrilos. Ejemplos:

- Oxidación de trialquilboranos a boratos,



El mecanismo formulado sin mucha evidencia¹, propone un reordenamiento en el estado de transición - mediante la migración del grupo alquilo (R) desde el boro al oxígeno, según el siguiente mecanismo:

1 MARCH, JERRY. Advanced Organic Chem., Reactions, Mechanisms and Structures McGraw-Hill, Japón, 1968, pp. 889.

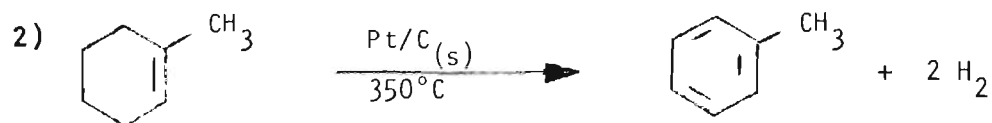
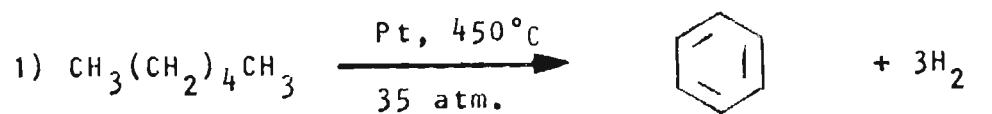


La mayoría de las oxidaciones se desarrollan mediante métodos esencialmente químicos, en los cuales se utilizan agentes oxidantes orgánicos o inorgánicos en diferentes medios (ácidos o básicos), y condiciones que dependen del producto esperado o del sustrato orgánico. La tabla III (apéndice) presenta los agentes oxidantes comunes utilizados en química orgánica.

Otro método de oxidación consiste en la deshidrogenación, la cual puede desarrollarse tanto química como catalíticamente.

En la industria se utiliza la deshidrogenación catalítica, para la obtención de hidrocarburos aromáticos por deshidrogenación de cadenas saturadas lineales - acíclicas y de cicloalcanos.

Ejemplos:



2-3 REDUCCION

En química orgánica, una reducción se caracteriza generalmente por la ganancia de hidrógeno, por la pérdida de un heteroátomo (oxígeno, nitrógeno, azufre, halógeno), o por la ganancia de electrones.

Las reducciones se llevan a cabo tanto por métodos químicos como por hidrogenación catalítica, - que es la adición de hidrógeno molecular al compuesto bajo la influencia de un catalizador. La reducción completa de un compuesto insaturado, - puede generalmente desarrollarse sin dificultad, pero casi siempre la reducción de un grupo en una molécula es selectiva en presencia de otros grupos insaturados.

Existen muchos métodos de reducción de compuestos orgánicos: hidrogenación catalítica, reducción electrolítica, transferencia del ión hidruro, intercambio de electrones en solución, etc. Cada uno presenta sus ventajas y el método a emplearse en un caso en particular dependerá de la selectividad y la estereoquímica del producto deseado.

De todos los métodos conocidos para la reducción de compuestos orgánicos, la hidrogenación catalítica es la más recomendada. La reacción se lleva a cabo por agitación de una mezcla del sustrato con el catalizador en un solvente apropiado, (o sin solvente si la sustancia que se va a reducir es un líquido), en una atmósfera de nitrógeno. (Tabla IV, apéndice).

Una vez terminada la reacción, el catalizador se separa por filtración y el producto se recupera del filtrado con alto grado de pureza. Puede trabajarse a micro escala o a nivel industrial, a temperatura ambiente y presión atmosférica, o a altas temperaturas y presiones, para lo cual se requiere equipo especial de alta presión.

La hidrogenación catalítica puede resultar simplemente en la adición de hidrógeno a uno o más grupos insaturados en la molécula, o puede ir acompañada por ruptura de un enlace entre dos átomos, este último proceso se llama hidrogenólisis.

Los grupos insaturados que se pueden reducir catalíticamente bajo condiciones apropiadas son grupos tales como: $>C=C<$, $-C\equiv C-$, $>C=O$, $-COOR$, $-C\equiv N$, $-NO_2$; y

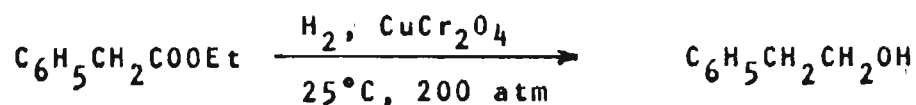
núcleos aromáticos y heterocíclicos aunque no todos son reducidos con igual facilidad. Algunos grupos como hidroxilalílicos, hidroxibencílicos, amino y los enlaces sencillos C-X o C-S, sufren hidrogenólisis.

Un método que ofrece ventajas es la Hidrogenación Catalítica por Transferencia, en la cual el hidrógeno se transfiere al sustrato a partir de otro compuesto - que casi siempre es un alcohol o un compuesto aromático. La reacción se desarrolla por calentamiento del sustrato y el donador de hidrógeno en presencia del catalizador que generalmente es paladio.

El catalizador utilizado es casi siempre un metal finamente dividido, óxidos metálicos o sulfuros, los más utilizados son: platino, paladio, rodio, rutenio, níquel, níquel Raney y cromito de cobre.

El níquel Raney y el cromito de cobre se utilizan como catalizadores a alta presión. El primero es un material poroso finamente dividido que se prepara por tratamiento de una mezcla de níquel y aluminio en polvo, con hidróxido de sodio. Grupos insaturados cercanos pueden reducirse con él, pero se usa más frecuentemente en la reducción de anillos aromáticos y en la hidrogenólisis de compuestos sulfurados.

El cromito de cobre (CuCr_2O_4), se prepara por descomposición térmica del cromato de amonio y cobre ($\text{CuNH}_4\text{CrO}_4$). Este catalizador se obtiene con mayor actividad cuando se le añade nitrato de bario a la mezcla de reacción. Es un catalizador relativamente inactivo, su efectividad se observa a altas presiones y temperaturas; (200-300 atm y 100-200°C); se emplea principalmente para la reducción de ésteres a alcoholes y de amidas a aminas.



La velocidad con que se da una hidrogenación puede incrementarse por elevación de la temperatura, de la presión o de la cantidad del catalizador utilizado, pero todos los factores pueden influir en un descenso en la selectividad. Los catalizadores no son específicos, y con excepción del cromito de cobre, pueden utilizarse para una diversidad de diferentes reducciones.

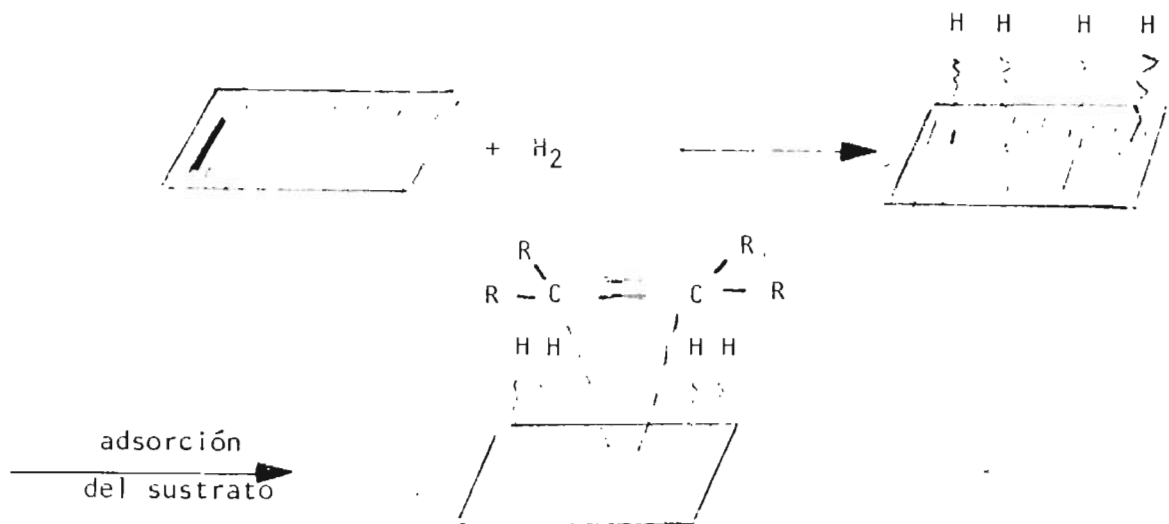
Para obtener buenos resultados en una hidrogenación, particularmente con catalizadores de platino, es necesario utilizar materiales y solventes puros. La

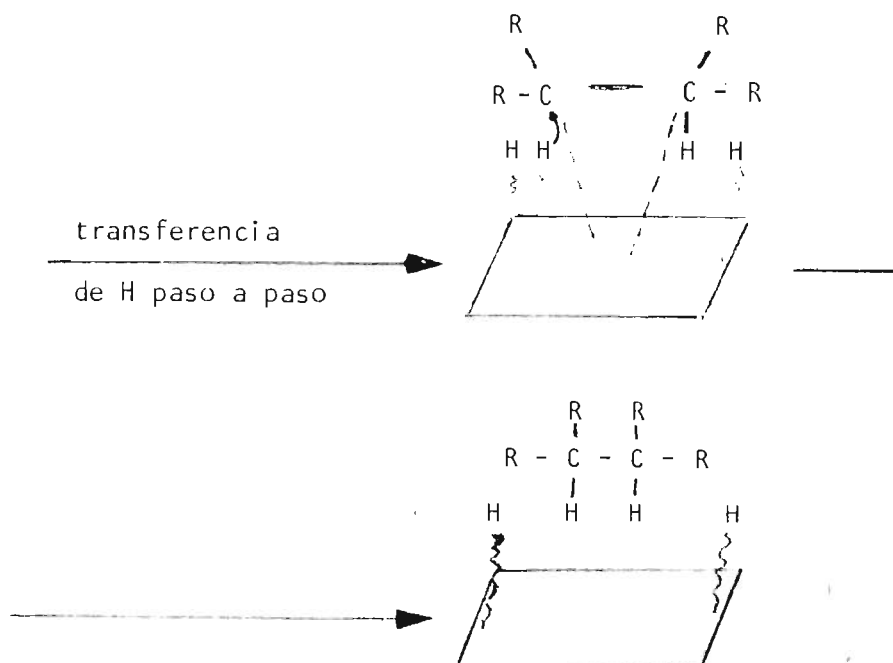
actividad catalítica se incrementa usualmente por la adición de pequeñas cantidades de sales de platino o paladio, o de ácidos minerales, los cuales actúan como promotores del fenómeno.

2-4 MECANISMO DE LA HIDROGENACION CATALITICA

El mecanismo comienza con la adsorción del hidrógeno seguida de la del sustrato orgánico sobre la superficie metálica. El sustrato se une al metal donando los electrones π a los orbitales de los átomos del catalizador.

MECANISMO.





2-5 MÉTODOS QUÍMICOS DE REDUCCIÓN

Los métodos químicos de reducción son de dos tipos principales:

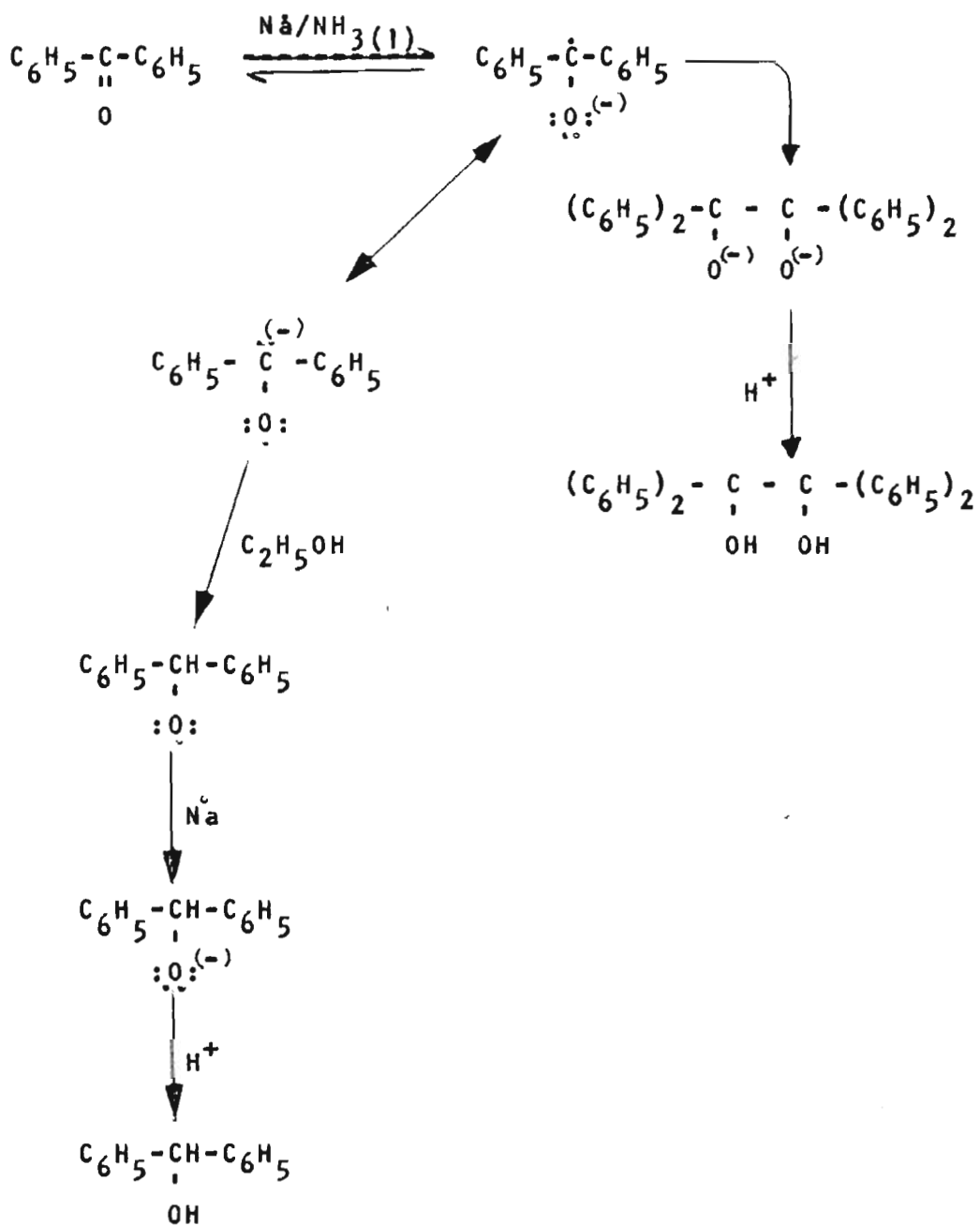
- a) Reacciones en las cuales toma parte una adición de electrones a un compuesto insaturado, seguido de una transferencia de protones. (Reducción por Metales en Solución).
- b) Reacciones en las cuales se da una adición de iones hidruro seguida de una protonación. (Reducción por Transferencia de iones Hidruros).

REDUCCION POR METALES EN SOLUCION

Estas reacciones son efectuadas por un metal el cual actúa como fuente de electrones, y un donador de protones que generalmente es el agua, un alcohol o un ácido. El resultado es la adición de hidrógeno a enlaces múltiples o la ruptura de un enlace sencillo entre dos átomos, generalmente carbono-heteroátomo.

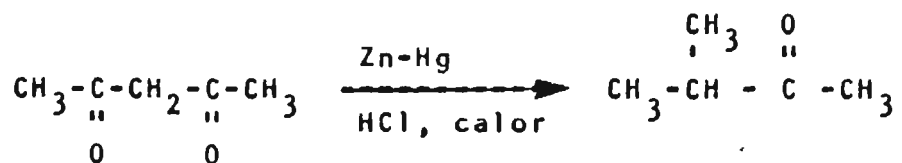
En estas reacciones, un electrón se transfiere de la superficie metálica (o del metal en solución), a la molécula orgánica que se está reduciendo, dando como resultado de la adición a un doble enlace, un Radical-Anión, el cual se protona inmediatamente.

En ausencia de una fuente de protones, puede ocurrir una dimerización del radical-anión. Un ejemplo es la reducción de la benzofenona con sodio en éter o amoníaco líquido: El primer producto es un radical-anión estabilizado por resonancia el cual en ausencia de una fuente de protones se dimeriza a pinacol, pero en presencia de un solvente protónico el radical se protona y seguidamente se convierte en un anión y por último en benzidrol, según el siguiente mecanismo:



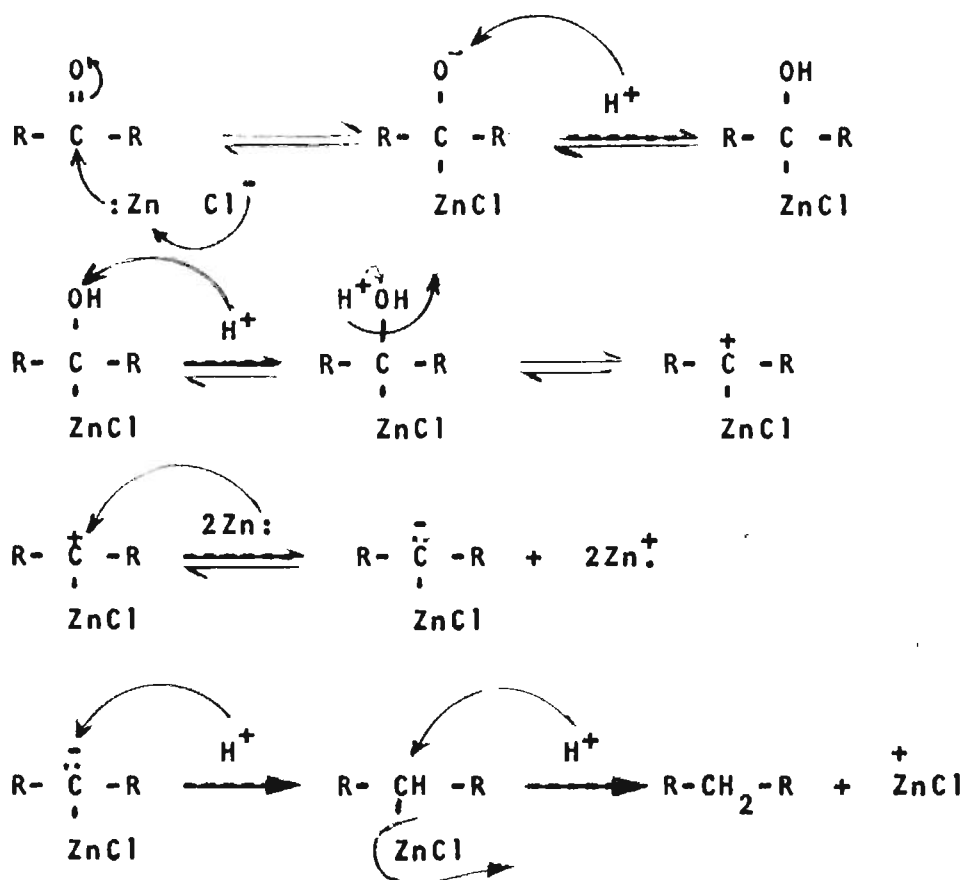
Los reactivos comunmente utilizados son metales alcalinos o metales como el calcio, zinc, magnesio, estaño y hierro, y utilizando sistemas como sodio en alcohol, litio en amoníaco líquido, zinc en ácido clorhídrico. Entre las sustancias que se pueden reducir con uno o más de estos sistemas están las cetonas, los ésteres, anillos aromáticos y los grupos nitro.

Un ejemplo de reducción con metal y ácido es la Reducción de Clemensen, para grupos carbonilo de aldehídos y cetonas a grupos metilo o metileno, en la cual una mezcla de compuestos carbonilo y una amalgama de zinc (Zn-Hg) se calienta a ebullición con ácido clorhídrico.



Los alcoholes no se reducen normalmente bajo estas condiciones y podría parecer que no existen como intermediarios en la reducción de grupos carbonilo. Nakabayashi⁽¹⁾ propuso en 1960 un mecanismo que involucra transferencia de electrones de la superficie metálica al carbono carbonilo, el cual se desarrolla así:

(1) CARRUTHERS, W., Some Moderns Methods of Organic Synthesis; Pág. 434.



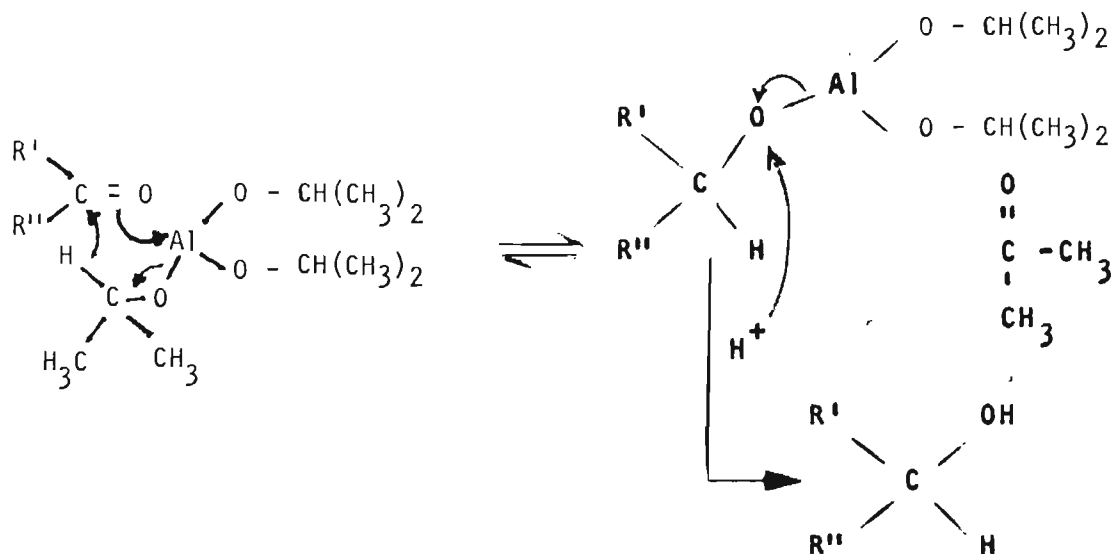
Puede observarse que el alcohol como intermedio es atacado en las condiciones de Clemmensen, pero en alcoholes normales esto no sucede.

En los sistemas metal-alcohol, las cetonas se reducen catalíticamente a alcoholes secundarios, reacción que se desarrolla con hidruros complejos o con sodio y un alcohol, tema que se abordará en su debida oportunidad.

REDUCCION POR TRANSFERENCIA DE HIDRUIROS

Las reacciones que se desarrollan con transferencia de iones hidruro son muy generales en química orgánica y también tienen importancia en sistemas biológicos. Los reactivos utilizados en este tipo de síntesis son alcóxidos metálicos (isopropóxido de aluminio) y varios hidruros metálicos reductores entre los cuales están; hidruro de litio y aluminio, borohidruro de sodio, hidroxialquilaluminatos de litio, diborano y otros.

La reducción de compuestos carbonílicos a alcoholes con isopropóxido de aluminio se conoce con el nombre de Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley, la cual se desarrolla fácilmente calentando los componentes juntos en solución en isopropanol. La reacción procede con transferencia de un ión hidruro del isopropóxido al compuesto carbonilo a través de un estado de transición cíclico con estructura hexagonal.



Muchas reacciones de este tipo pueden ser realizadas por otros alcóxidos metálicos, pero el alcóxido de aluminio es particularmente efectivo por su solubilidad en alcohol e hidrocarburos; además, siendo una base débil, tiene poca tendencia a inducir reacciones de condensación de los compuestos carbonilos.

El hidruro de litio y aluminio, y el borohidruro de sodio son los hidruros metálicos más utilizados como agentes reductores. Los aniones de los dos hidruros pueden considerarse como productos de las siguientes reacciones:



Estos aniones son reactivos nucleofílicos, por lo que atacan enlaces polarizados tales como >C=O o $\text{-C}\equiv\text{N}$ por transferencia del ión hidruro al átomo más positivo. Normalmente no reaccionan con dobles o triples enlaces carbono-carbono. (Tabla V, apéndice).

El hidruro de litio y aluminio es el más reactivo, reacciona rápidamente con agua y otros compuestos con átomos de hidrógeno activos; debe ser utilizado bajo condiciones anhidras, en solventes no hidrofílicos como éter y tetrahidrofurano.

Las tablas V, VII y VIII (apéndice) muestran los grupos funcionales que son reducidos con LiAlH_4 .

CAPITULO No. 3

REACCIONES DE OXIDACION REDUCCION EN HIDROCARBUROS

3.1 OXIDACION DE HIDROCARBUROS

El concepto de oxidación ha sido estudiado en los capítulos precedentes. Los procesos a estudiar son aquellos que están orientados a la incorporación de oxígeno o a la eliminación de hidrógeno de una molécula; procesos que involucran la eliminación parcial de electrones.

Para sintetizar este estudio se dividirá en Deshidrogenación y Oxigenación de hidrocarburos, esencialmente.

DESHIDROGENACION

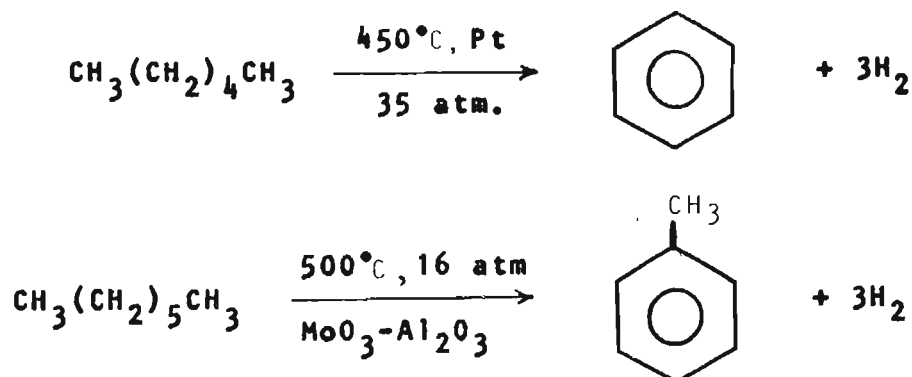
La deshidrogenación, al igual que la hidrogenación, de hidrocarburos puede realizarse por dos vías: catalítica y química.

El estudio de este fenómeno puede considerarse

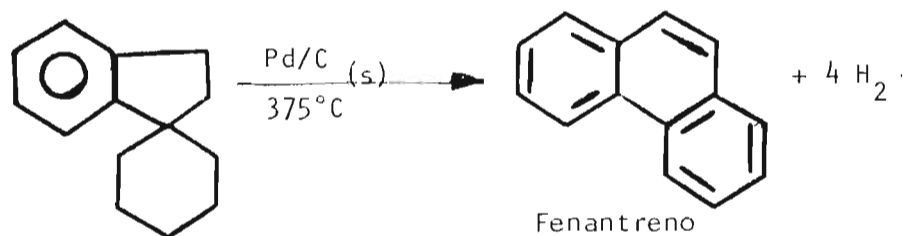
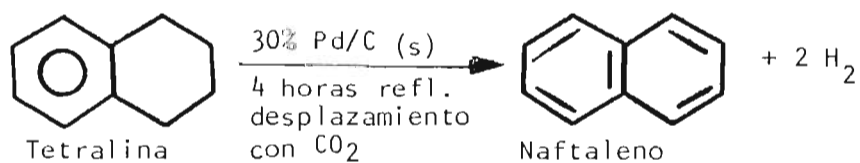
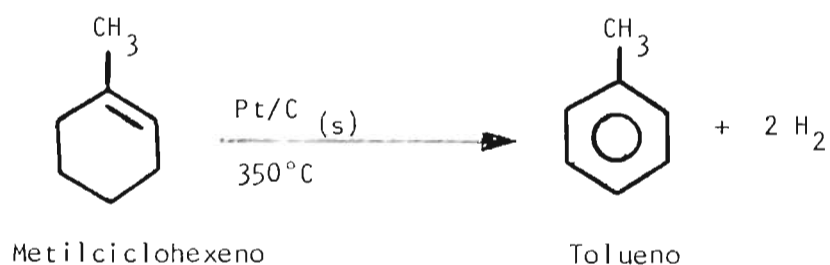
el inverso de la adición de hidrógeno, por lo que su análisis no será tan profundo.

DESHIDROGENACION CATALITICA

Este método es el único que se utiliza industrialmente, empleándose un catalizador finamente dividido. Es muy útil en la industria petroquímica pues permite la obtención de hidrocarburos aromáticos, a partir de la deshidrogenación de hidrocarburos saturados de cadena lineal, siendo además más económico. Algunas veces se emplean hidrocarburos ramificados los que, favorecidos por las enérgicas condiciones del proceso, dan lugar a la formación de hidrocarburos más estables: los aromáticos, pues acontecen rupturas de los enlaces carbono-carbono.

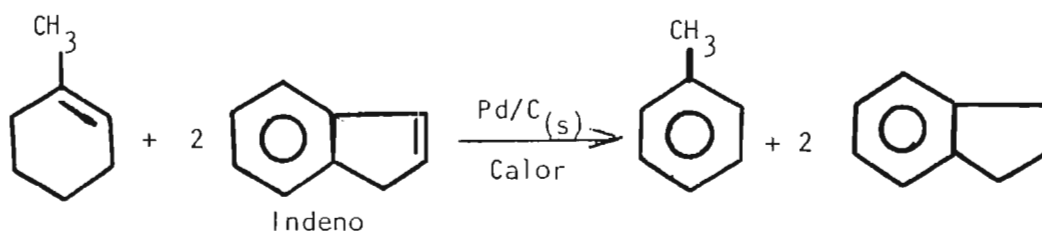


A nivel de laboratorio las condiciones de reacción son menos vigorosas, por lo tanto la principal limitante es el no uso de hidrocarburos totalmente saturados y generalmente ocurre una pérdida o transposición de grupos alquilo, tal ocurre con la formación de fenantreno.



Las deshidrogenaciones catalíticas son inversas a las hidrogenaciones, presentándose en equilibrio; para favorecer la formación de la estructura aromática deberá extraerse el hidrógeno gaseoso de la reacción, lo cual se logra haciendo pasar el reaccionante sobre el catalizador para que quede adsorbido y alejarlo de la mezcla reciclando el proceso.

Otra alternativa es usar una sustancia fácilmente reducible, como el indeno, que incorpore el hidrógeno producido además de que no puede adquirir el carácter aromático.

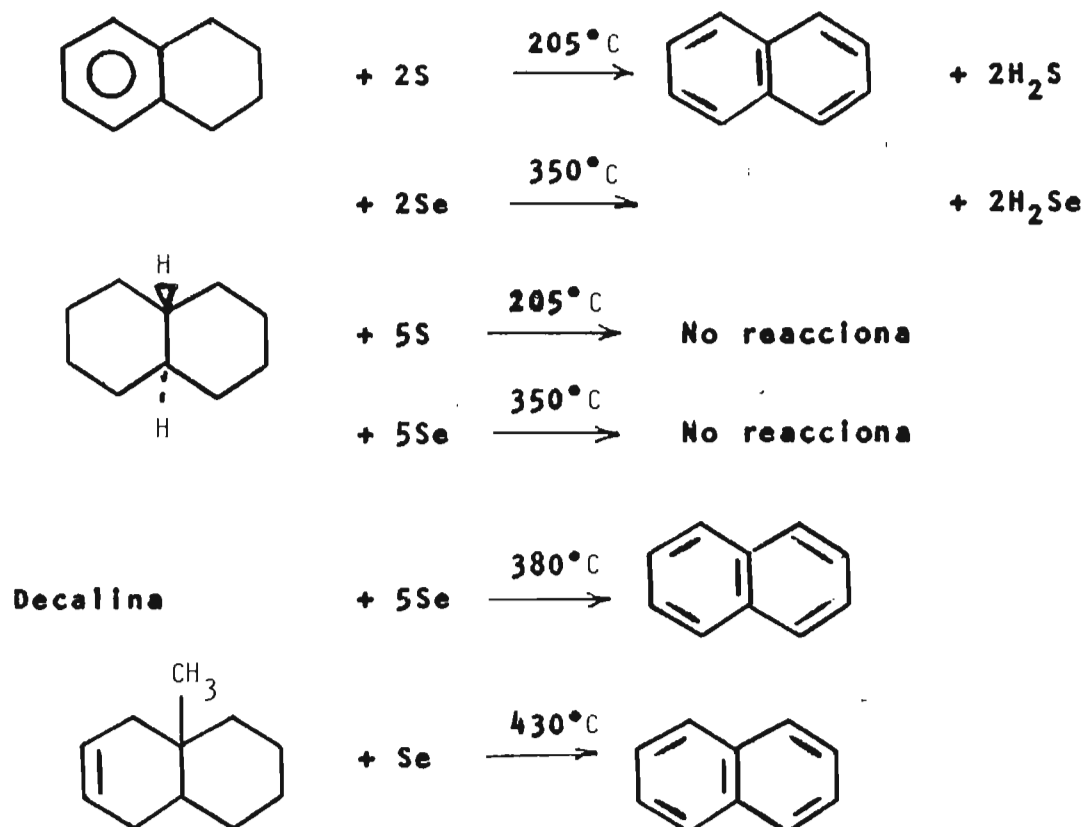


DESHIDROGENACION QUIMICA

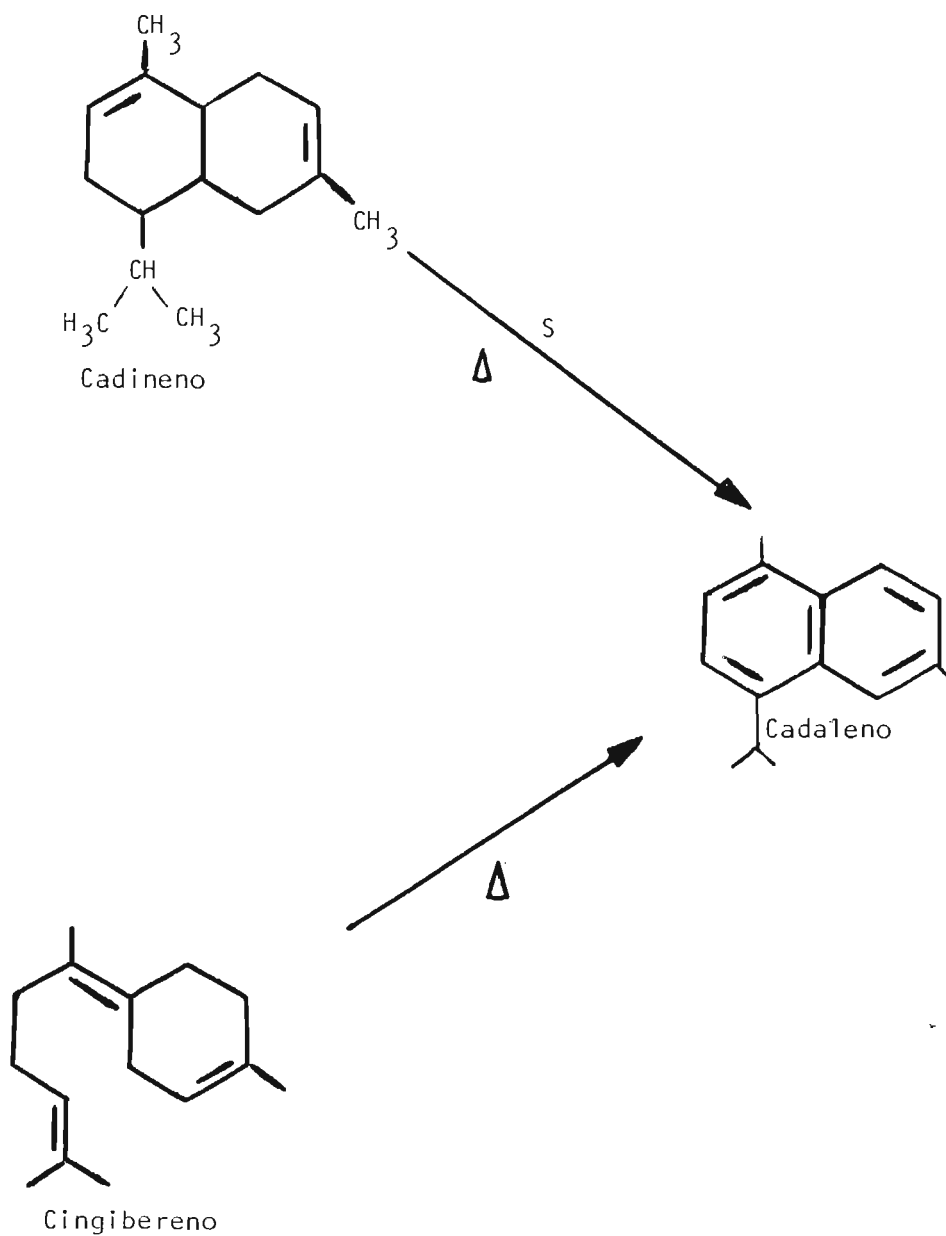
La eliminación química de hidrógeno se evidencia más fácil y comúnmente en hidrocarburos cíclicos para obtener estructuras aromáticas, es condición indispensable la presencia de al menos un doble enlace en el sustrato y emplear azufre o sele

nio, que son oxidantes fuertes (del grupo del oxígeno), a menos que se eleve la temperatura.

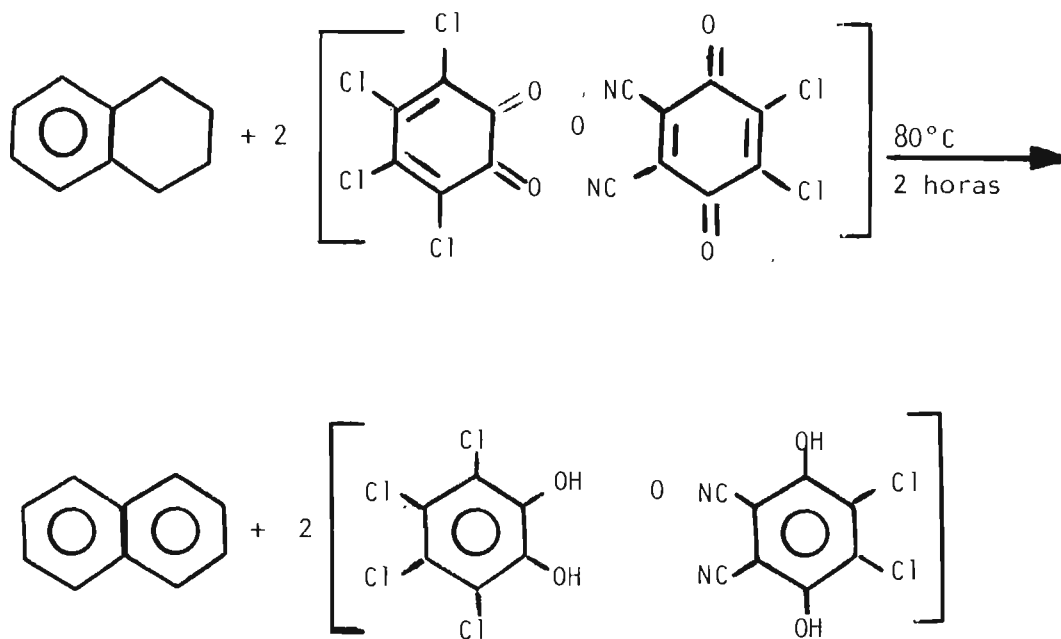
No se recomienda el empleo de oxígeno porque éste favorece la formación de productos de combustión y oxigenados, además de necesitar condiciones menos suaves que sí se emplean los elementos citados en el párrafo anterior, los cuales producen menos transposiciones que las producidas por catálisis.



Al igual que la catalítica, la deshidrogenación puede emplearse en la determinación o elucidación de estructuras, aunque no es el cien por ciento confiable como ocurre en el caso siguiente:



Los compuestos casi aromáticos pueden deshidrogenarse con reactivos más suaves, como quinonas o cloranilos, así:



En toda deshidrogenación, catalítica o química, solo se obtienen compuestos aromáticos, no se aislan alquenos, dienos o alquinos, pues éstos son generalmente más reactivos, deshidrogenándose hasta formar núcleos aromáticos, resultando difícil aislar intermediarios parcialmente hidrogenados al igual que en la adición de hidrógeno.

La formación de alquenos a partir de sus homólogos saturados no es tan fácil, excepto en aquellos casos en los cuales hay una posición activada por grupo carbonilo, ésto se discutirá más adelante al estudiar aldehídos y cetonas.

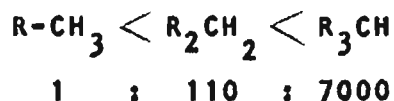
OXIGENACION DE HIDROCARBUROS

Existe una amplia variedad de agentes oxidantes de compuestos orgánicos, entre los más usados están el permanganato de potasio y los compuestos derivados del cromo hexavalente; así como el oxígeno y ozono y otros tantos más. La reactividad de esos agentes depende en gran magnitud de las condiciones ácida, neutra o básica bajo las cuales se realice el proceso. Los hechos antes citados se han explicado en las generalizaciones sobre la oxidación-reducción en química orgánica.

Debe aclararse que el empleo de agentes oxidantes (compuestos de Mn, Cr, etc.) es recomendable para síntesis a nivel de laboratorio; no así para el nivel industrial donde se emplean corrientes de oxígeno (aire) y catalizadores).

ALCANOS

Los hidrocarburos parafínicos o alcanos son atacados por ácido crómico y permanganato de potasio bajo condiciones vigorosas, siendo ambas reacciones de poco uso sintético. Esta reacción es de importancia en la determinación de Kuhn-Roth para grupos metilos, en moléculas de estructura desconocida basada en el hecho de que un grupo metilo es raramente atacado y eventualmente convertido en ácido acético, la relación y proporción de velocidades de reacción son:



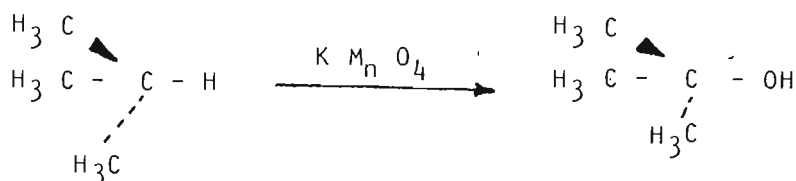
La baja reactividad del enlace carbono primario-hidrógeno, lo vuelve incapaz de competir con

los enlaces carbono-hidrógeno secundarios y terciarios.

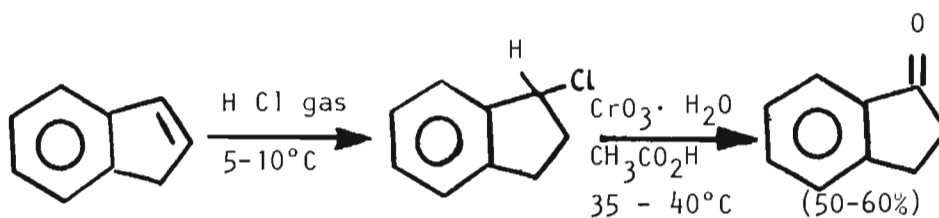
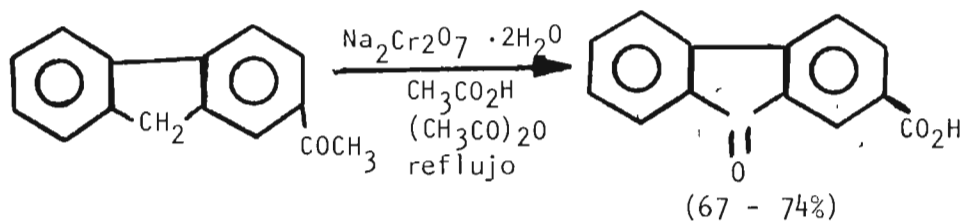
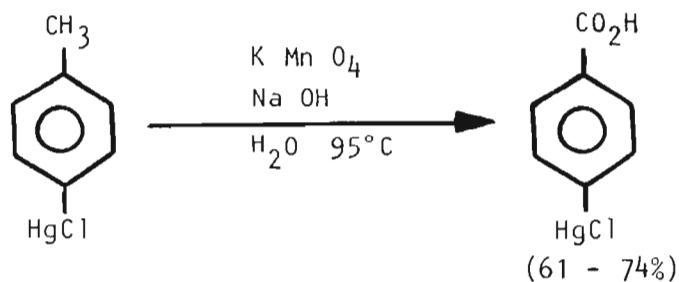
La oxidación de un enlace carbono-hidrógeno secundario puede conducir a la formación de una cetona.

Una mayor reacción en la oxidación de enlaces carbono-hidrógeno terciario es la oxidación al correspondiente alcohol terciario.

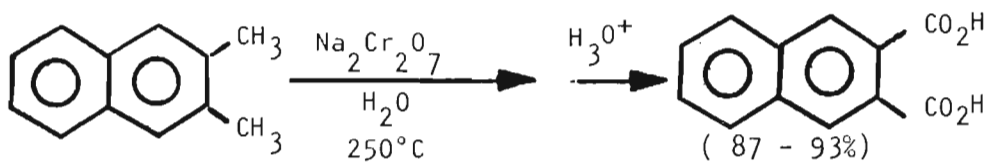
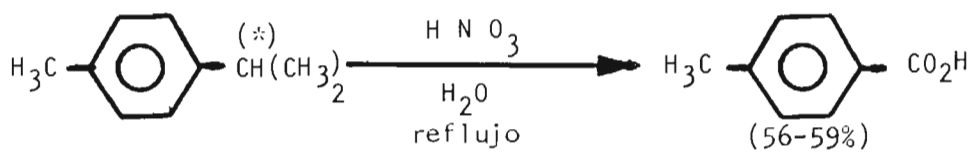
A partir de la oxidación del enlace carbono-terciario - hidrógeno de ciertos alcanos, por ácido crómico o permanganato de potasio, la conversión inicial del enlace C-H a enlace C-O es sabido que procede con una baja retención parcial de la configuración. Por ejemplo:



Quizás la aplicación más común de estos procesos es la oxidación de la cadena lateral de derivados del benceno, con KMnO_4 acuoso, H_2CrO_4 en solución acuosa o en ácido acético, o con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ acuoso a elevadas temperaturas. Este tipo de oxidación también ha sido efectuado con ácido nítrico.



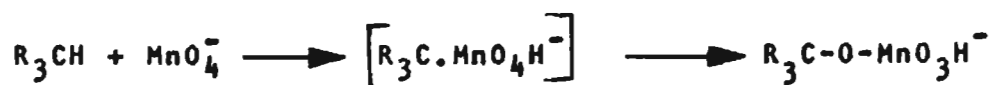
OXIDACION EN CARBONO TERCIARIO (*):



(1)

Wiberg y Fox señalan que el incremento de velocidad en la oxidación con permanganato de un hidrógeno bencílico terciario, comparada a un hidrógeno terciario ordinario es pequeña, en relación con la esperada si un ión carbonio se forma. Este hecho y los datos estereoquímicos sugieren que los alcanos son oxidados en la siguiente ruta:

El ión permanganato abstrae un átomo de hidrógeno de la posición terciaria, dando un radical - par brevemente atrapado en una "jaula" de solvente. La recombinación produce el éster alquil-hipo manganato

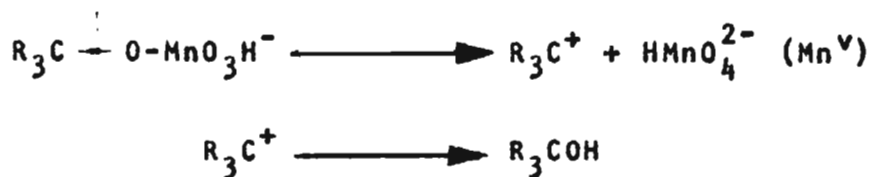


El éster formado puede descomponerse por varias rutas. La ruta más importante es la hidrólisis para formar alcohol y manganeso (V), con rápidas desproporciones. Este paso resultará en retención de la configuración y transferencia de oxígeno a partir del permanganato.

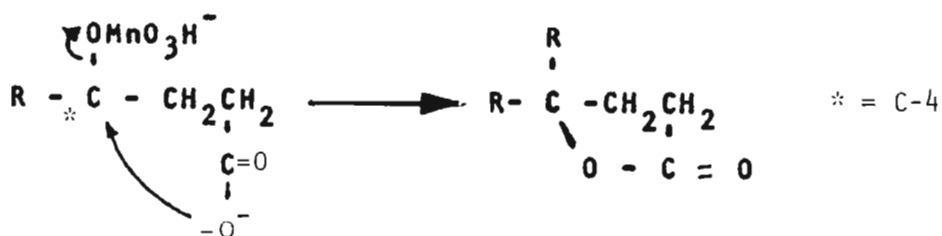


(1) Wiberg, Keneth B., Oxidation in Organic Chemistry.

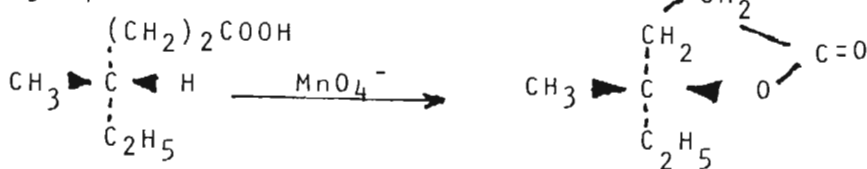
Una segunda vía de descomposición del éster podría ser la ionización al enlace carbono-oxígeno principal para la racemización, pero no para transferencia de oxígeno.



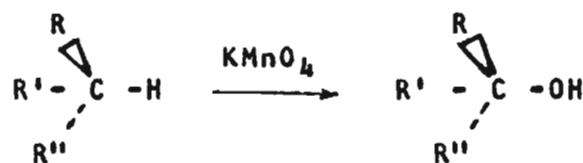
Una forma de transferir oxígeno, parcialmente, a carbono terciario por parte de un grupo carboxilo, con rompimiento del éster alquil hipomanganato provoca ciclación de la molécula. El mecanismo proba



Ejemplo:

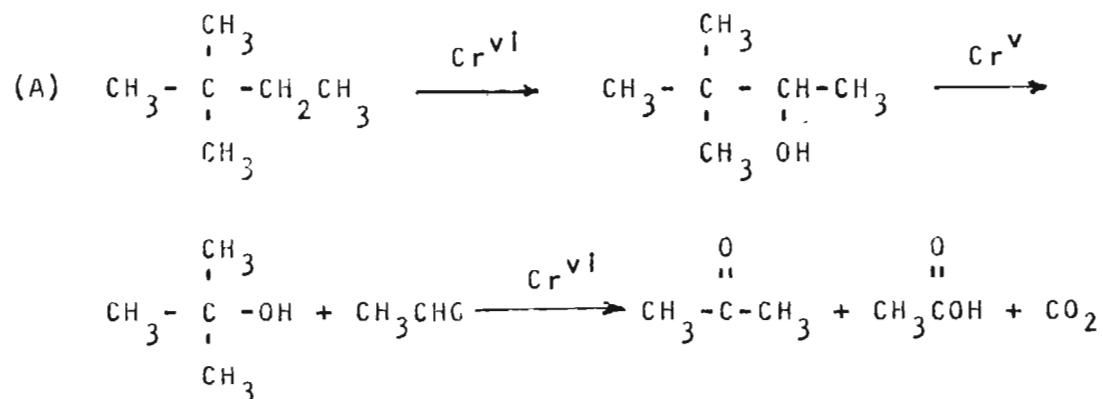


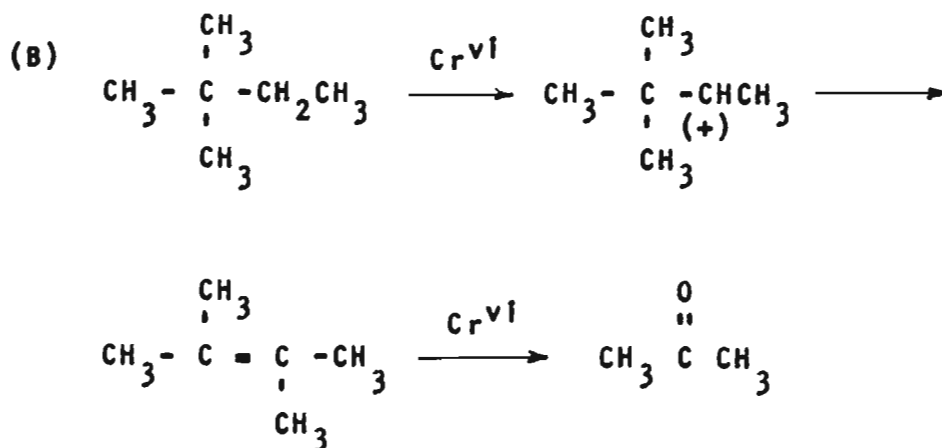
Una forma más sencilla de presentar la oxidación de C-H terciario a C-OH es:



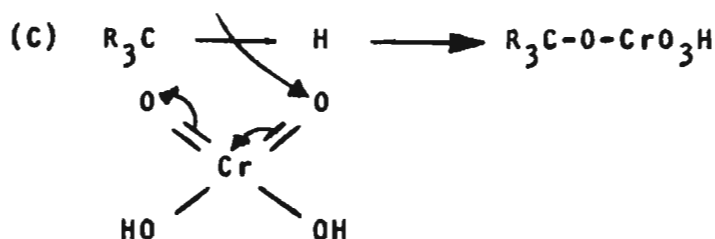
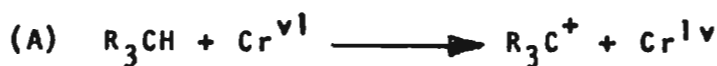
La oxidación de alcanos como método de síntesis con ácido crómico no ha recibido amplio uso, lo cual se debe en gran parte a la variedad de reacciones que pueden seguir al paso inicial de oxidación.

El efecto de la estructura sobre la reactividad de alcanos en ácido crómico ha sido estudiado ampliamente (Tabla X, apéndice). La adición de grupos voluminosos tales como el terbutilo causa solo un leve decremento en la velocidad de reacción, indicando que el efecto estérico no es muy importante. En algunas oxidaciones pueden ocurrir rearruglos.



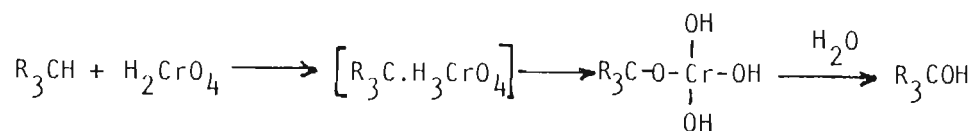


Hay tres mecanismos básicos por los cuales la reacción puede ocurrir:

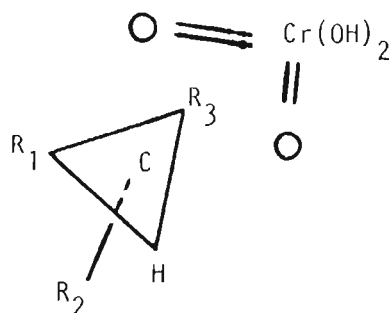


Las diferencias en las velocidades de oxidación de los hidrógenos 1o., 2o. y 3o. hacen improbable el mecanismo A ($\sim 1:10^5:10^7$), así como las velocidades relativas de abstracción de hidrógeno por átomos de bromo ($\sim 1:100:3000$) hacen permisible el meca-

nismo B, el cual es razonable que ocurra de la siguiente --
manera:



Siendo incluido el mecanismo C de acuerdo a evidencias expe--
rimentales, explicándose a través de la formación de un comple--
jo activado bipyramidal de carbono penta coordinado trigonal:



OXIDACION AL DOBLE ENLACE CARBONO-CARBONO (ALQUENOS)

La oxidación de hidrocarburos insaturados puede tener lugar ya sea al doble enlace y a la posición alílica adyacente e importantes reacciones sintéticas de ambos tipos, incluyendo oxidaciones con per

manganato, peroxiácidos, ozono y otros reactivos. Con ácido crómico son producidas a menudo mezclas de producto, por esta razón su uso es de valor limitado en síntesis. Al usar ácido acético como solvente son también producidos frecuentemente epóxidos, y con ácido acuoso resultan más mezclas complejas, incluso pueden resultar productos por reordenamiento.

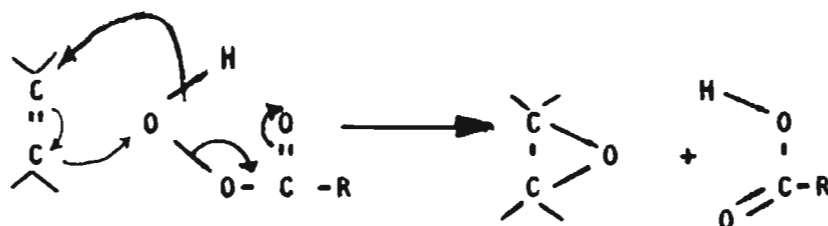
La oxidación de alquenos puede conducir a diversos productos, entre ellos un epóxido, un cetol, derivados ácidos o cetónicos por rompimiento del doble enlace; ácidos o cetonas teniendo el mismo número de átomos de carbono como el alcano, por la vía del reordenamiento molecular.

Entre los diversos tipos de oxidación que presenta el enlace olefínico se puede mencionar:

a) EPOXIDACION

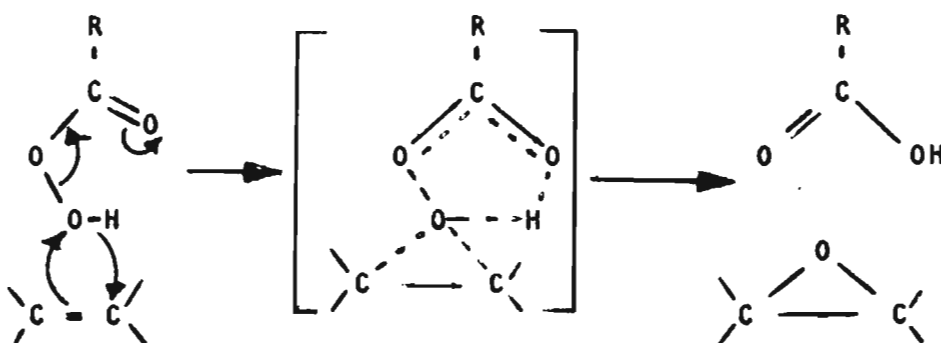
El doble enlace olefínico reacciona con perácidos para dar epóxidos, lo cual provee de un método conveniente y selectivo para la oxidación del doble enlace carbono-carbono, en presencia de funciones hidróxilo o carbonilo. El

proceso incluye un ataque electrofílico sobre la olefina y una simple representación sería:

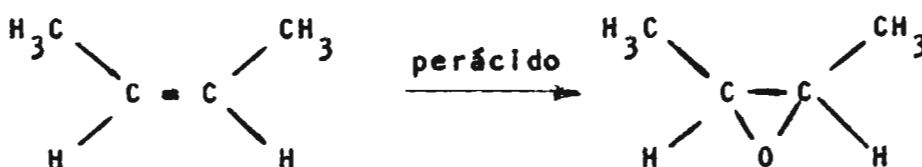


Consecuentemente, el grupo donador de electrones en la olefina y el grupo atractor de electrones en el perácido facilita la reacción.

En efecto, los dos pasos son sincronicamente cerrados, tanto que una verdadera representación es:



La formación de epóxido es cis-estereoespecífica, como se deduce del mecanismo anterior. Así, el cis-2-buteno da solo el cis-producto:

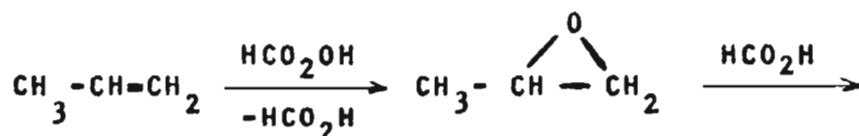
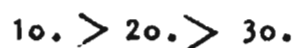


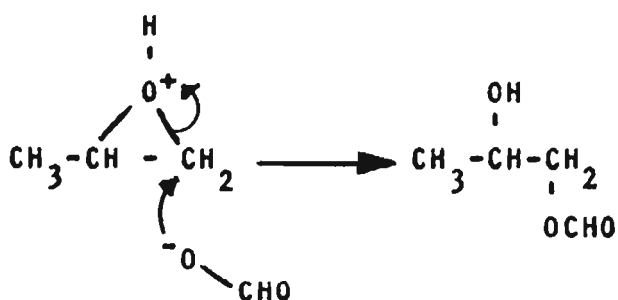
El perácido generalmente se prepara en el seno de la reacción, usando una mezcla de ácido carboxílico y peróxido de hidrógeno como agente epoxidante.

Los perácidos típicos usados son: perfórmico, peracético, perbenzoico, monoperftálico, trifluoroperacético y ácido de Caro (H_2SO_5).

Entre los ácidos orgánicos el menos reactivo es el peracético y el más reactivo es el trifluoroperacético.

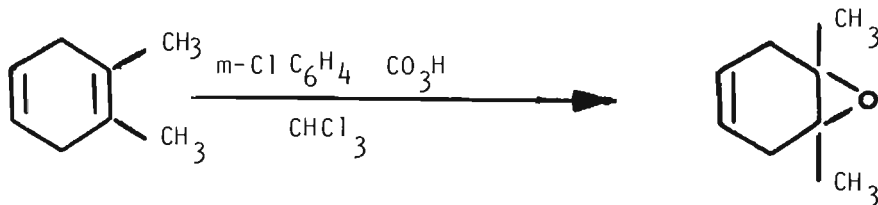
Al usar ácido perfórmico o trifluoroperacético, el ácido carboxílico producido es suficientemente ácido para dar una ruptura del anillo epoxídico con la producción de un diol monoéster. La reacción ocurre por desplazamiento SN_2 sobre el epóxido protonado, el nucleófilo ataca al carbono menos alquilado, recordando que el orden de reactividad en reacciones SN_2 de alquil derivados es:



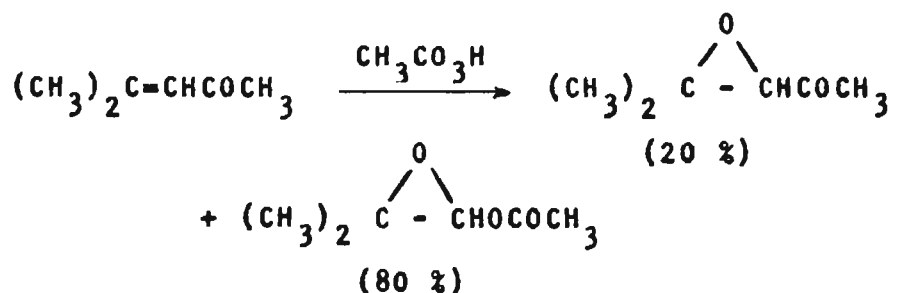


De acuerdo al mecanismo, la velocidad de epoxidación es incrementada por la presencia de grupos atrayentes de electrones en el peroxiácido o por sustituyentes donadores de electrones en el doble enlace.

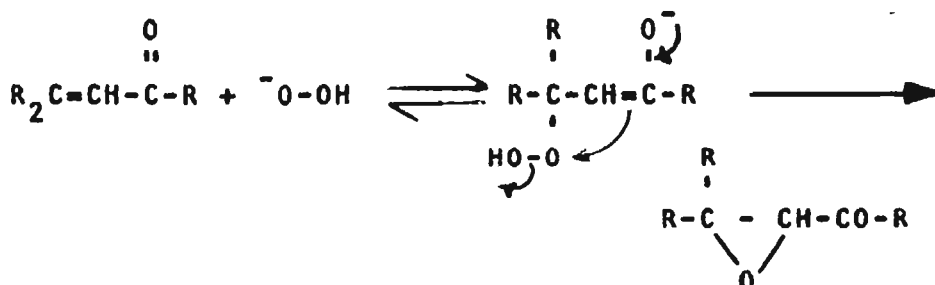
Las olefinas terminales reaccionan solo suavemente con más peroxi-ácido, pero la velocidad de reacción se incrementa con el grado de alquil-sustitución, por ejemplo, en el siguiente caso se observa que la reacción ocurre enteramente en el doble enlace tetrasustituido.



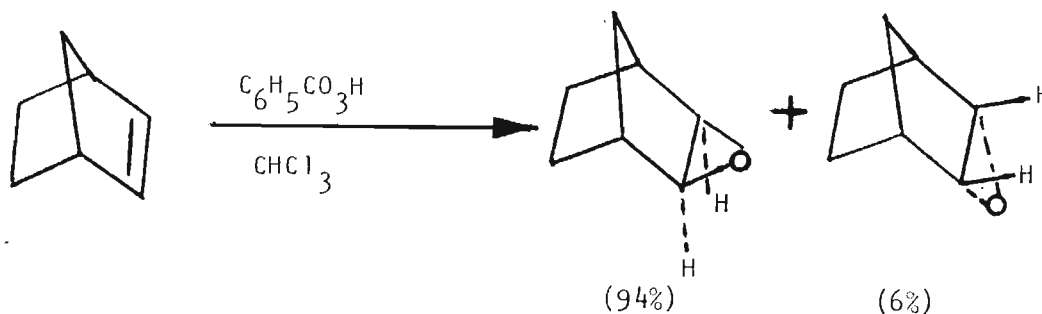
Por otro lado, la conjugación de la olefina con otros grupos insaturados reduce la velocidad de epoxidación, a causa de la deslocalización de los electrones π , tal ocurre con ácidos α, β insaturados o ésteres los cuales requieren de un reactivo fuerte, y la presencia de un buffer para prevenir una posterior hidrólisis. Con α, β cetonas insaturadas la reacción es complicada por una oxidación simultánea del tipo Baeyer-Villiger, al grupo carbonilo:



Los compuestos carbonílicos α, β insaturados son epoxidados mejor usando reactivos nucleofílicos, tales como peróxido de hidrógeno o ter-butil hidroxiperoxido en solución alcalina:



El norborneno es un ejemplo apropiado de la epoxidación de olefinas cíclicas conformacionalmente rígidas

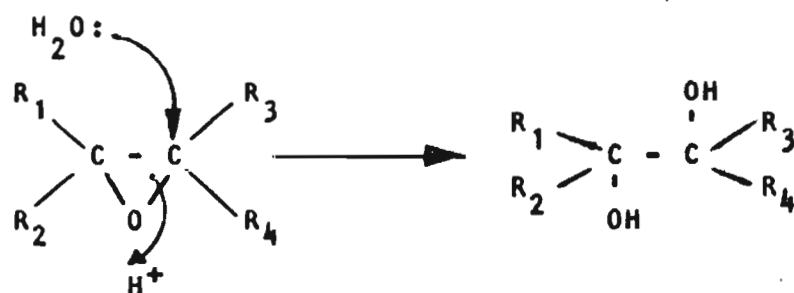


En moléculas flexibles se vuelve difícil predecir la estereoquímica, por la selectividad del ataque al lado menos impedido estéricamente.

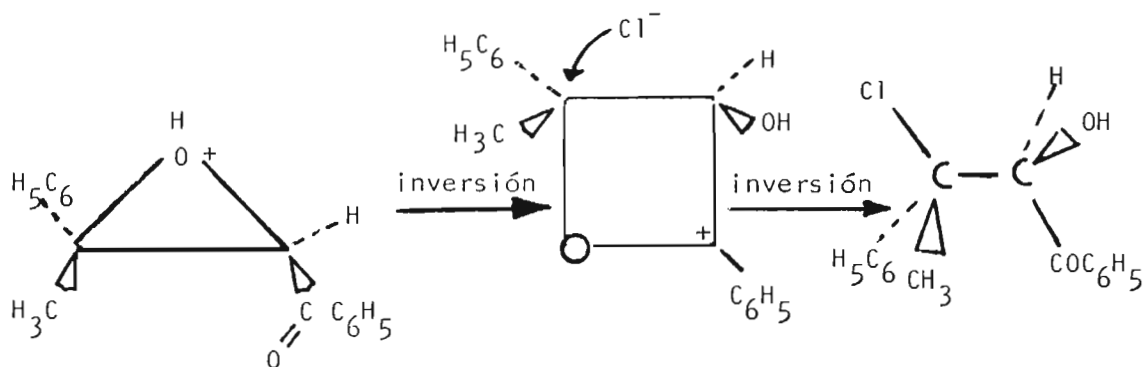
Debe aclararse que no solo los peroxiácidos conducen a la formación de epóxidos a partir de olefinas, también conducen a ellos los hidroxiperoxidos alquílicos en benceno hirviente, bases en bromohidrinadas.

Las reacciones de apertura del anillo en epóxidos tiene lugar en muchos casos con inversión de la configuración en el átomo de carbono atacado, resultando en total trans-adición al doble enlace olefínico, lo cual se logra hidrolizando con

ácido mineral diluido:



solo pocos casos se conocen que tienen lugar con retención de la configuración:

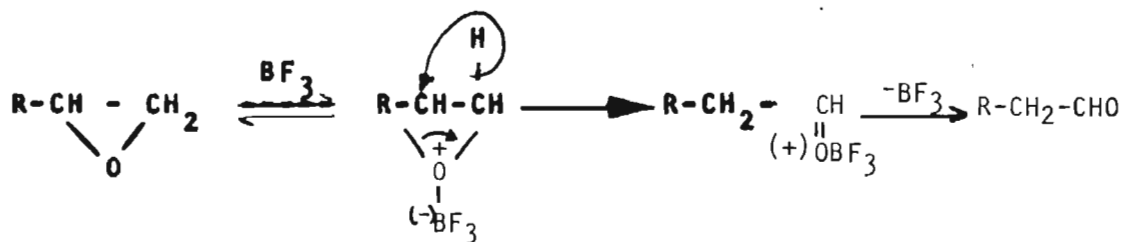


Los epóxidos tienen cuatro usos en síntesis:

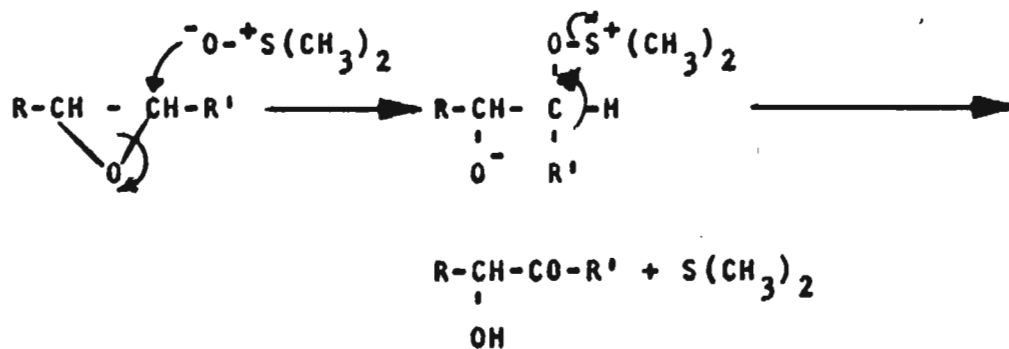
i) Reducción, dando un alcohol



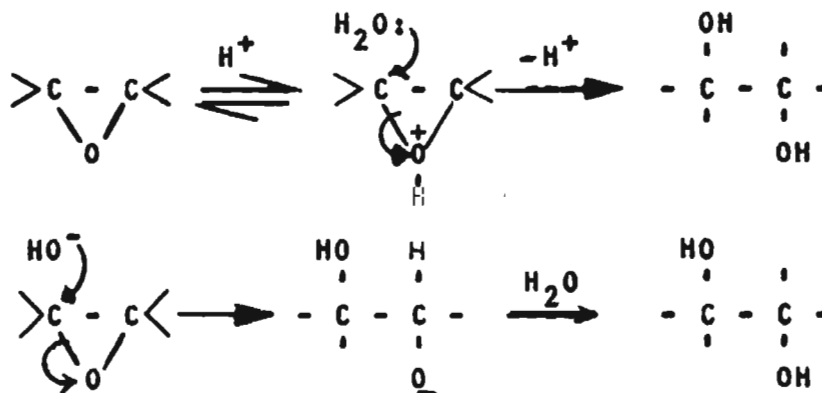
ii) Tratamiento con un ácido de Lewis para dar un compuesto carbonilo



iii) Tratamiento con dimetilsulfóxido dando un α -cetoal (α - hidroxicetona)



iv) Tratamiento con ácido o base en solución acuosa dando un 1,2-Diol (Trans-estereoquímica por Desplazamiento $\text{S}_{\text{N}}2$)

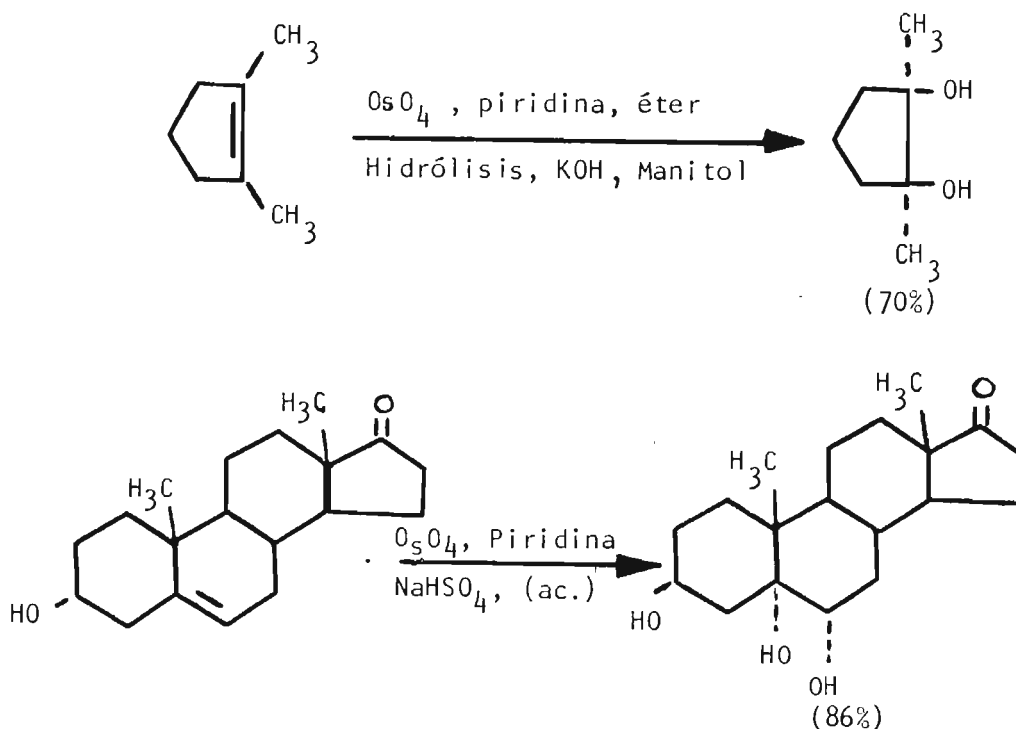


b) FORMACION DE DIOLES

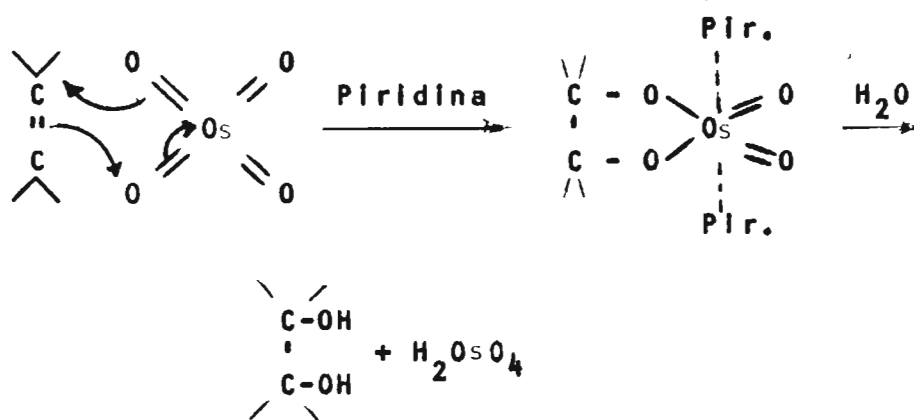
Además del método ampliamente conocido para obtener trans-1,2-dioles vía epóxidos, se conocen tres métodos que permiten convertir directamente olefinas a dioles.

i) Tetroxido de Osmio.

Este constituye un buen método para la cis-hidroxilación de dobles enlaces, pero es aconsejable solo a pequeña escala con compuestos valiosos, a causa del costo y toxicidad del reactivo; por ejemplo ha sido muy usado en las series hormonales esteroides:

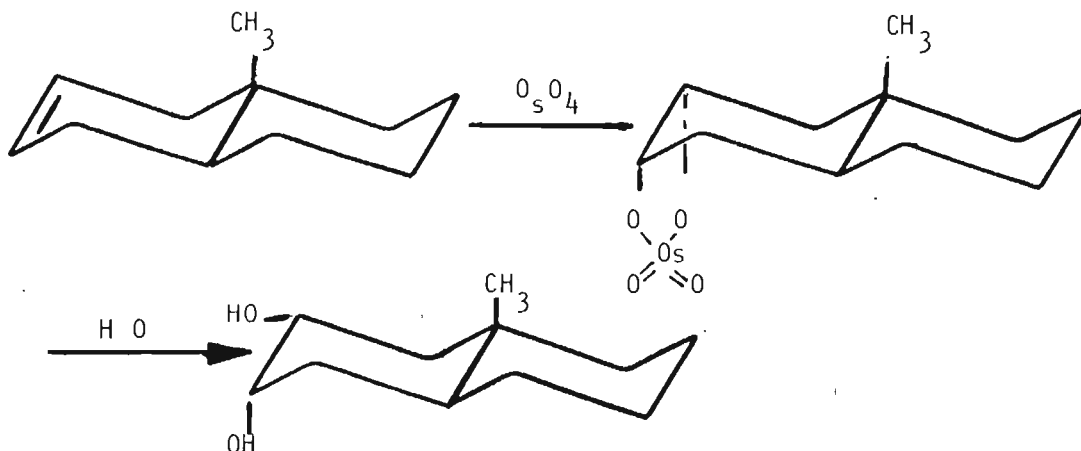


La reacción es catalizada por bases terciarias; especialmente piridina, la cual a menudo se agrega al medio de reacción, obteniéndose complejos brillantemente coloreados en los cuales el osmio es coordinado con dos moléculas de base. La hidrólisis del éster osmato a diol es efectuada por tratamiento con hidróxido de sodio y manitol, sulfito de sodio o sulfuro de hidrógeno.



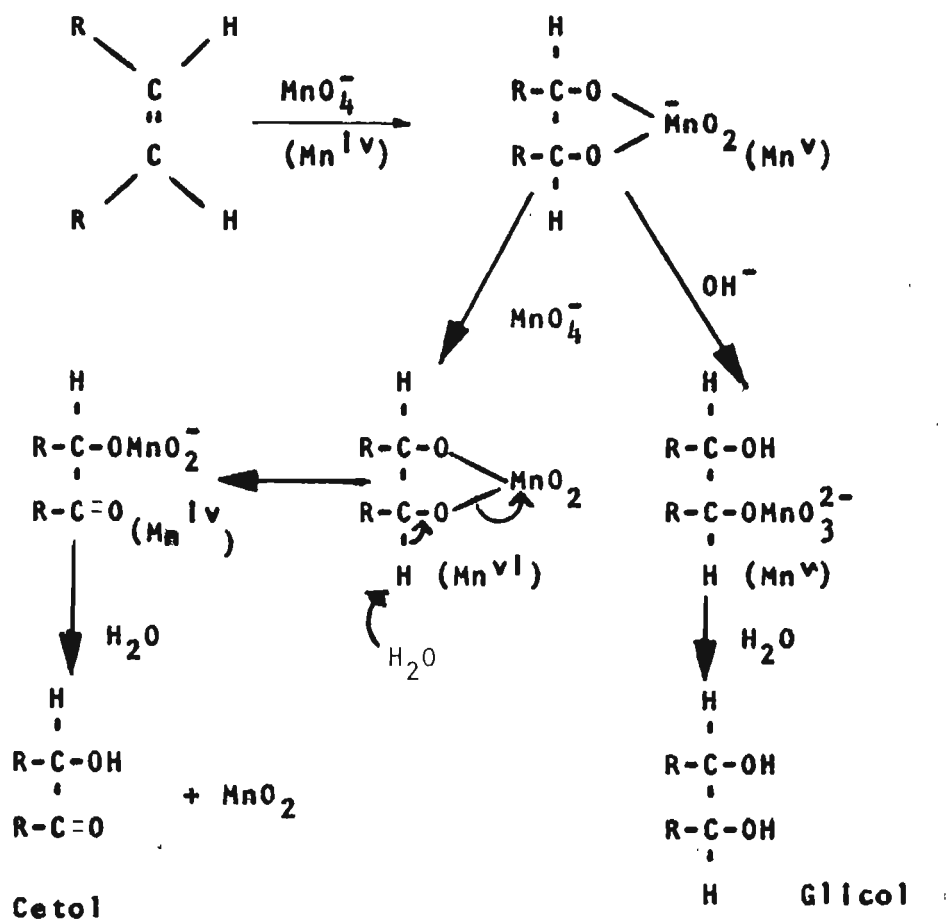
El tetróxido de osmio ha sido también usado como catalizador, en conjunción con otros agentes oxidantes, notablemente con cloratos y con peróxido de hidrógeno.

El reactivo ataca sistemas cíclicos rígidos a partir del lado menos impedido, produciendo de ese modo el más estable de los dos cis-dioles posibles, por ejemplo:



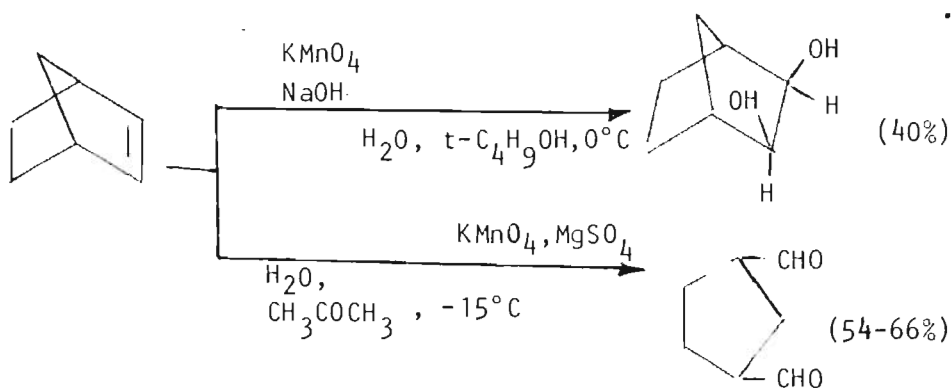
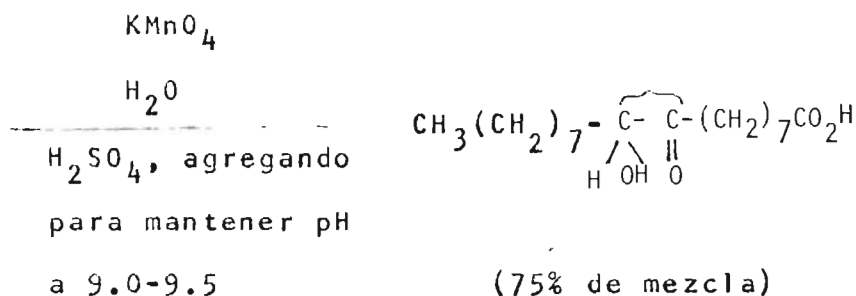
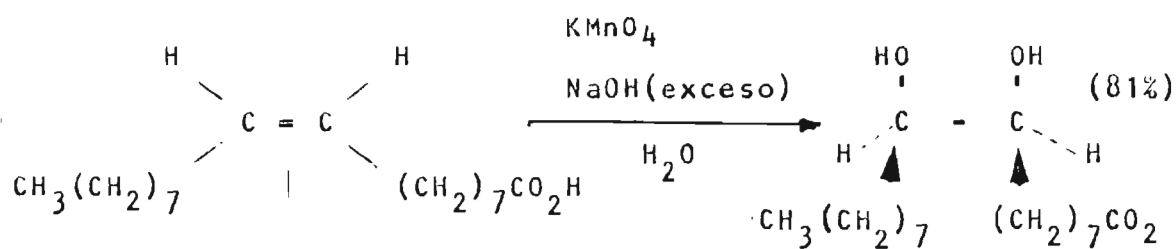
ii. Permanganato de Potasio.

La oxidación con permanganato de potasio es el método más ampliamente usado, y actúa de manera similar al tetróxido de osmio: (Tabla XI, apéndice)



Ejemplos característicos de este mecanismo que demuestran adición *cis* se encuentran en la conversión del ácido maleico al ácido meso-tartárico y - del ácido fumárico al (+) ácido tartárico, y la veracidad del mismo se determina usando ^{18}O , el cual muestra que la transferencia de oxígeno procede del permanganato al sustrato.

Normalmente se usa una solución acuosa de permanganato de potasio, en la cual se disuelve o suspende el compuesto orgánico; en algunos casos se emplea un co-solvente (t-butanol o ácido acético). Para prevenir una posterior oxidación es necesario trabajar en condiciones alcalinas, de no hacerlo el *cis*-diol es posteriormente oxidado con formación de una α -hidroxi-cetona o por rompimiento del enlace C-C. En general el permanganato es menos selectivo, y por tanto menos satisfactorio, que el tetróxido de osmio, pero tiene la ventaja de ser menos peligroso y más barato.

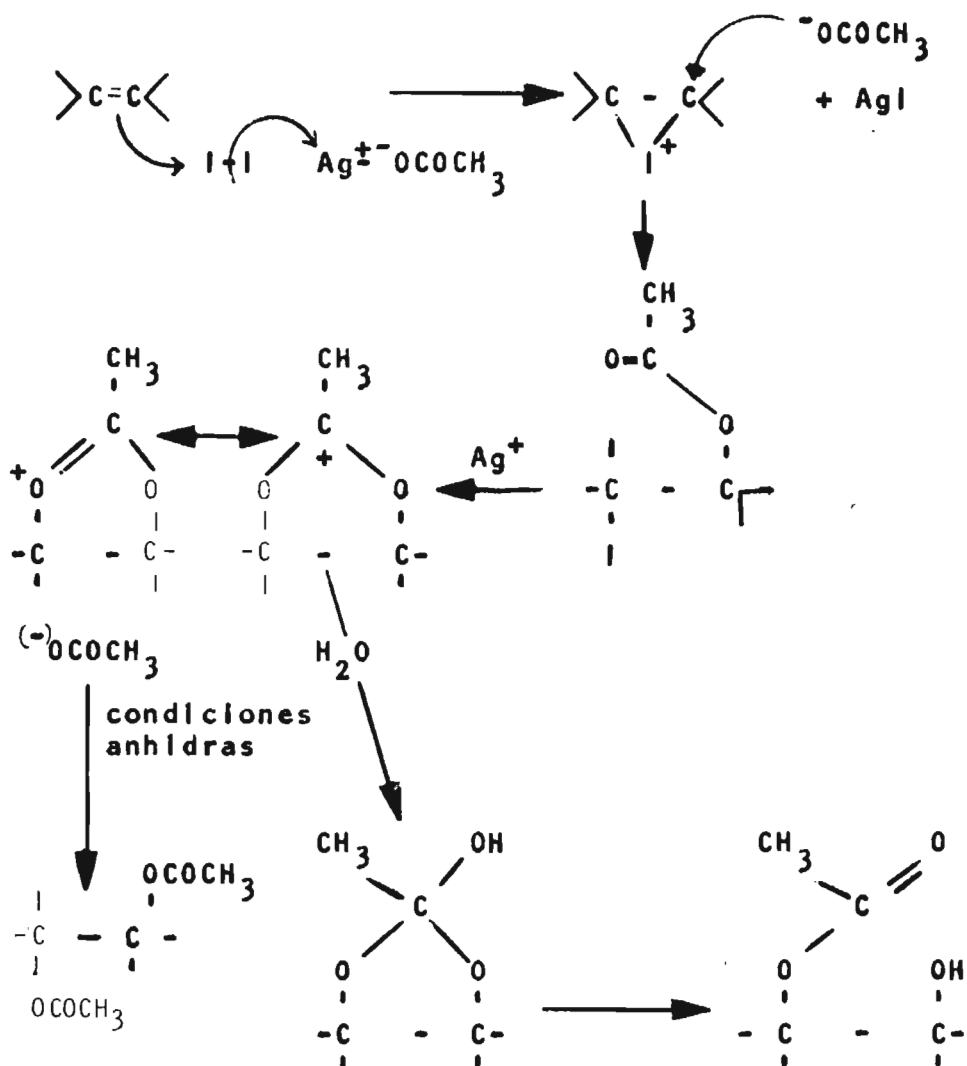


iii) IODO-ACETATO DE PLATA

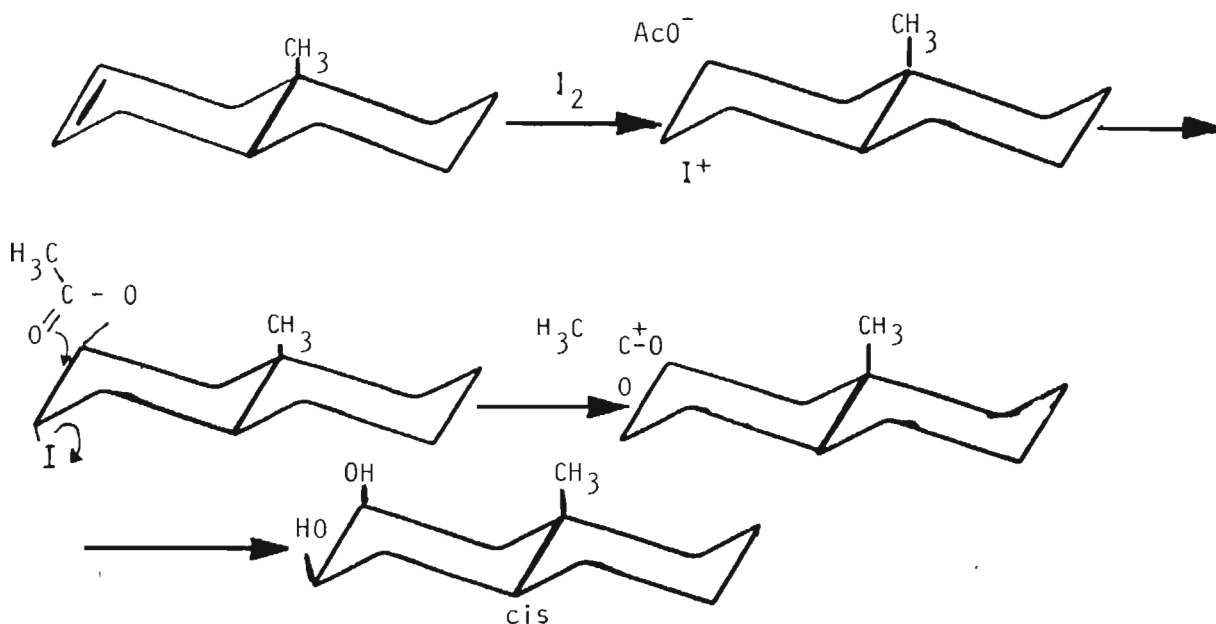
Muchas de las dificultades que acompañan la oxidación de olefinas a 1,2-glicoles con otros reactivos, pueden ser eliminadas usando el Reactivo de Prévost (una solución de yodo en tetracloruro de carbono junto con un equivalente de acetato de plata o benzoato de plata) o benzoato de plata. Bajo estas condiciones el oxidante produce --

directamente el derivado diacilo del trans-glicol (condiciones Prévost), mientras que en presencia de agua es obtenido el monoéster del cis-glicol (condiciones Woodward).

El valor de estos reactivos se debe a su especificidad y a la suavidad de las condiciones de reacción; el yodo libre, bajo las condiciones usadas, afecta fuertemente otros grupos sensibles en la molécula. La reacción procede a través de la formación de un catión yodonio el cual, en presencia de iones acicloxi y plata, forma el catión estabilizado por resonancia. El ataque al catión por el ion acetato en un proceso bimolecular (SN_2) da el compuesto trans-diacilo. En la presencia de agua, sin embargo, es formado un hidroxiacetal el cual proporciona un cis-hidroxi-acicloxi-compuesto.



En una olefina rígida cíclica, la entrada del yodo desde el lado menos impedido conduce finalmente al diol isomérico menos estable por ejemplo:



c) ROMPIMIENTO DEL DOBLE ENLACE

1) OZONOLISIS

La ozonólisis, que es la reacción de una olefina con ozono seguida por un rompimiento del ozónido resultante, constituye un método muy conveniente para efectuar el rompimiento oxidativo del enlace olefínico.

El ozono (O₃) es un agente oxidante de uso común en laboratorio. Debido a que la oxidación con este reactivo requiere condiciones más suaves que las realizadas con KMnO₄, esta reacción es frecuentemente empleada para romper estructuras desconocidas en fragmentos más pequeños identificables.

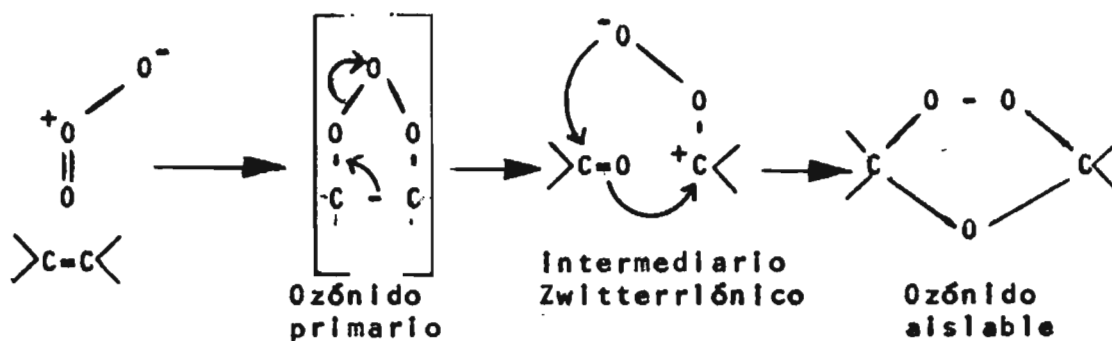
A causa de que los ozónidos inicialmente formados son explosivos, son raramente aislados y requieren cuidado las reacciones realizadas con ozono.

Las recientes medidas físicas muestran que la molécula de ozono es un híbrido de resonancia.

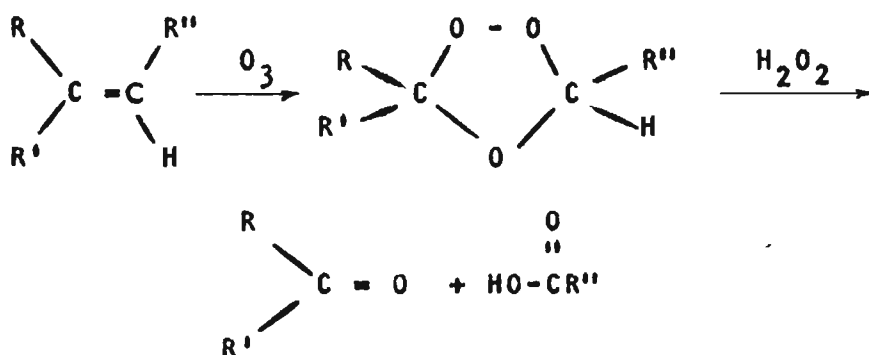
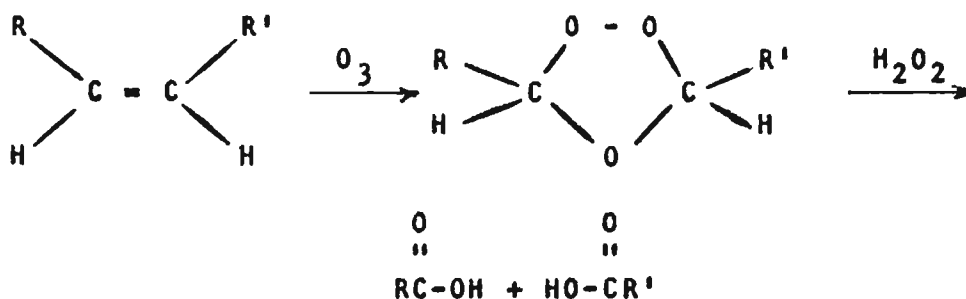


La reacción se lleva a cabo haciendo pasar una corriente de oxígeno conteniendo del 2-10 % de ozono, dentro de la solución o suspensión del compuesto en un solvente apropiado, tal como cloruro de metileno o metanol, a temperatura ambiente o menor que ésta.

El ozono reacciona con la olefina como un electrófilo, formando un ozónido primario de estructura desconocida el cual se reordena, a través de un intermediario Zwitteriónico, a un ozónido aislable:



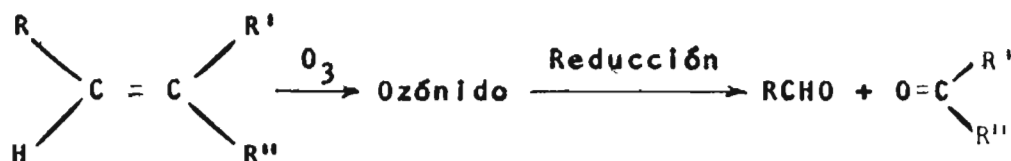
El tratamiento del ozónido con peróxido de hidrógeno da ácidos carboxílicos (si es atacado un hidrógeno en carbono con enlace π) o cetonas (si no lo es), dependiendo del grado de sustitución de la olefina:



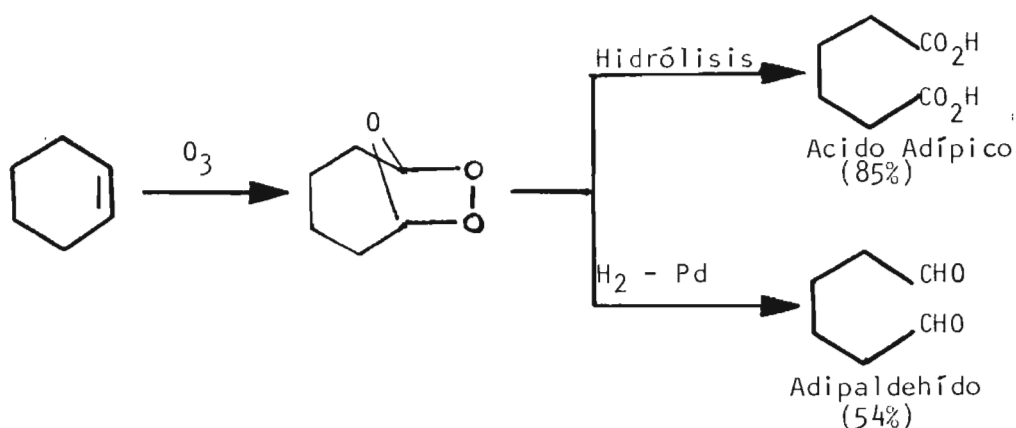
Los productos pueden predecirse de la misma manera que la oxidación con permanganato.

La descomposición reductiva o la hidrólisis en presencia de un agente reductor (zinc y ácido acético, o hidrógeno y un catalizador metálico) da al

dehídos y/o cetonas en buen rendimiento, siendo me
nor en aldehídos:

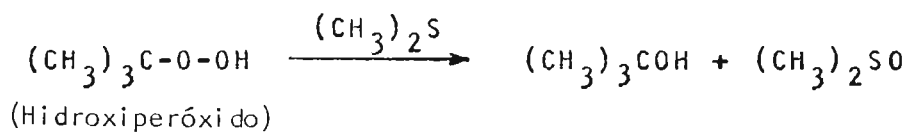
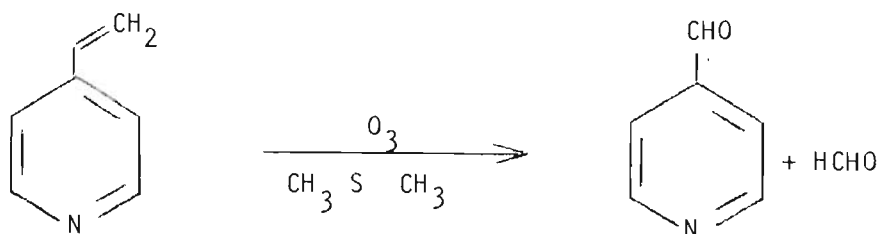
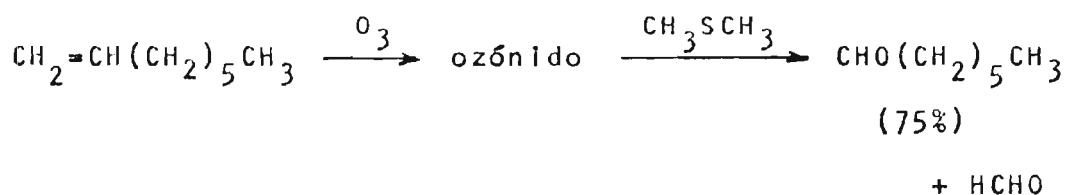


En ausencia del agente reductor, la posterior o
xidación de aldehídos a ácidos puede ser llevada a
cabo por el peróxido de hidrógeno liberado en la hi
drólisis:

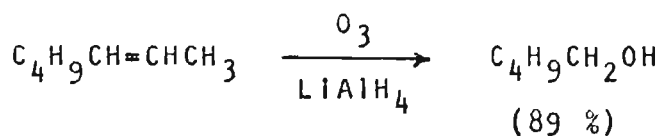


En la formación de aldehídos, se ha encontrado
que el rendimiento se eleva cuando la reacción se
realiza con dimetil sulfuro en etanol, la reacción
tiene lugar en condiciones neutras y el reactivo
es altamente selectivo; los grupos nitro y carboní
lo, por ejemplo, presentes en otro lugar de la mo-

lécua no son afectados, el proceso depende del hecho de que los hidroxiperóxidos son rápida y limpiamente reducidos a alcoholes por sulfuros:



El hidruro de litio y aluminio reduce los ozónidos a alcoholes, por ejemplo el n-amilalcohol puede obtenerse del 2-hepteno:

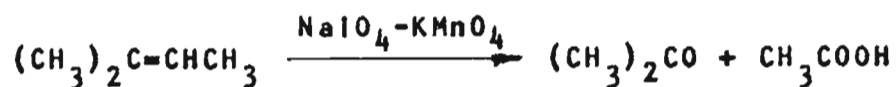


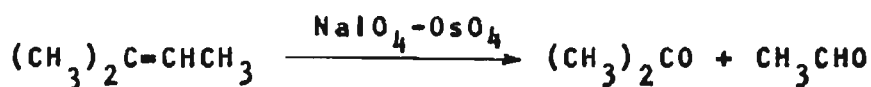
La ozonólisis es ampliamente usada, tanto en trabajos degradativos como en síntesis, para la preparación de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos a partir de olefinas.

II) EL REACTIVO DE LEMIEUX

El ozono es desagradable de manejar, además de no ser selectivo para olefinas, por tanto ha sido ampliamente desplazado por el reactivo de Lemieux, el cual consiste en una solución acuosa diluida de peryodato de sodio con una cantidad catalítica de permanganato de potasio o tetróxido de osmio, respectivamente. En cada caso, la olefina es oxidada primero al cis-diol, el cual es entonces roto por el peryodato para dar aldehídos y/o cetonas. El reactivo permanganato oxida entonces los productos aldehídicos a ácidos carboxílicos.

Los bajos estados de valencia del manganeso y osmio generados durante la reacción son re-oxidados por el permanganato a su estado original, de modo que solo se requieren cantidades catalíticas. Las reacciones son rápidas a temperatura ambiente y son selectivas para olefinas; por ejemplo:

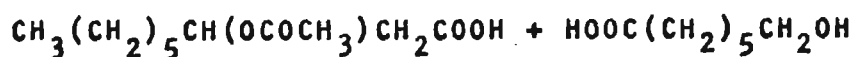
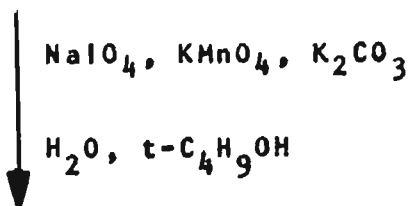
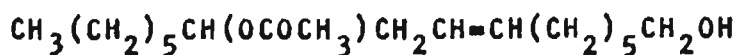
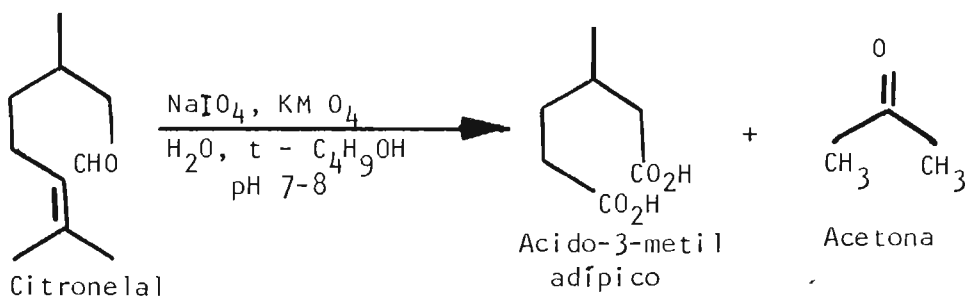




El usar OsO_4 presenta la ventaja de que no procede más allá del estado aldehído, procediendo de la misma forma que la ozonólisis reductiva.

Otro método excelente para el rompimiento de enlaces olefínicos es por acción de tetróxido de rutenio en combinación con NaIO_4 , produciéndose usualmente ácidos carboxílicos a partir de olefinas disustituidas.

Otros ejemplos son:

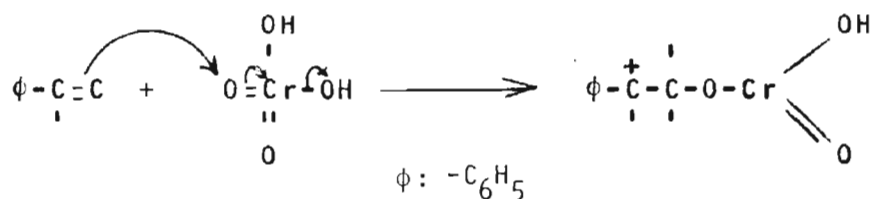


iii) TRIOXIDO DE CROMO.

La oxidación del doble enlace olefínico con ácido crómico (ácido crómico) es a menudo complicada por una oxidación competitiva que ocurre en el enlace alílico C-H, lo cual conduce a una mezcla de productos. (Tabla XII, apéndice).

El empleo de un medio parcialmente acuoso favorece el proceso de rompimiento, puesto que un medio anhidro tal como ácido acético glacial favorece la oxidación alílica.

Además, el rompimiento es promovido por la presencia de fenil-sustituyentes, evidentemente porque el primer paso incluye la formación de un ión carbonio el cual es estabilizado por anillos aromáticos adyacentes:

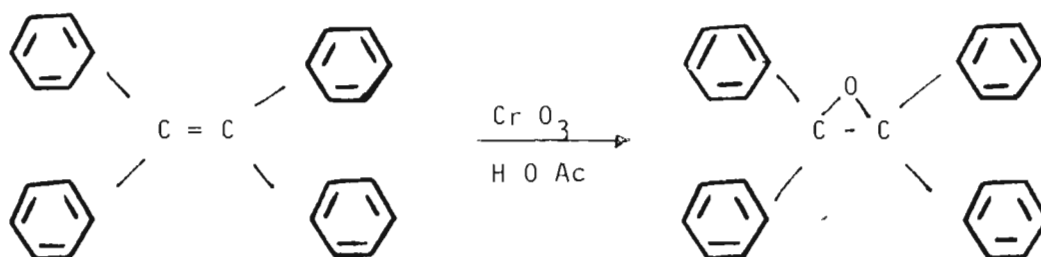


Considerando la oxidación al doble enlace carbono-carbono con ácido crómico débese distinguir entre - el uso de ácido acético como solvente, y el uso de ácido sulfúrico acuoso. Aunque la reacción inicial puede ser la misma en ambos casos, los pro-

ductos finales son a veces diferentes.

Se considerará en primer lugar la oxidación en ácido acético.

Los casos más simples que pueden ser condiderados son los tetrafeniletlenos, ya que la reacción a otra posición diferente del enlace $>C=C<$ es relativamente improbable. Empleando ácido crómico con cierta deficiencia el producto es primariamente el correspondiente epóxido. El uso de una amplia cantidad de oxidante conduce a la benzofenona con un buen rendimiento:

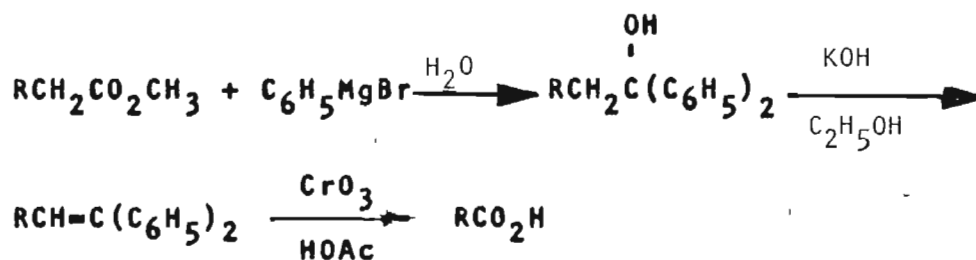


Aunque las reacciones no son tan simples en los casos alifáticos, los epóxidos son a menudo encontrados como productos.

La oxidación de dobles enlaces esteroidales comúnmente conduce a cetoles o a una oxidación aliflica, en la cual ocurre una migración del doble enlace. Ambas reacciones pueden ser explicadas en términos de la formación inicial de un epóxido, seguida de rompimiento del anillo y oxidación.

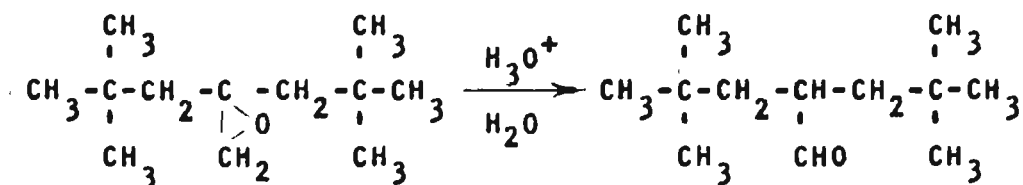
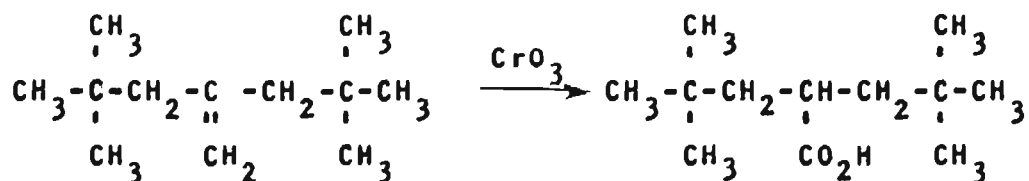
La deshidratación de un cetol permite obtener el producto de oxidación aliflica.

La reacción de Barbier-Wieland es de gran valor en la degradación y modificación de esteroides, en ella reaccionan un éster y el reactivo de Grignard fenílico, con posterior deshidratación y oxidación con ácido crómico.



En contraste a la relativa simplicidad de las

reacciones llevadas a cabo en ácido acético, la oxidación en medio ácido acuoso comúnmente conduce a un reordenamiento.

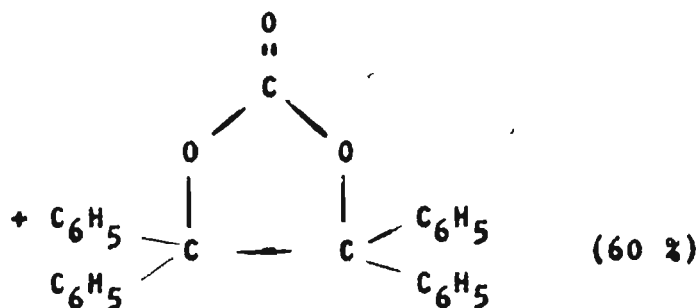
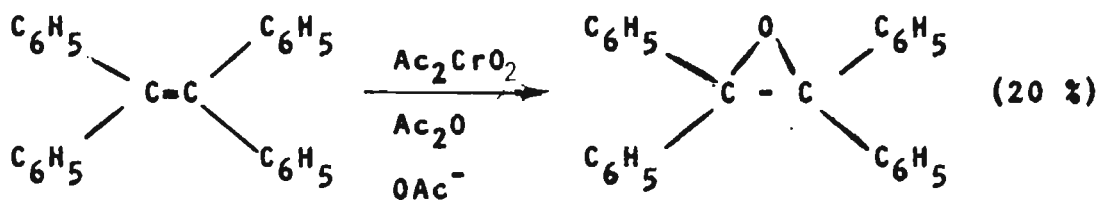


iv) OTROS COMPUESTOS DE CROMO COMO OXIDANTES DE ALQUENOS

a) Acetato de Cromilo.

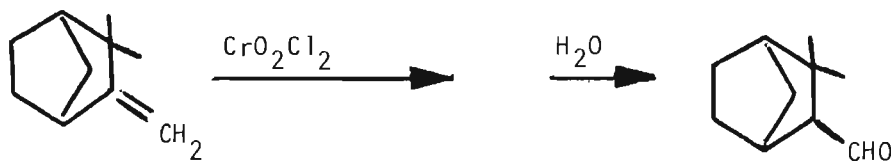
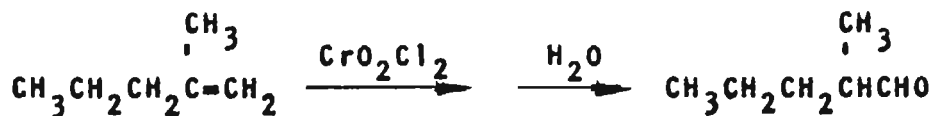
La oxidación de alquenos con acetato de cromilo conduce a obtener en muchos casos a un epóxido como el mayor producto.

El rendimiento parece ser mucho mayor cuando un lado del doble enlace es disustituido.

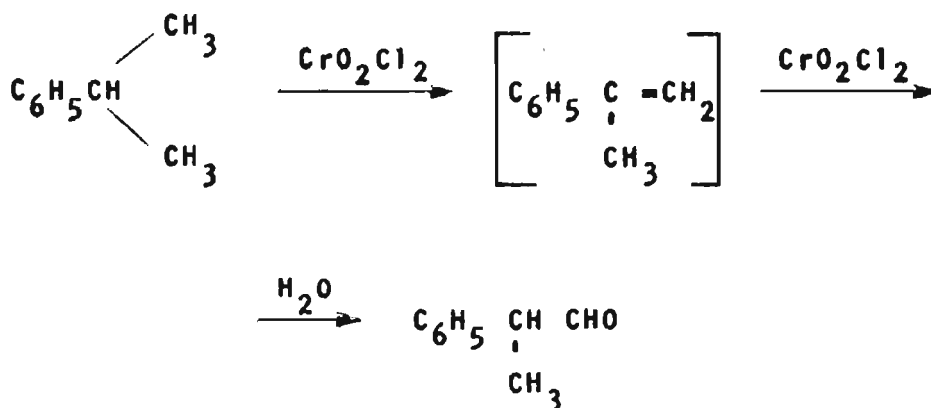
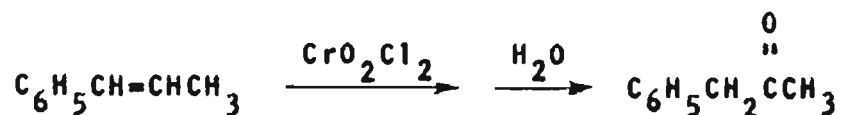


b) Cloruro de Cromilo.

El estudio de este reactivo es bastante reciente, la reacción de etilenos 1,1-disustituidos es de particular interés:

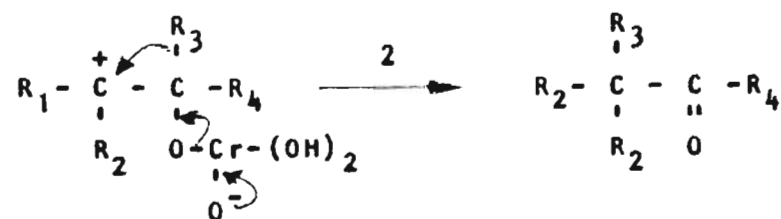
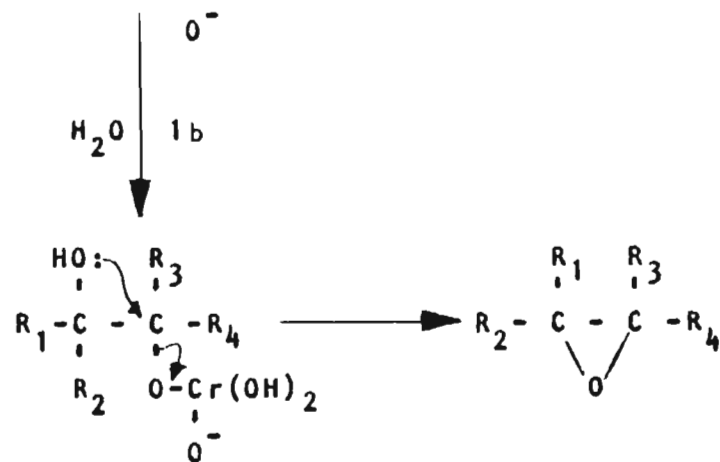
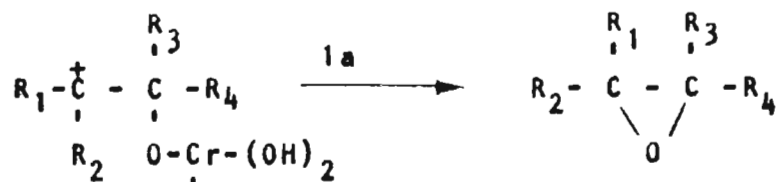
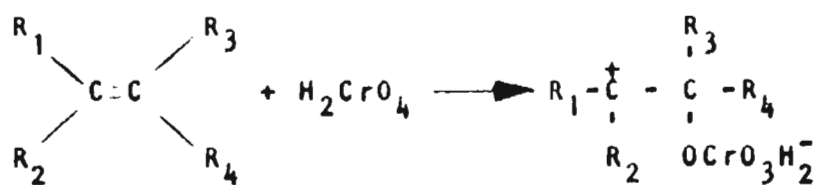


El mismo tipo de reacción ocurre con derivados del estireno

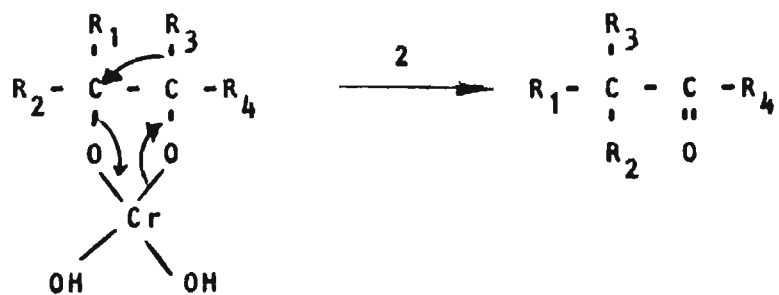
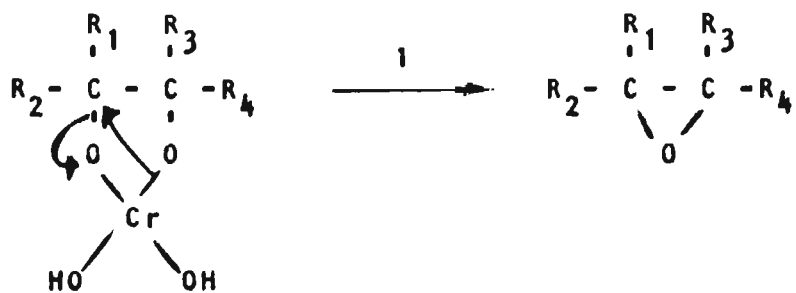
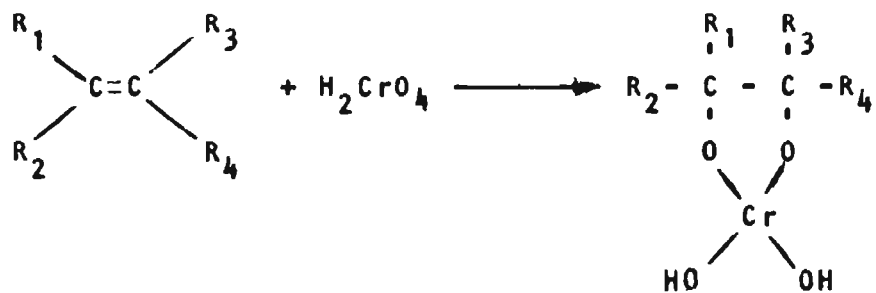


MECANISMO DE OXIDACION DE ALQUENOS CON ACIDO CROMICO

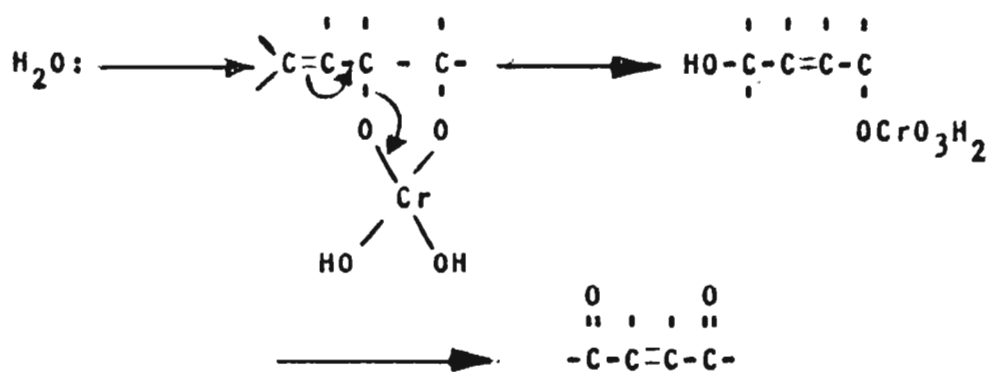
- a) Ataque electrofílico de cromo (iv) similar a la adición de bromo a un alqueno en medio polar.



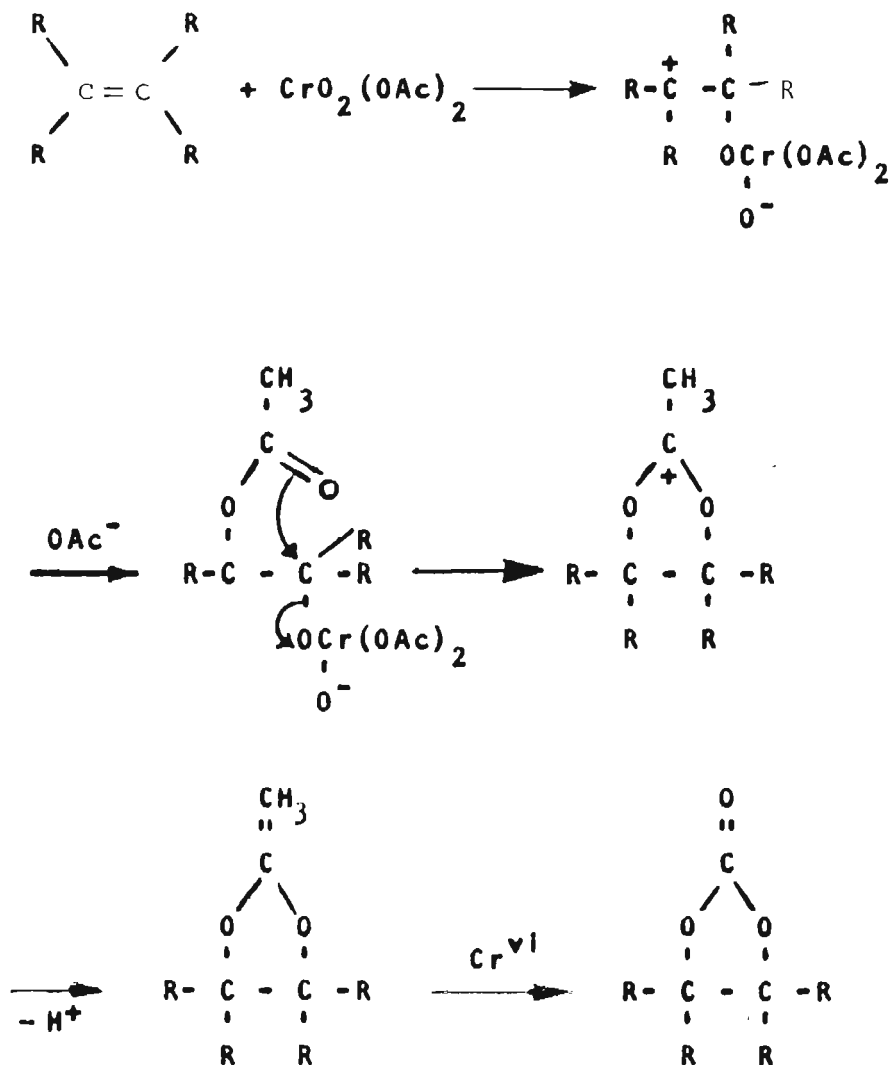
b) Adición simultánea a ambos lados del doble enlace, de manera similar al ión permanganato.



La observación de que los dienos conjugados son oxidados a enodionas sugiere un ataque electrofílico inicial, en analogía con la adición 1,4 de bromo a dienos; conduciendo a una enodiona vfa SN_2 - por ataque de H_2O al doble enlace:



En la reacción de tetraariletlenos con acetato de cromo, un paso similar conducirá a observar carbonatos cíclicos:

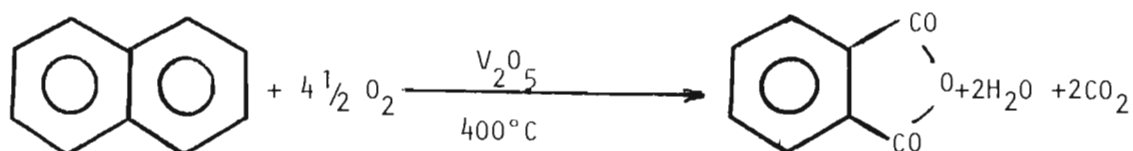
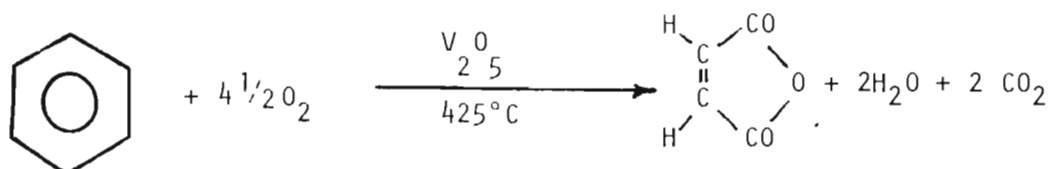


Los alquinos o acetilenos son menos fáciles de oxidar que las olefinas, debido a que los electrones π forman enlaces más fuertes en los primeros, y cuando lo hacen se realiza del mismo modo que las olefinas. Un caso típico lo constituye la oxida-

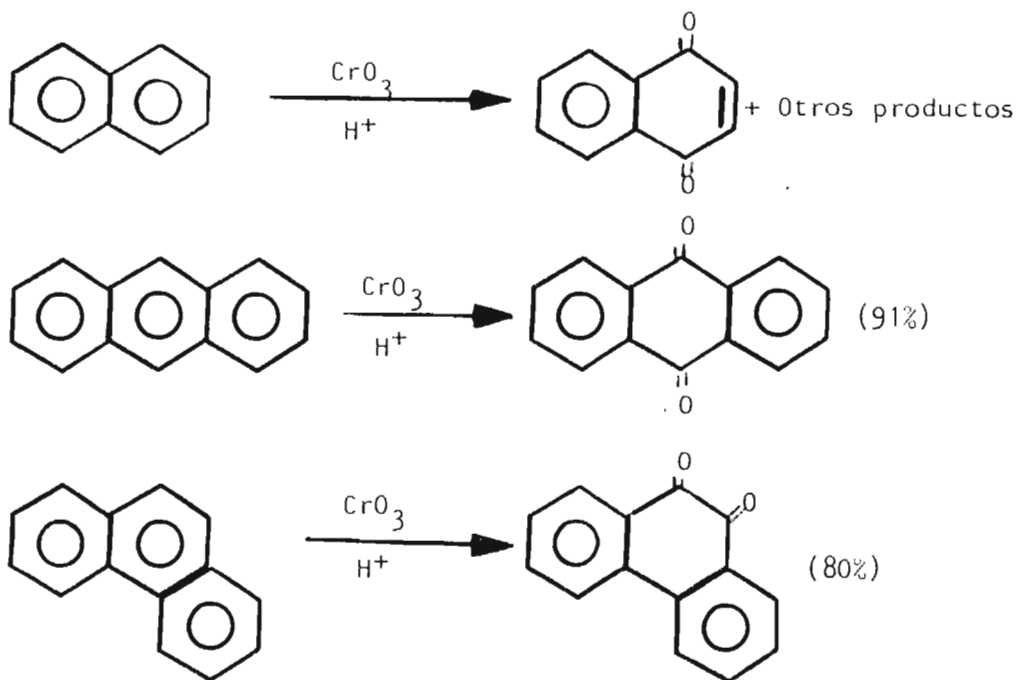
OXIDACION DE COMPUESTOS AROMATICOS

Los hidrocarburos aromáticos, al igual que los alifáticos, son considerados buenos disolventes - porque son químicamente inertes frente a los agentes oxidantes.

Un método industrial, el cual es mucho más barato que la ozonólisis, emplea oxidación por aire sobre un catalizador de pentóxido de vanadio a 400-500°C. En estas condiciones el benceno conduce a anhídrido maleico, con buen rendimiento. En similares condiciones el naftaleno conduce a anhídrido ftálico:

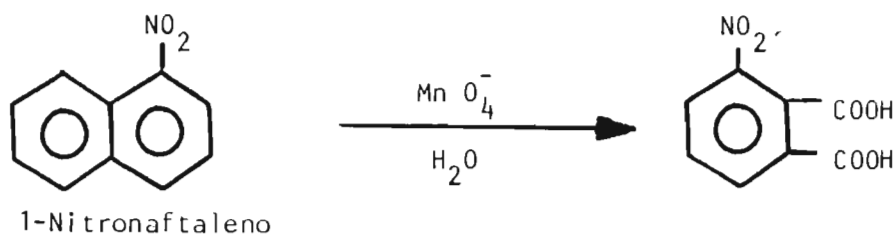


En ausencia del activante hidroxilo o amino sustituyentes los anillos bencénicos solo son atacados suavemente por ácido crómico o permanganato. Al introducir oxígeno en uno de los ciclos aromáticos de un compuesto con núcleos aromáticos condensados, pueden usarse condiciones más suaves, ya que, frecuentemente, uno de los ciclos es muy susceptible a la oxidación. El naftaleno, por ejemplo, produce naftoquinona (más anhídrido ftálico y otros productos) al tratarlo con ácido crómico, el antraceno origina antraquinona; y el fenantreno, fenantroquinona:

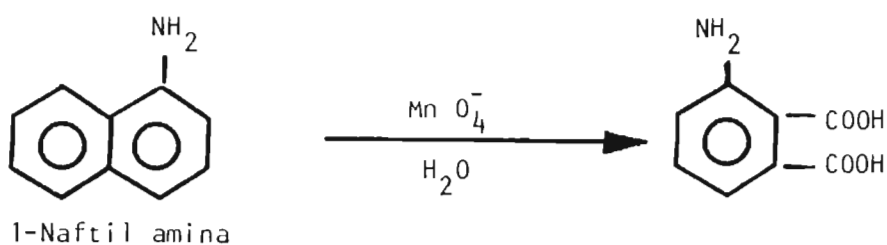


Los compuestos aromáticos con grupos donadores de electrones están sujetos a ruptura del anillo por permanganato. (1) Los fenoles y las anilinas son degradadas muy rápidamente a dióxido de carbono, mientras que los Xilenos, tolueno y benceno son progresivamente más estables.

El efecto estabilizante de un grupo atractor de electrones, como el grupo nitro, se ejemplifica con el siguiente patrón:

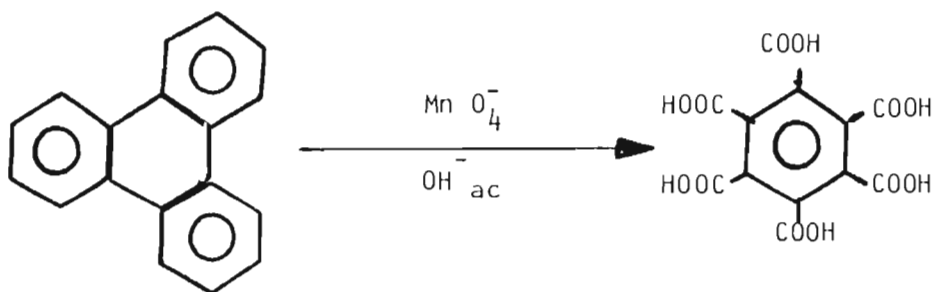


El efecto desestabilizante de un grupo amino o hidroxilo se ilustra así:

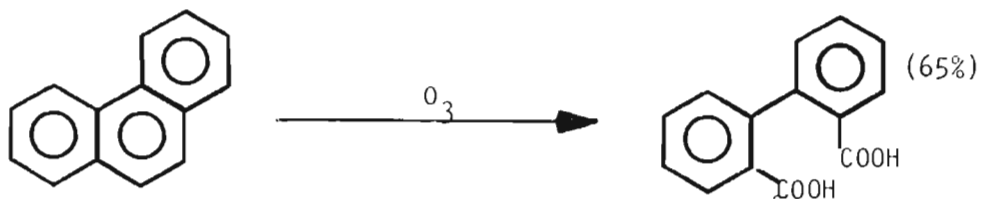
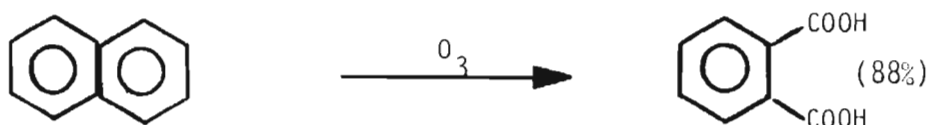


Otros hidrocarburos polinucleares condensados, tales como pireno y naftaceno, son degradados por permanganato alcalino a varios ácidos carboxílicos. El trifenileno forma ácido mellítico:

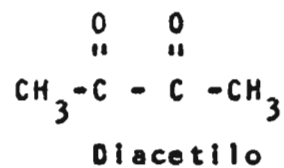
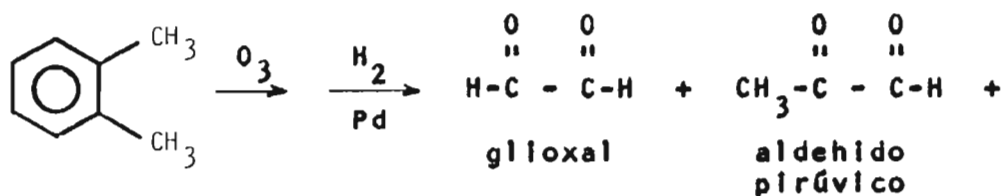
(1) KENETH, B. WIBERG, Oxidation in Organic Chemistry, Part A, pág. 47.



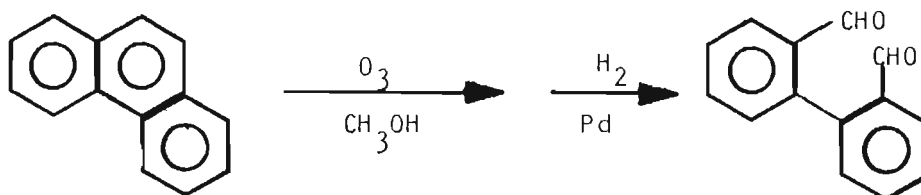
Otro tipo de oxidación se realiza empleando ozo no el cual conduce a un rompimiento del anillo:



un caso interesante de este tipo de oxidación ocurre con el o-xileno:



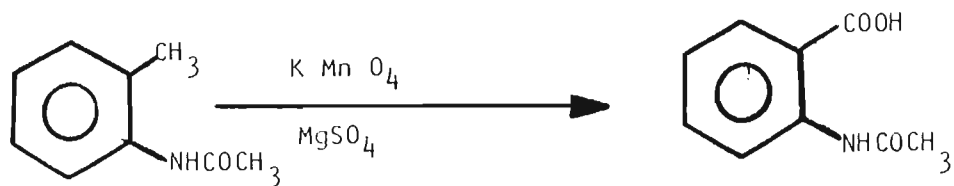
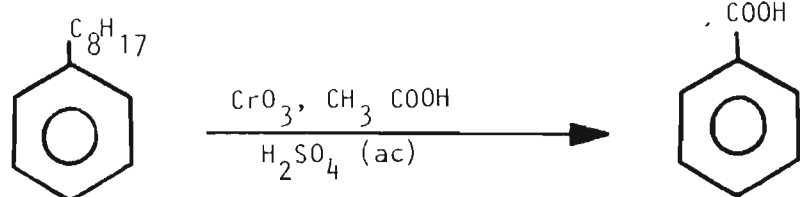
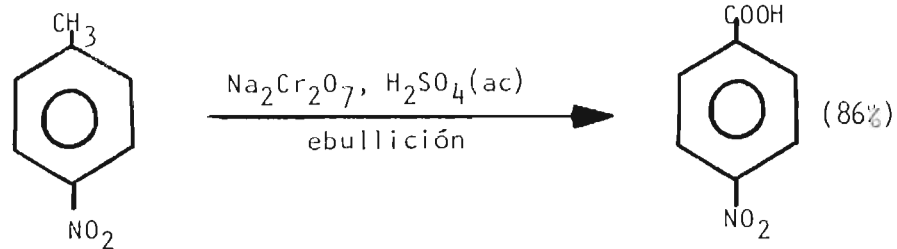
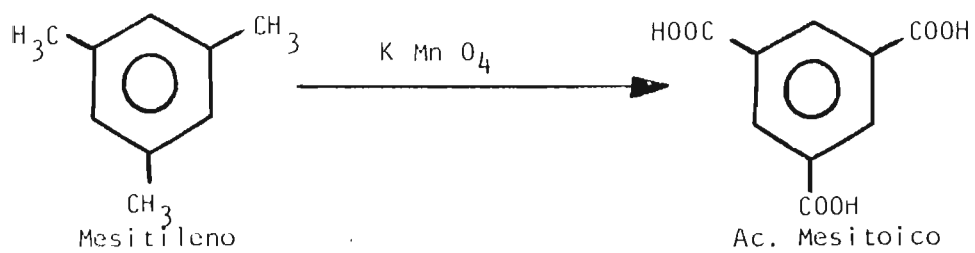
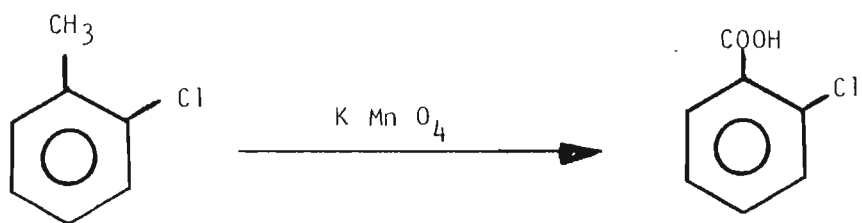
El ozono ataca preferentemente los dobles enlaces con mayor densidad electrónica:



Cuando se tratan compuestos alquil aromáticos, el grupo alquilo es el que reacciona en mayor medida, porque la mayoría de las veces posee una posición bencílica susceptible a la oxidación, excepto aquellos que no poseen hidrógenos en posición alfa (por ejemplo el t-butilbenceno).

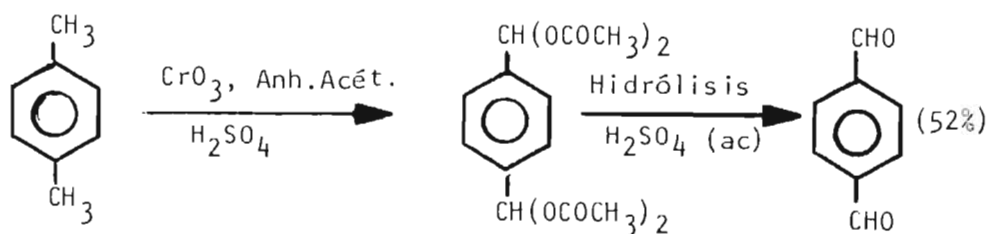
Si las cadenas laterales son más largas que el metilo el ataque tiene lugar en el átomo de carbono bencílico.

Para mayor efectividad se emplean agentes oxidantes fuertes, si hay sustituyentes susceptibles a la oxidación se emplean condiciones más selectivas.

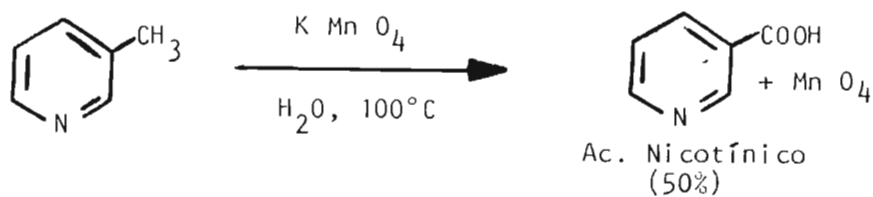


Los mecanismos han sido descritos en la parte referente a alcanos.

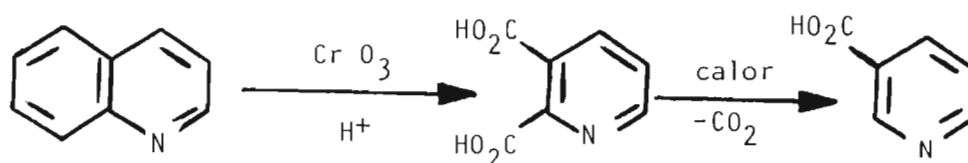
Empleando $\text{CrO}_3(\text{H}_2\text{CrO}_4)$ se pueden presentar casos especiales:



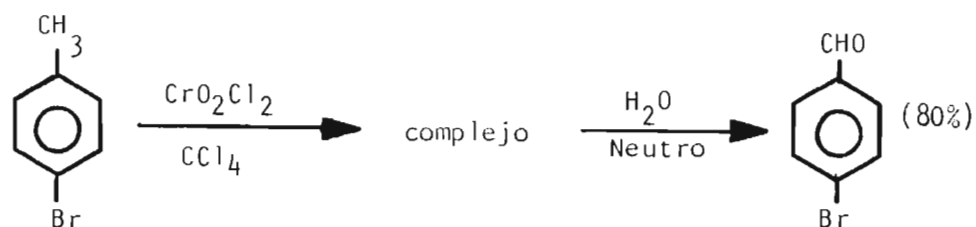
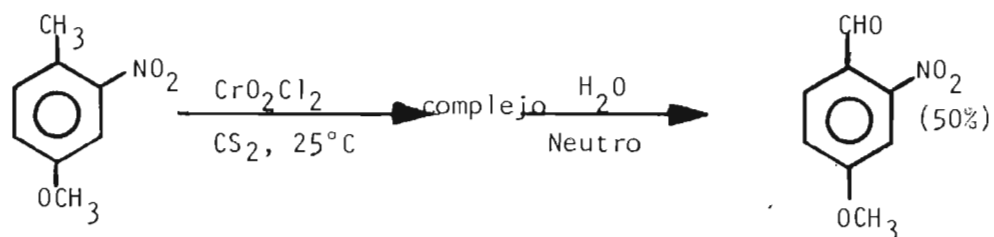
Los compuestos heterocíclicos se comportan, como el caso de la piridina, de manera similar al benceno:



Si se emplea quinolina y óxido crómico el resultado es el mismo.



Al emplear oxidantes fuertes los únicos productos obtenidos son los ácidos carboxílicos, pues los alcoholes, aldehídos y cetonas son menos estables a la oxidación. Sin embargo en la reacción de Etard se obtiene generalmente un aldehído:



3.2 REDUCCION

Dependiendo del número de átomos de hidrógeno, presentes en cada átomo de carbono, los hidrocarburos pueden clasificarse en series de saturación: saturados (alcanos), insaturados (alquenos y alquinos) y aromáticos.

En estas series los de menor número de hidrógenos son los más oxidados; o bien, los que presentan mayor contenido de hidrógeno son los más reducidos.

Aquellos procesos en los cuales se añaden o eliminan átomos de hidrógeno representan reacciones RED-OX. Muchos de estos procesos son difíciles de realizar; sin embargo, la hidrogenación es un proceso de laboratorio relativamente fácil. En el desarrollo de este apartado se estudiarán por separado los diferentes tipos de hidrocarburos.

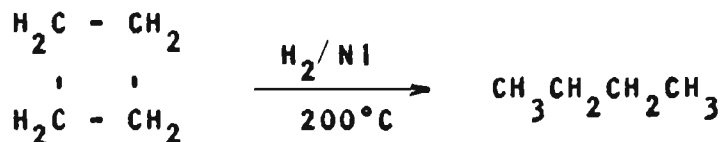
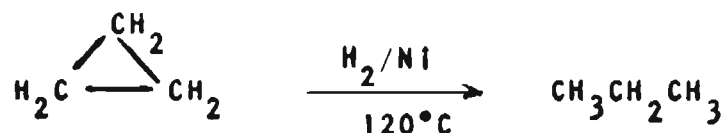
A L C A N O S

Los alcanos pueden ser reducidos solo por ruptura del enlace carbono-carbono. Los agentes reduc-

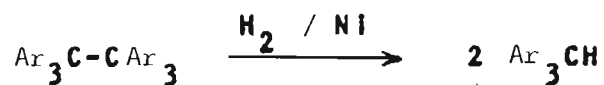
tores no son lo suficientemente poderosos para provocar ésto, en contraste con los agentes oxidantes, los cuales rompen vigorosamente la cadena alifática hasta el dióxido de carbono.

Catalíticamente, hay dos circunstancias en las cuales la reducción puede ser efectuada:

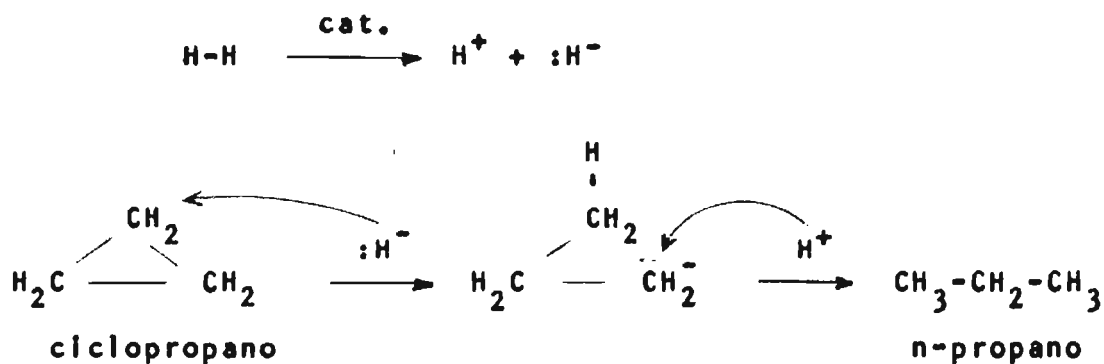
Primero: en compuestos cíclicos tensionados, donde de la tensión ayuda a romper el enlace carbono-carbono, por ejemplo:



Y segundo, en compuestos que particularmente poseen enlaces débiles C-C, tales como el hexafeniletano.



Para el primer caso se podrá representar el mecanismo de la reacción así:



ALQUENOS

HIDROGENACION CATALITICA

Inicialmente se explicó en el Capítulo 2 que es una hidrogenación catalítica, por tanto se hará un estudio directo de la misma para los hidrocarburos insaturados, iniciándose con los alquenos u olefinas.

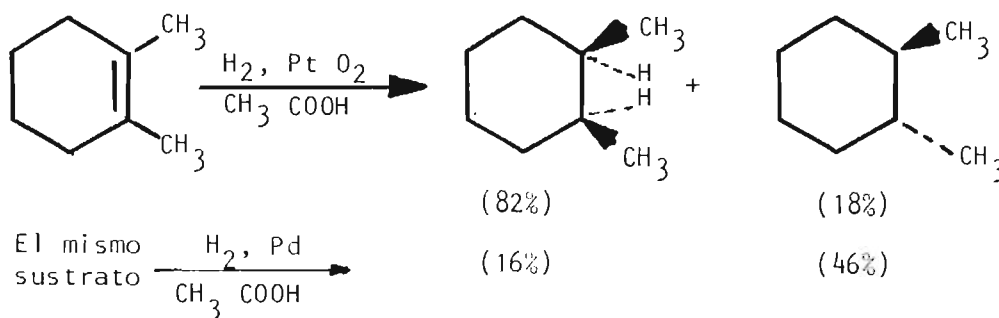
El proceso más general usado para reducir alquenos, alquinos, compuestos aromáticos y sus derivados es la hidrogenación catalítica. Estos compuestos, en su mayoría, adicionan hidrógeno en presencia de metales finamente divididos u óxidos metálicos, dicha adición tiene lugar con la adsorción de los reactivos en la superficie sólida a la que probablemente se unen mediante enlaces metal-hidróge

no y metal-carbono, variando las condiciones con la naturaleza del sustrato y del catalizador.

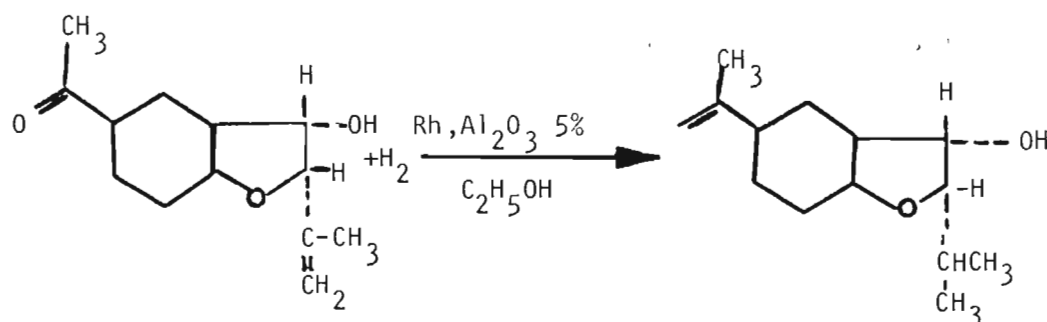
La hidrogenación del doble enlace olefínico tiene lugar fácilmente y en la mayoría de los casos puede ser efectuada bajo condiciones suaves. Sólo unas pocas olefinas con alto impedimento estérico son resistentes a la hidrogenación, y pueden ser reducidas bajo condiciones más vigorosas.

Platino y paladio son los catalizadores usados más frecuentemente. Ambos son muy activos y su preferencia está determinada por la naturaleza de otros grupos funcionales presentes en la molécula y por el grado de selectividad requerida, el platino usualmente da una reducción más exhaustiva y el paladio se considera el mejor catalizador.

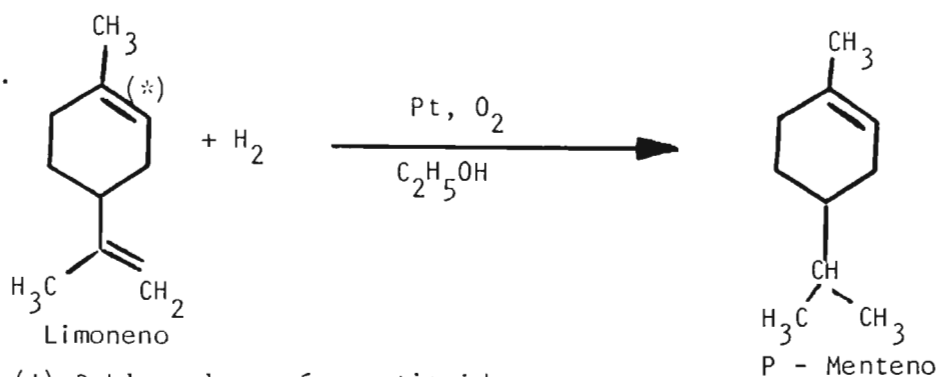
El níquel-Raney puede también usarse en ciertos casos. Un ejemplo de reducción es la siguiente:



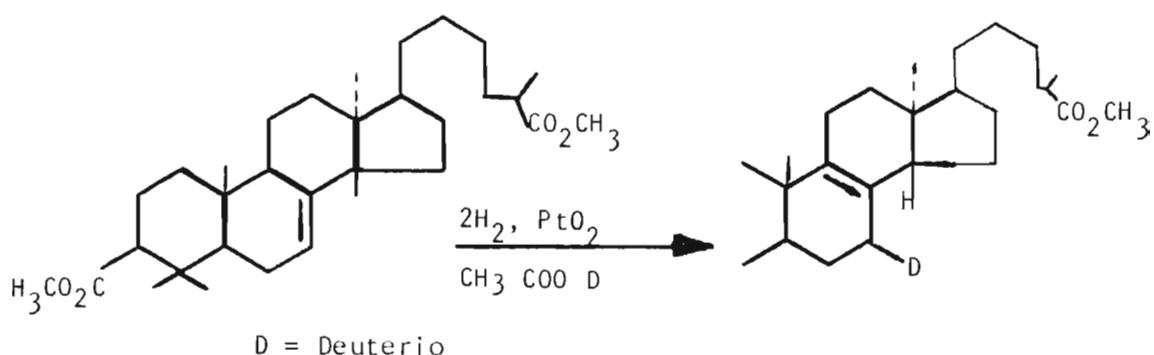
Los catalizadores Rodio y Rutenio, hasta hoy, no han tenido mucho uso en la hidrogenación de olefinas, pero algunas veces muestran ciertas propiedades útiles, por ejemplo el Rodio es particularmente usado en la hidrogenación de olefinas cuando la hidrogenólisis concomitante de una función oxigenada debe evitarse.



La fácil reducción de una olefina disminuye con el grado de sustitución al doble enlace en una poliolefina, por ejemplo:

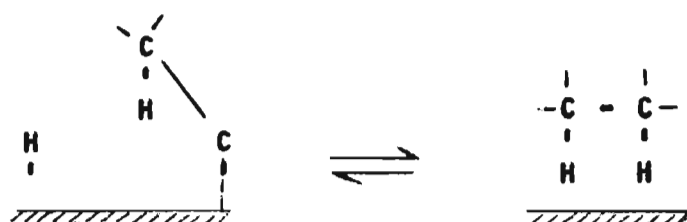
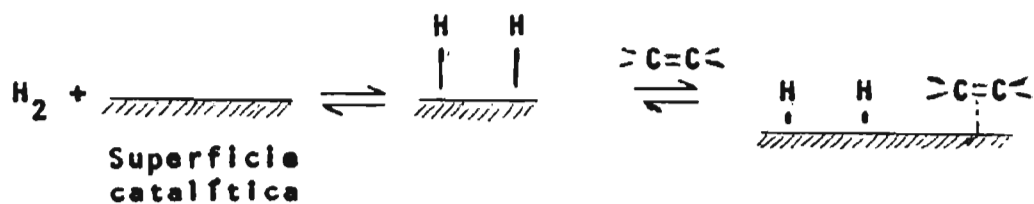


La hidrogenación catalítica de olefinas sobre platino como catalizador es siempre acompañada de una migración del doble enlace, la cual no se puede evidenciar a menos que se usen trazadores o se obtenga un producto en especial:



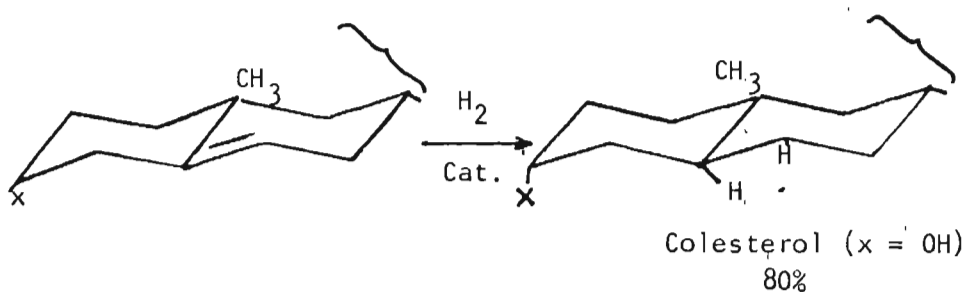
Otros catalizadores empleados son el catalizador de Adams (ácido cloroplatínico fundido con nitrato de sodio) y cromito de cobre.

Estereoquímica y Mecanismo. Esta reducción ocurre de una manera estereoespecífica, dando un producto cis-dihidro, la cual puede representarse con el siguiente esquema, debiendo aclararse que el curso de la misma aún no está bien definido.



Ver: Mecanismo de la Hidrogenación Catalítica, Pág. 30.

En los sistemas de anillo rígido, la orientación de la adición estará determinada por el grado de impedimento estérico de la estructura.

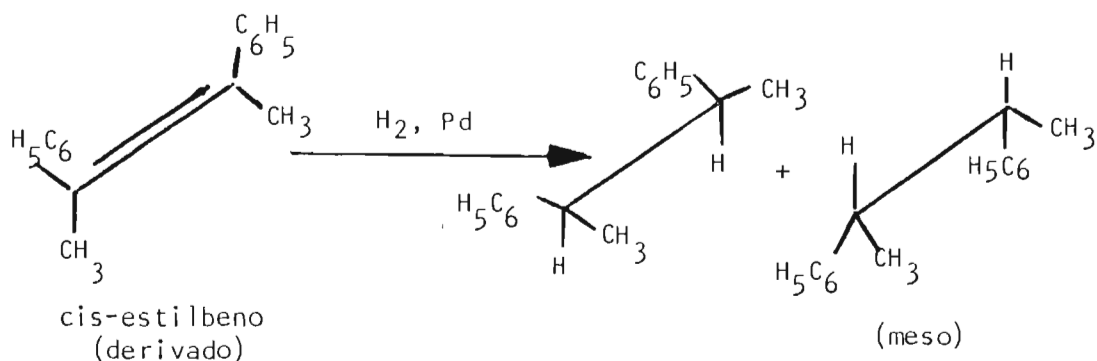
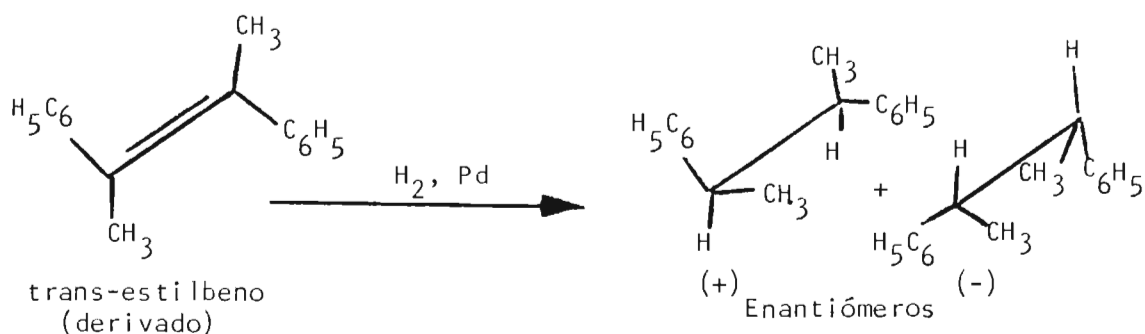


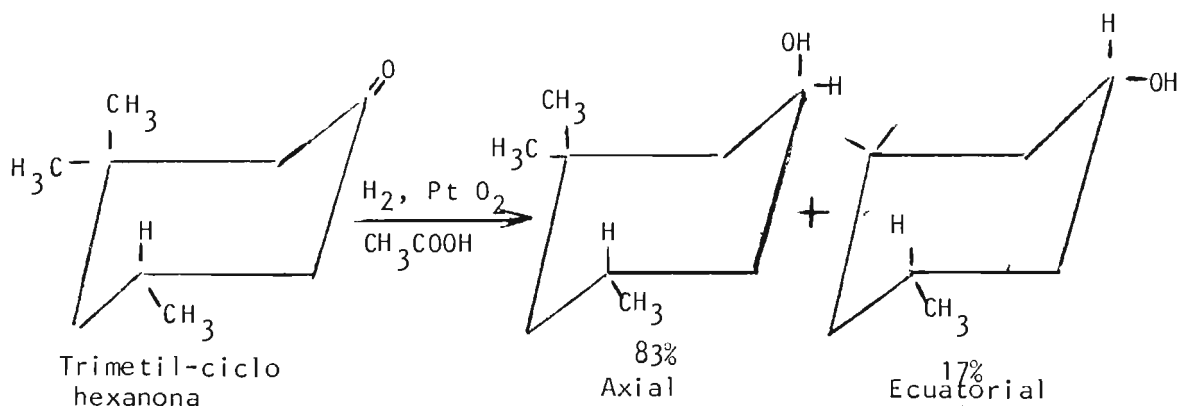
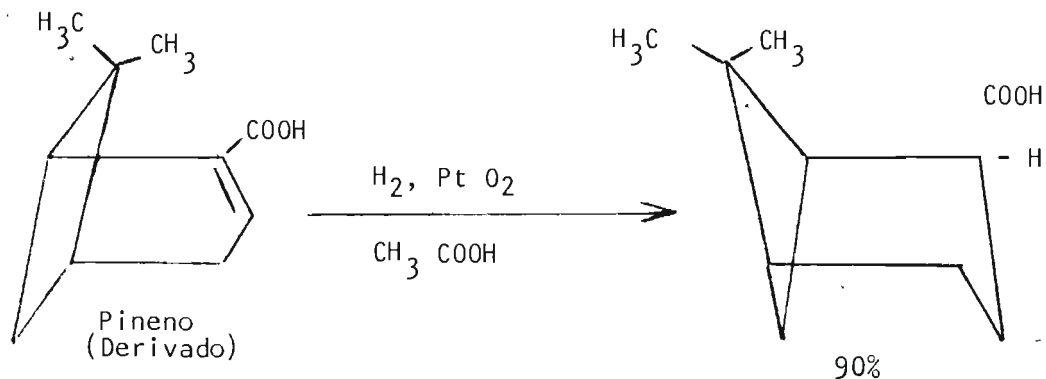
Si X está en posición axial se obtiene una mezcla cis-trans.

La hidrogenación de un compuesto insaturado tiene lugar por adsorción del compuesto sobre la superficie catalítica, seguida por una transferencia de

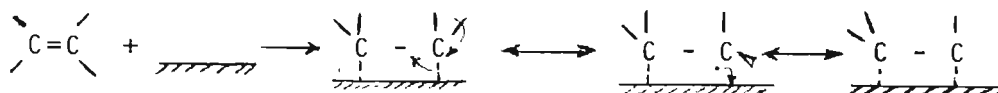
hidrógeno del catalizador al lado de la molécula el cual lo adsorbe de ella. La adsorción sobre el catalizador es controlada en gran parte por factores estéricos, y en general se ha encontrado que la hidrogenación tiene lugar por adición *cis* de átomos de hidrógeno al lado menos impedido del centro insaturado. Sin embargo, no siempre es fácil decidir cual es el lado menos impedido y en tales casos puede ser difícil predecir cual será el curso de una hidrogenación.

Así tenemos:

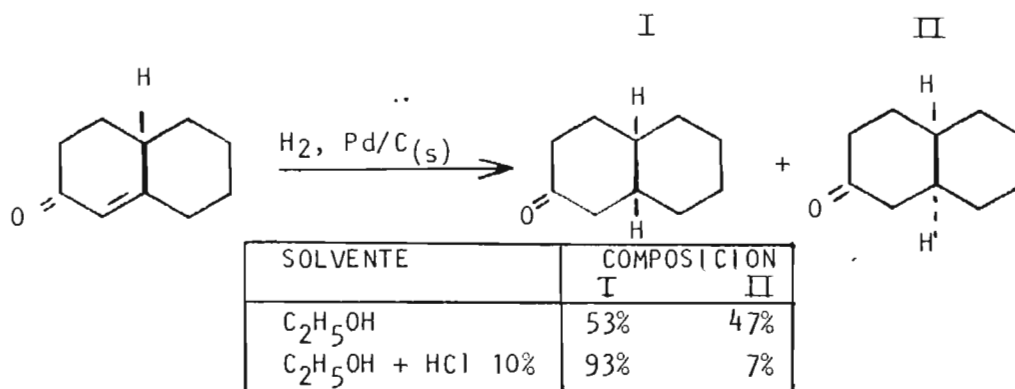




La hidrogenación de olefinas monocíclicas sustituidas es anómala en muchos casos en que cantidades sustanciales de productos de adición trans son formadas, particularmente con paladio como catalizador (Ejemplo: 1,2-dimetilciclohexeno, página). La razón para la formación de productos trans no está completamente clara, pero se ha sugerido que puede ser debida a la isomerización del doble enlace sobre la superficie catalítica (la cual puede ser favorecida por paladio) seguida por desorción y una casual readsorción, según el mecanismo siguiente:



Las velocidades y el curso estérico de muchas hidrogenaciones son alteradas por la presencia de ácidos o bases en la mezcla de reacción, por ejemplo:



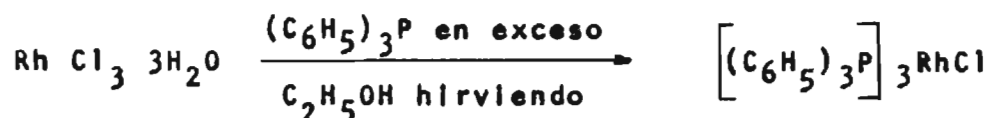
En medio neutro la estereoquímica del producto dependerá de la polaridad y tipo de solvente usado.

Hidrogenación Homogénea. Los catalizadores para hidrogenaciones heterogéneas de los tipos discutidos antes, aunque útiles, tienen algunas desventajas. Pueden mostrar falta de selectividad cuando está presente más de un centro insaturado, pueden causar la migración del doble enlace y, en reacción con deuterio, usualmente producen un intercambio alílico con deuterio. Esto, en conjunción con la migración del doble enlace, da como resultado un marcamiento no específico, en muchos casos, con introducción de más de dos átomos de deuterio. Ade

más, un número de grupos funcionales sufren hidrogenólisis fácilmente sobre la superficie catalítica heterogénea y ésto a veces conduce a una complicación en la reducción de otros grupos insaturados en la molécula. La estereoquímica de la reducción, a pesar de cierto número de reglas, es difícil de predecir puesto que depende de la quimisorción y no de la reacción entre las moléculas. Algunas de estas dificultades han sido vencidas por la reciente introducción de catalizadores solubles, los cuales permiten la hidrogenación en soluciones homogéneas.

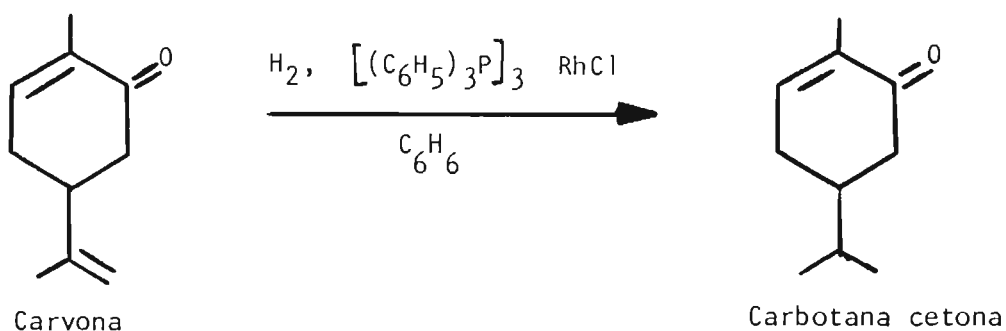
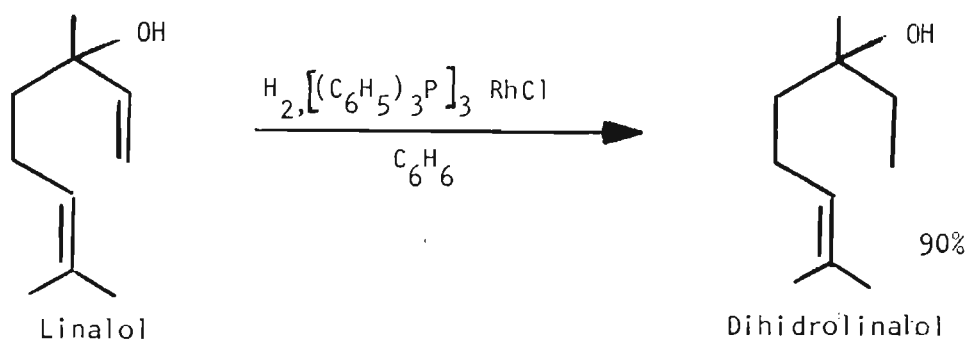
Se ha usado cierto número de sistemas de catalizadores solubles, pero hasta hoy los más efectivos encontrados son los complejos de rodio y rutenio: tri (trifenilfosfina) de cloro y rodio $(C_6H_5)_3P_3RhCl$, e hidroclorotris (trifenil fosfina) de rutenio $(C_6H_5)_3P_3RuClH$

El complejo de rodio es fácilmente preparado mediante la siguiente reacción:



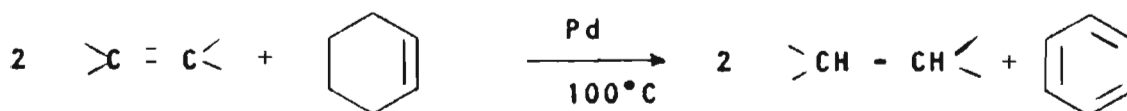
Este es un catalizador en extremo eficiente para la hidrogenación homogénea de olefinas no homogéneas y a-

cetilenos a temperatura y presión ordinarias, en bence-
 no o solventes similares. Los grupos funcionales tales
 como : oxo, ciano, nitro, cloro y azo no son reducidos -
 bajo estas condiciones. Los dobles enlaces mono y di-
 sustituidos son reducidos mucho más rápidamente que los
 Tri o Tetrasustituidos, permitiendo la hidrogenación par-
 cial de compuestos conteniendo diferentes clases de do-
 bles enlaces.



Otra distinción muy valiosa de este catalizador es que no dá una hidrogenólisis, permitiendo así la hidrogenación selectiva del enlace olefínico sin la hidrogenólisis de otros grupos susceptibles en la molécula.

Hidrogenación Catalítica por Transferencia. En estos casos el hidrógeno es suministrado por un donador tal como el ciclohexeno o la hidrazina.

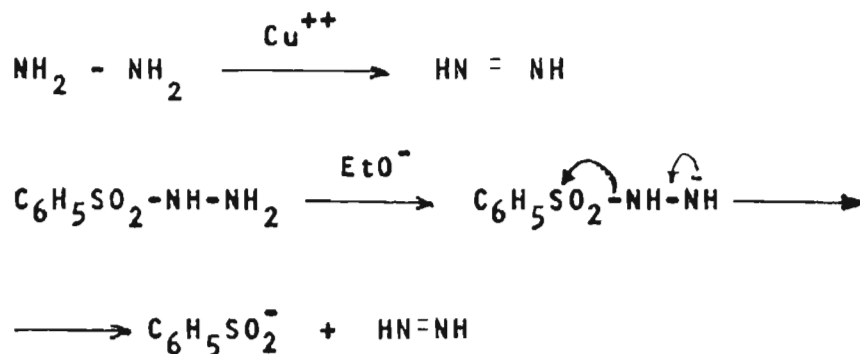


La fuerza conductora en el caso del ciclohexeno es la ganancia en energía de estabilización aromática; con hidrazina es la formación del fuerte enlace de la molécula de N_2 . La ventaja de este método es que no se requieren de aparatos especiales para medición y manipulación del hidrógeno gaseoso.

Otros Métodos de Reducción de Alquenos. (Reducción Química)

Método de la Di-Ímida. La Di-Ímida es un compuesto inestable el cual es obtenido por oxidación de la hidra

zina con ión cúprico o por el tratamiento de sulfonil hidrazidas con base:



En ausencia de aditivos es descompuesta a nitrógeno e hidrógeno, pero cuando es generada en presencia de un alqueno, ocurre una rápida reducción cis-estereoespecífica, siendo la fuerza conductora la gran estabilidad de la molécula de nitrógeno comparada con el enlace - N = N - de la diimida

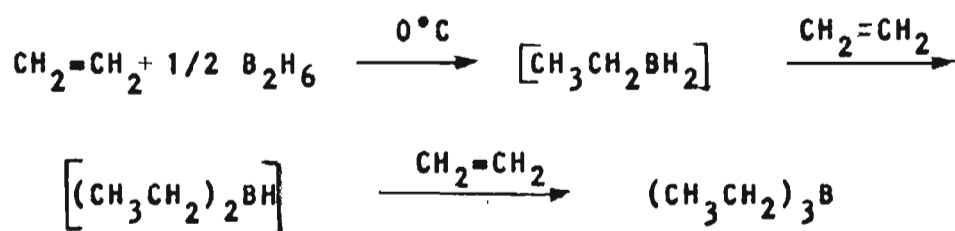


Otros enlaces insaturados homopolares, tales como a aquellos presentes en acetilenos y azo compuestos, son

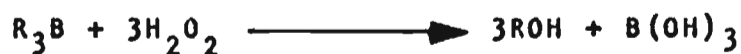
también reducidos, pero los que contienen grupos carbonilos, nitros, sulfóxidos y enlaces S-S no son afectados.

HIDROBORACION

El Diborano (B_2H_6) se adiciona rápidamente a olefinas para dar trialkilboranos, por ejemplo: (Tabla VI, apéndice).



Los boranos pueden ser hidrolizados por ácidos orgánicos (pero no por ácidos minerales) para dar alcanos, y pueden ser oxidados con peróxido de hidrógeno para dar alcoholes.



El borano es usualmente preparado en el momento por la reacción de borohidruro de sodio con un ácido de Lewis.

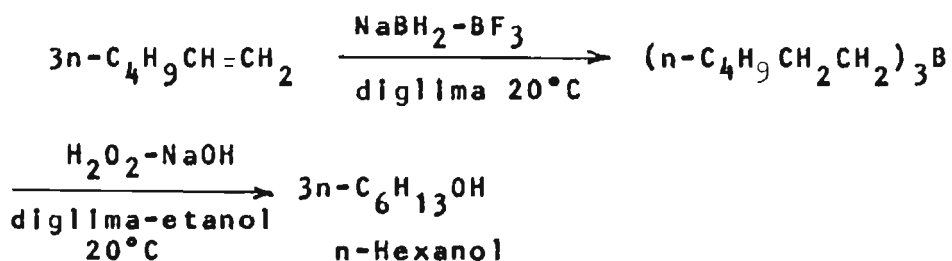
Generalmente es empleado el trifluoruro de boro, introducido como un complejo de éter $\text{Et}_2\text{O}^+ \cdots \bar{\text{B}}\text{F}_3$, y el diborano gaseoso pasa a la solución. No se descarta la posibilidad de que el borohidruro pueda reaccionar con un centro funcional de la olefina.

Los solventes normales son éter tetrahidrofurano y dietilenglicol dimetil éter (diglima).

El procedimiento normal es mezclar la olefina y el borohidruro en diglima y entonces agregar el trifluoruro de boro lentamente a temperatura ambiente. Después de la rápida reacción, la protonólisis es conducida agregando un ácido carboxílico y reflujiendo de 2 a 3 horas, o la oxidación es efectuada agregando peróxido de hidrógeno (alcalino) y etanol entre 20-30°C. Los rendimientos son usualmente excelentes, y la única desventaja del proceso reductivo comparado con la reducción catalítica es que ésta es poco selectiva. Aldehídos, nitrilos y ácidos carboxílicos son reducidos rápidamente y las cetonas son reducidas lentamente, aunque ésteres, sales, cloruros de ácido, grupos nitro y sulfonas no son afectados.

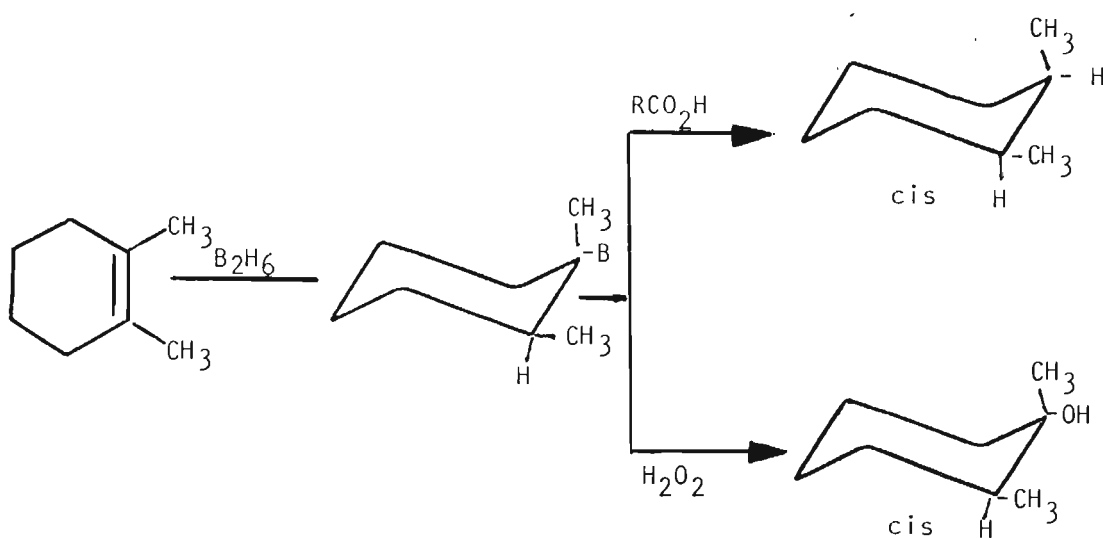
Orientación y Estereoquímica de la Hidroboración. Las olefinas monosustituidas reaccionan con boro preferen-

temente en el átomo carbono no sustituido, tanto que los alcoholes primarios son formados por oxidación, por ejemplo: 1-hexeno da n-hexanol en un 98 %.

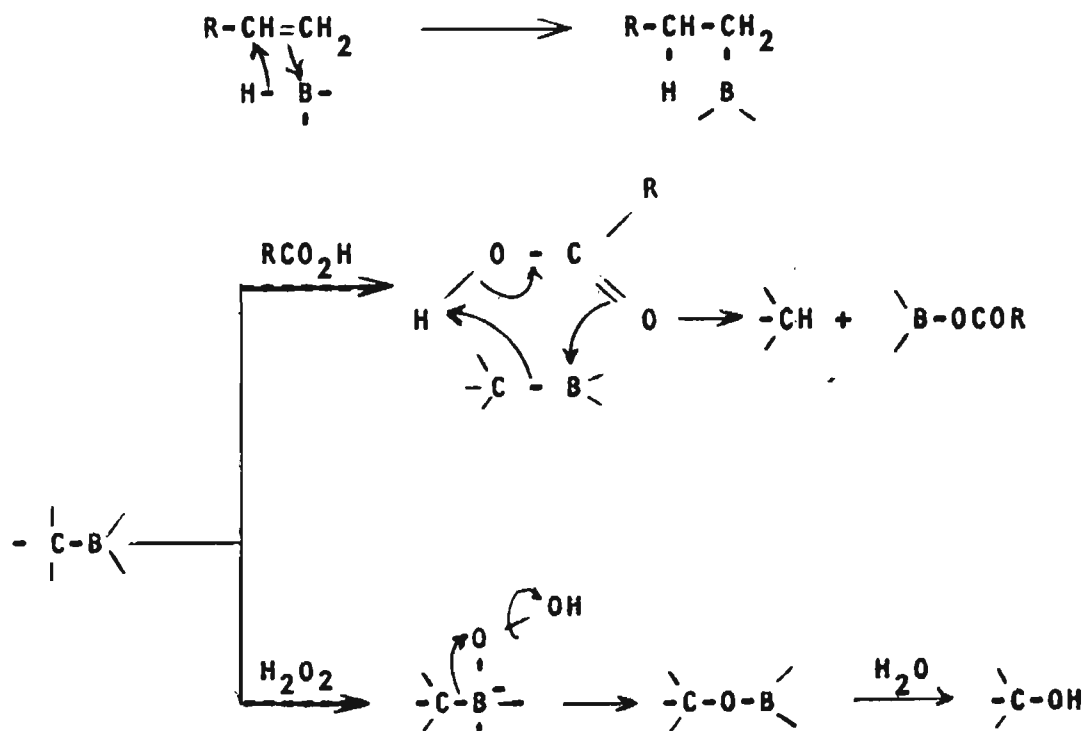


Este método es por lo tanto complementario de aquellos en los cuales, la olefina es hidratada después por ácido sulfúrico o vía epoxidación seguida por una reducción.

El resultado es en exclusivo una adición cis al doble enlace, por ejemplo:

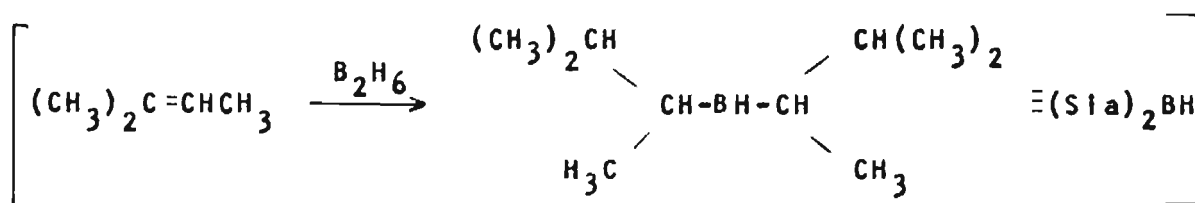
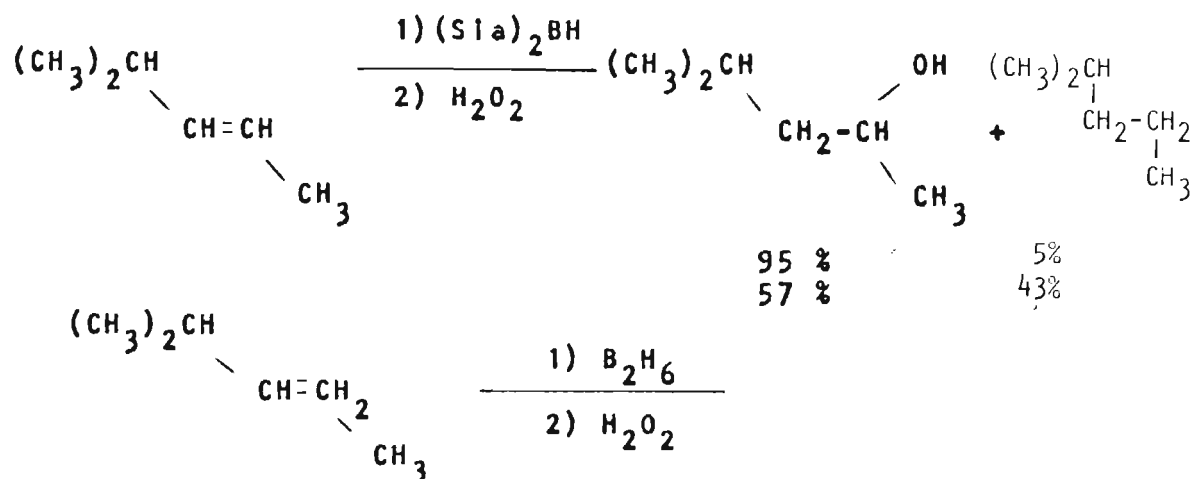


Estos hechos, y la observación de que sólo el ácido carboxílico efectúa hidrogenación, se explican por el siguiente mecanismo. Un estado de transición cíclico de 4 centros orienta a una adición cis del borano, siendo gobernada la orientación principalmente por impedimento estérico (los factores electrónicos pueden jugar -- un rol), y subsecuentemente la protonólisis y la oxidación ocurren ambas a través de un estado cíclico de transición:



Algunas olefinas impedidas solo forman dialquil boranos.

En algunas de éstas, a causa de su tamaño, comúnmente es usado el bis (2-metil-3-butil) boranos ("di isoamil - borano"), que es altamente selectivo. Ejemplos:

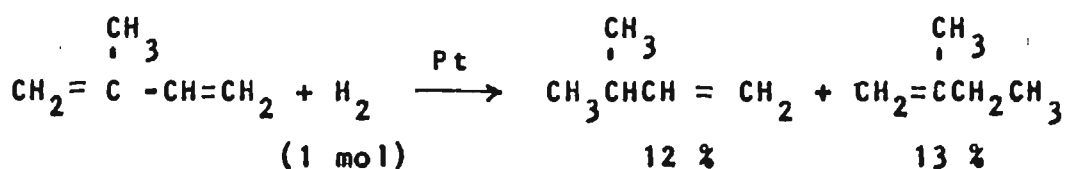


Hidrogenación de Olefinas Conjugadas

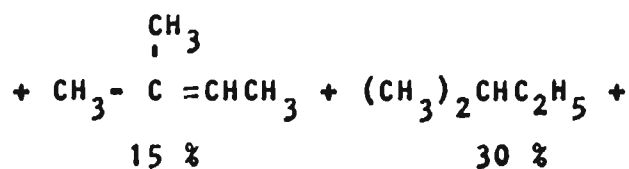
"Los dienos no conjugados reaccionan con hidrógeno como con la mayoría de los otros agentes, de tal forma que el consumo de dichos reactivos responde a las reactividades de los distintos dobles enlaces de la molécula. Anteriormente se explicó la posibilidad de redu-

cir selectivamente el doble enlace disustituido del limoneno, en presencia de un doble enlace trisustituido.

Los dienos también reaccionan con el hidrógeno de la misma forma que con otros reactivos, dando lugar a productos de adición 1, 4 junto con los de adición -1, 2.

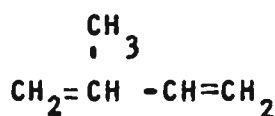


Adiciones 1,2



Adición 1,4

saturado



30 %

Remanente

Cuando se hidrogenan dienos isómeros conjugados y no conjugados que dan lugar al mismo alcano, se observa que los conjugados presentan calores de hidrogenación un tanto menores, lo cual implica que se trata de compuestos ligeramente estables⁽¹⁾ así tenemos:

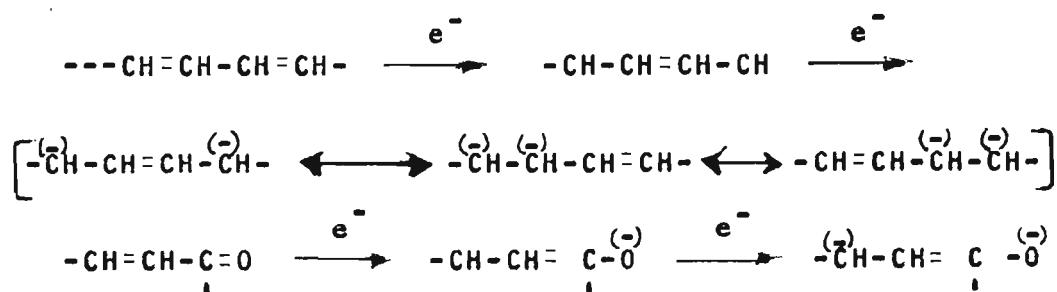
(1) Rinehart Jr., K.L., Oxidación y Reducción de Compuestos Orgánicos.



La reducción de olefinas conjugadas puede realizarse de diversas maneras, las más conocidas son:

TRANSFERENCIA ELECTRONICA

Siendo reducibles por el método catalítico se agregan los dienos conjugados y polienos, y los compuestos conteniendo enlaces olefínicos conjugados con grupos carbonilos presentes, son reducibles con agentes que transfieren electrones. La razón es que el tomar electrones por estos sistemas da aniones deslocalizados, mientras que en la adición de electrones a olefinas sencillas esto no sucede.

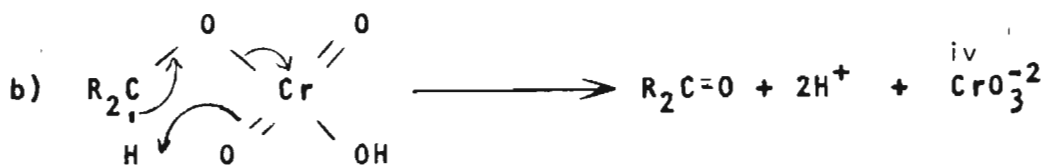
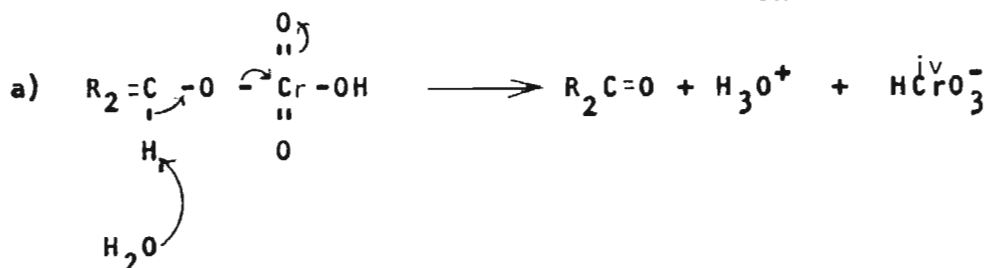
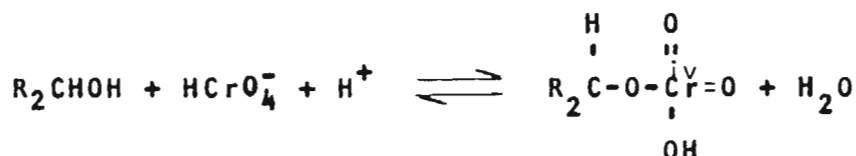


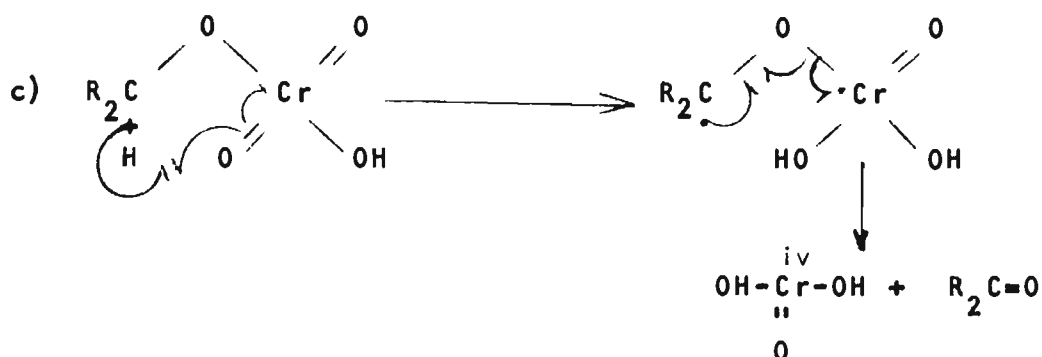
Los agentes reductores comunes en esta categoría son sodio y un alcohol, amalgama de sodio, zinc y ácido a-

se descompone de dos formas diferentes. El paso determinante de la velocidad del proceso debe ser la descomposición del éster, según indica un efecto isotópico observado en el hidrógeno unido al carbono que soporta el -OH. La captación de este protón necesita de una base, que generalmente es el agua, aunque no se puede descartar una reacción intramolecular.

MECANISMO

La descomposición del éster puede ocurrir por cualquiera de las siguientes tres vías. Puede observarse en cada una, la formación de Cr(IV).



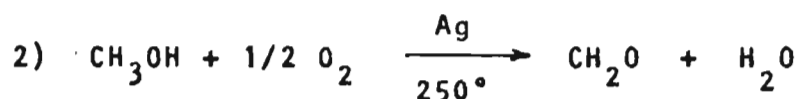
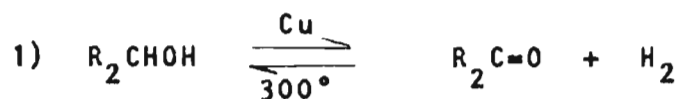


DESHIDROGENACION CATALITICA DE ALCOHOLES

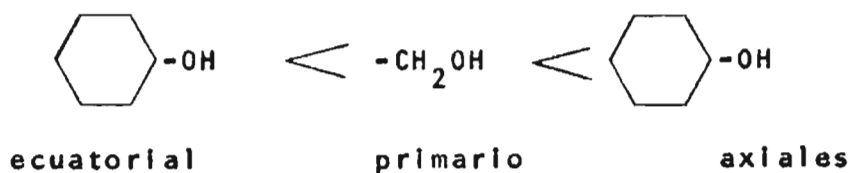
La oxidación de alcoholes primarios y secundarios supone, gráficamente, la eliminación de hidrógeno del grupo $-\text{CHOH}$. Se han desarrollado algunos procedimientos para esta eliminación utilizando catalizadores conocidos. Una de las oxidaciones catalíticas de alcoholes es la realizada con cobre a altas temperaturas; - reacción que no es ni suave ni selectiva, razón por la cual sólo se utiliza a nivel industrial. La deshidrogenación también puede desarrollarse por medio de catalizadores de plata.

Este tipo de reacciones es reversible y son interferidas por el proceso inverso según el cual el hidrógeno reduce el grupo carbonilo. Para evitar ésto, se debe extraer el hidrógeno a medida que se produce por algún método mecánico o añadiendo oxígeno para que reaccione formando agua.

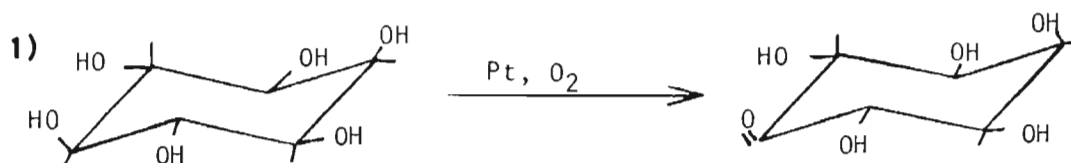
Ejemplos:

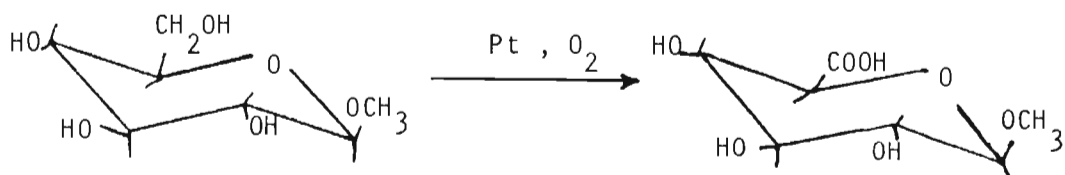


Con catalizadores de platino, la deshidrogenación se lleva a cabo en condiciones mucho más suaves debido a que es una especie mucho más activa. La eliminación de hidrógeno se consigue burbujeando una corriente de oxígeno a través de la solución incluso a temperatura ambiente. La oxidación de compuestos polihidroxilados es muy selectiva y la reactividad de grupos -OH en ciclohexanos y derivados de azúcares sigue el orden siguiente:



Ejemplos:



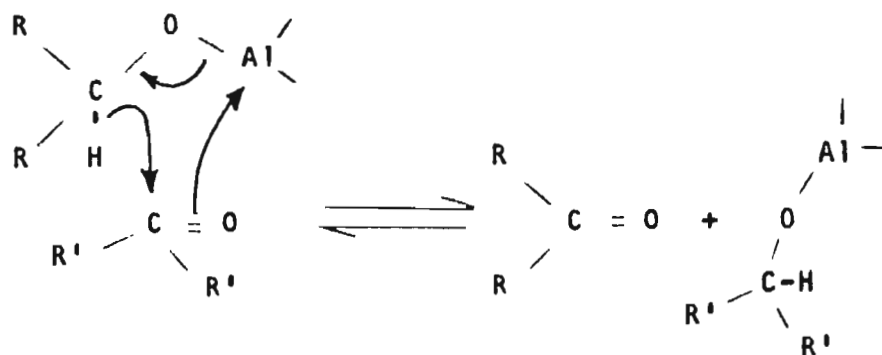


OXIDACION DE OPENAUER

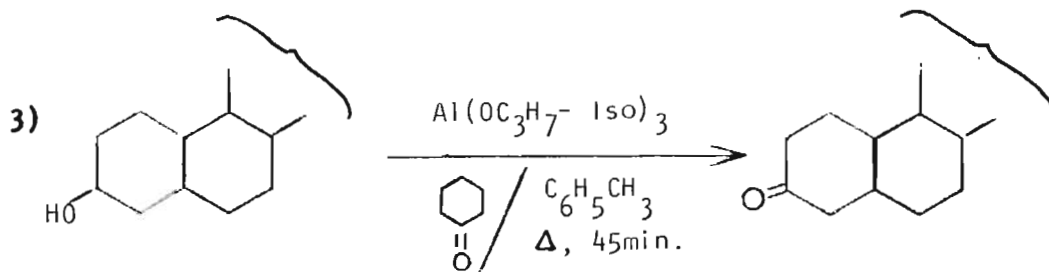
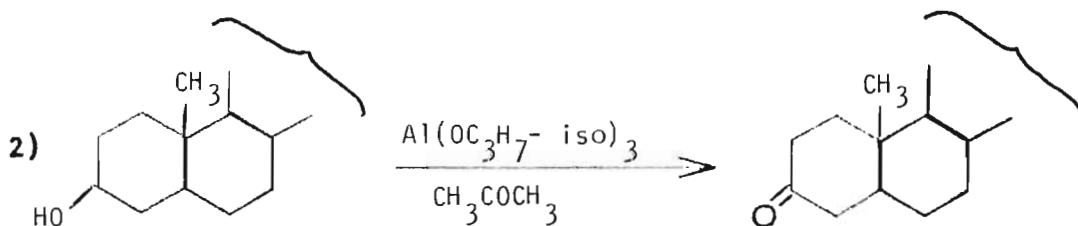
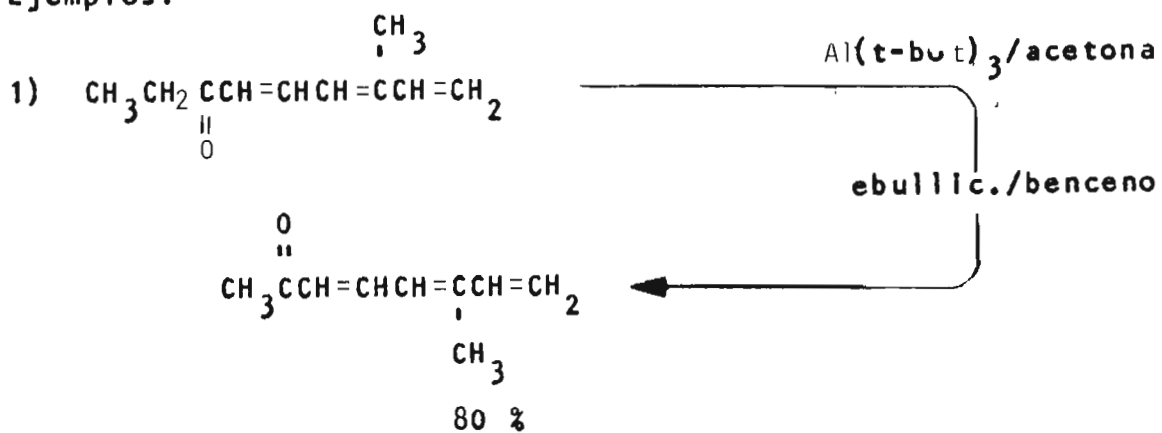
Esta es una reacción en equilibrio muy aplicada a la oxidación de alcoholes secundarios a cetonas. En ella un alcohol secundario (R_2CHOH) y una cetona (R_2^1CO) reaccionan interconvirtiéndose mutuamente en presencia de un catalizador (generalmente un alcóxido de aluminio), dando como resultado otro alcohol secundario (R_2^1CHOH) y otra cetona (R_2CO). La reacción es reversible y el proceso inverso se llama reducción de Meerwein-Ponendorf-Verley.

La reacción se puede desplazar más hacia la oxidación destilando el alcohol que se produce junto con un exceso de la cetona oxidante (que generalmente es acetona, ciclohexanona o metil etil cetona).

El mecanismo que sigue esta reacción es un mecanismo cíclico, el cual presenta un movimiento electrónico inverso al propuesto para la reducción de Meerwein.



Ejemplos:

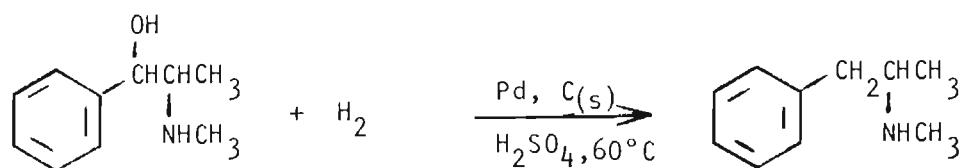


4.2 REDUCCION

Hidrogenólisis

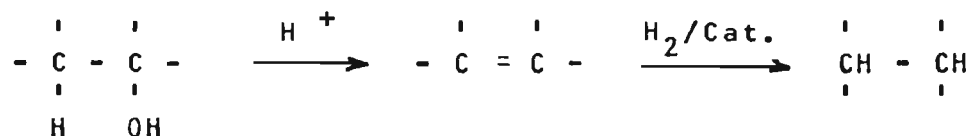
La ruptura de un enlace en presencia de hidrógeno se llama hidrogenólisis. Normalmente resulta difícil hidrogenolizar el enlace C-O de un alcohol, pero los alcoholes bencílicos y algunas veces los alílicos pueden ser hidrogenolizados, debido a que la posición bencílica es bastante susceptible a la hidrogenólisis catalítica en la que un sustituyente es reemplazado por un hidrógeno. Esta reacción se observa en los alcoholes, éteres y ésteres bencílicos. (Tabla VIII, apéndice).

Ejemplo :

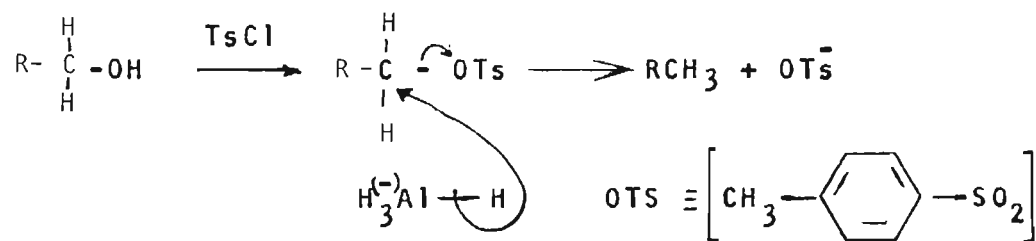


La conversión de un alcohol en un hidrocarburo suele desarrollarse en dos pasos, por cualquiera de los siguientes métodos:

- a) Deshidratando el alcohol a su alqueno correspondiente e hidrogenar éste con cualquiera de los catalizadores conocidos.



- b) Convirtiendo el alcohol en el correspondiente toluen sulfonato, haciendo reaccionar éste último con hidruro de litio y aluminio que sustituye el tosilato por un átomo de hidrógeno.

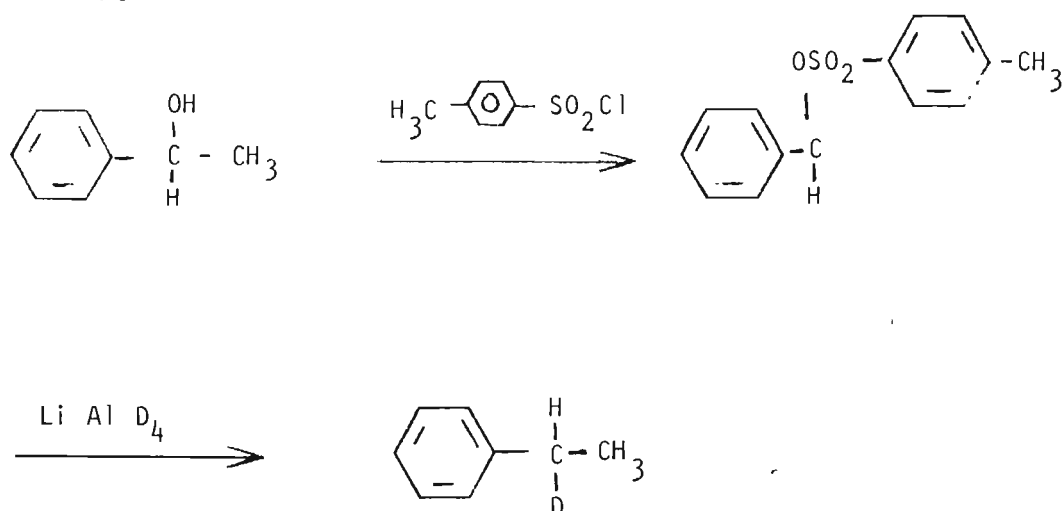


El orden de reactividad de los alcoholes para esta reacción es el siguiente:

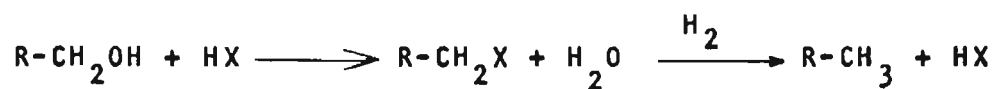


Es una reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ que transcurre con inversión de la configuración, la que ha sido demostrada utilizando un tosilato secundario mediante el desplazamiento del grupo tosilato por deuteruro de litio y

aluminio.



c) Otro método de sustituir el grupo $-\text{OH}$ por hidrógeno consiste en la transformación del alcohol en un haluro de alquilo y la posterior reducción del haluro.

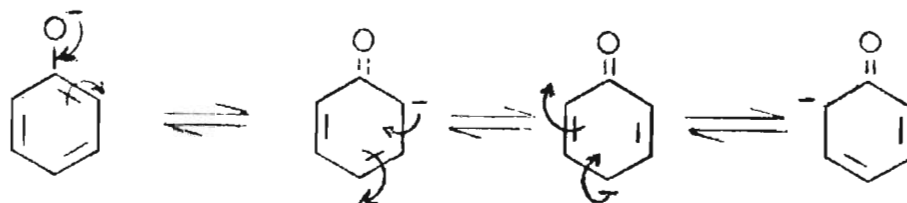


4.3 F E N O L E S

Autooxidación

Debido al efecto que el anillo aromático ejerce sobre el grupo -OH, los fenoles se comportan en forma diferente a los alcoholes frente a los agentes oxidantes.

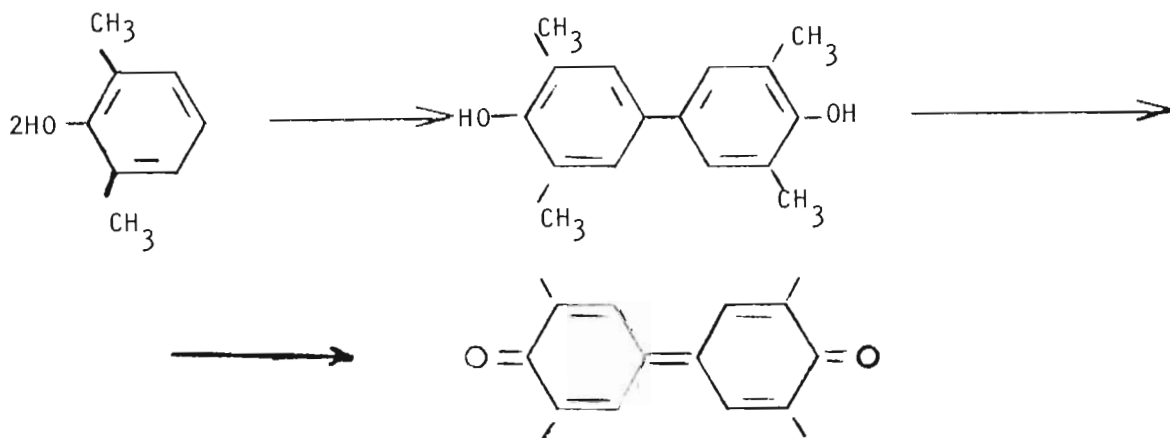
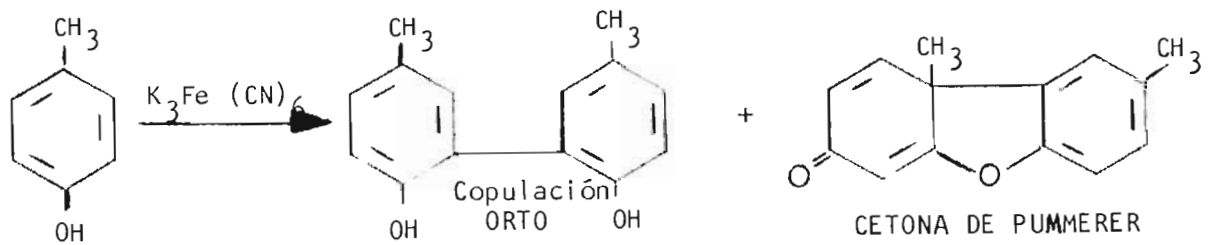
Los fenoles se oxidan con mucha más facilidad, y presentan una moderada tendencia a la autooxidación que conduce inicialmente a la formación de un radical fenolato estabilizado por resonancia.



Los iones fenoxi pueden atacar a --
 otros núcleos aromáticos originando productos de
 copulación que sufren oxidación posterior, proceso
 que es sumamente complejo incluso la del propio -
 fenol, no obstante se tiene conocimiento del ais-
 lamiento de productos de fenoles para y orto- sus-
 tituidos. Todos los productos de la oxidación

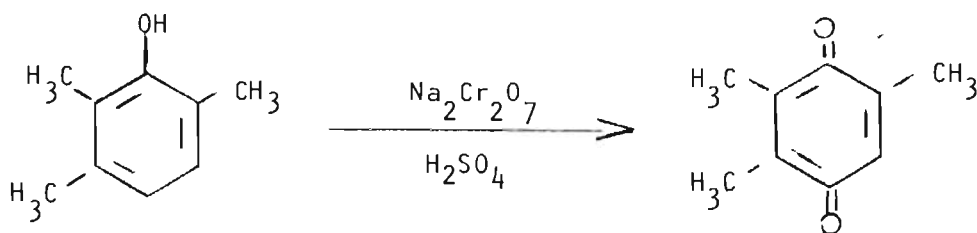
de fenoles son coloreados.

Ejemplos:

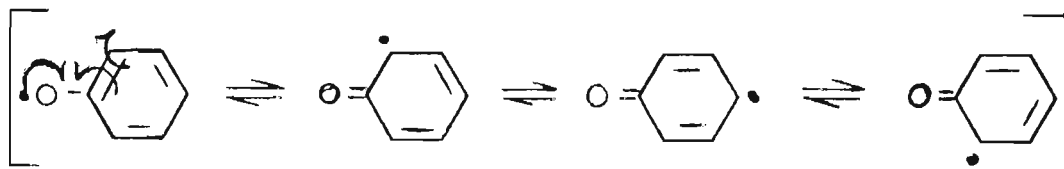
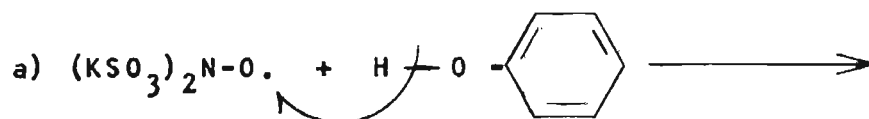


OXIDACION DE FENOLES A QUINONAS.

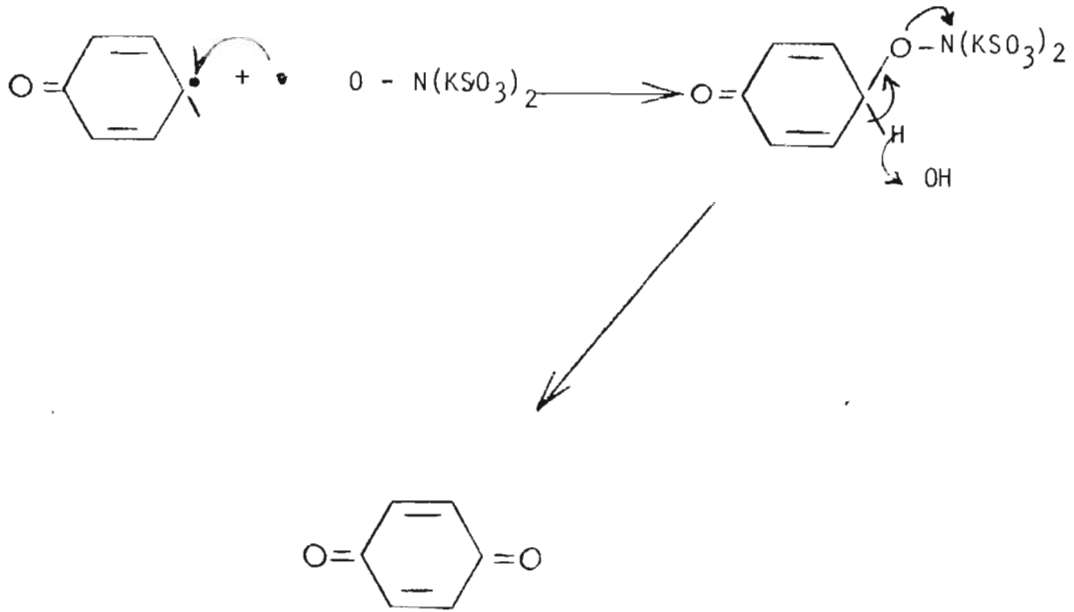
Aunque casi siempre la oxidación de fenoles conlleva a una mezcla de compuestos coloreados, es posible obtener un único producto, generalmente una quinona, con un rendimiento aceptable; por ejemplo el 2,3,6-Trimetilfenol se oxida con dicromato de sodio a 2,3,6-Trimetilbenzoquinona.



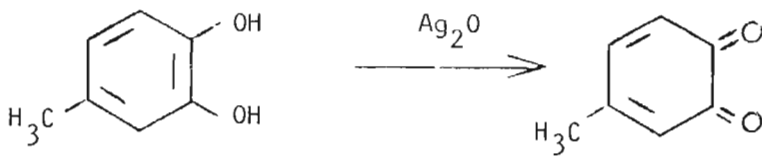
Un reactivo muy útil es la sal de Fremy $[\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2]$, en medio alcalino, la cual orienta a una oxidación con ruptura homolítica.



b)



Resulta bastante fácil oxidar los 1,2 y 1,4-Dihidroxi-bencenos, reacciones que en la actualidad son de los pocos procesos reversibles que se realizan a bajas condiciones. Ejemplo:

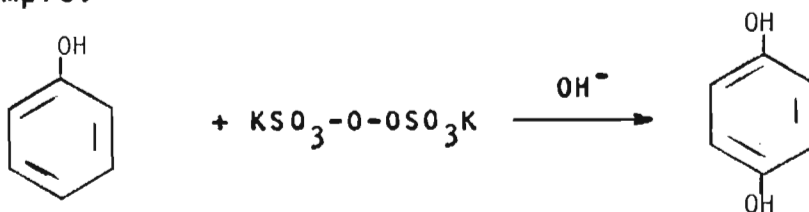


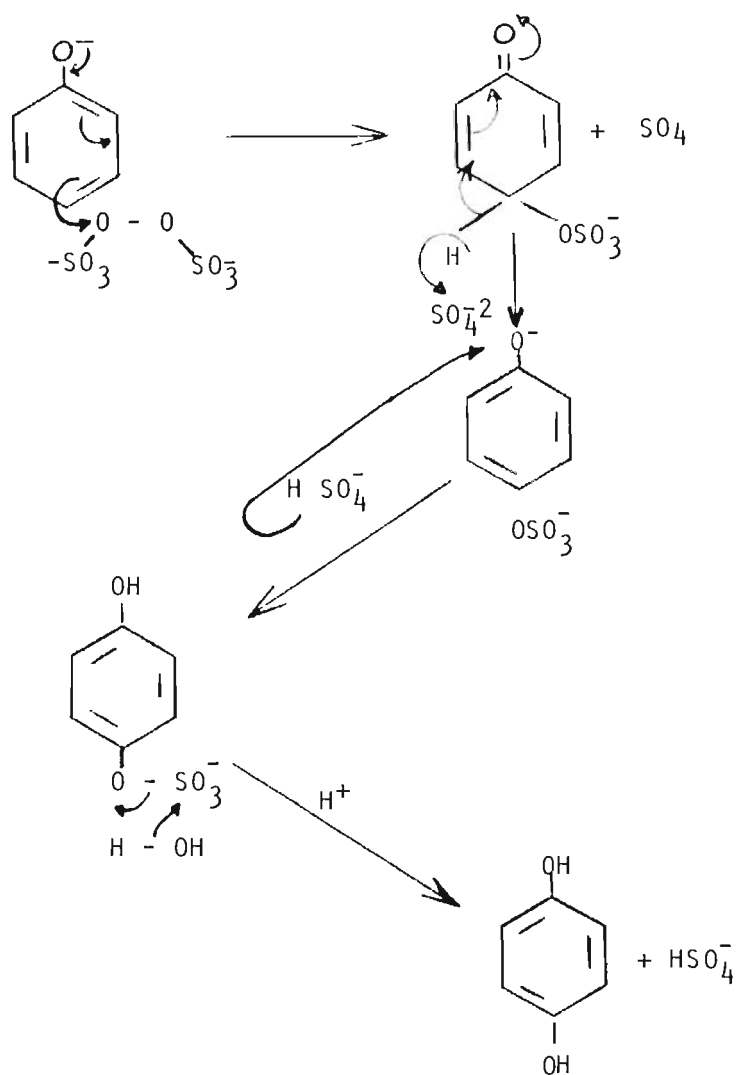
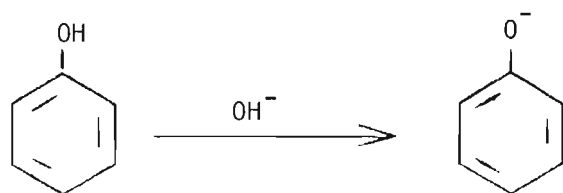
OTROS METODOS DE OXIDACION

Entre los métodos de oxidación de fenoles están la oxidación de Elbs y la oxidación con tetraacetato de plomo; ambos métodos utilizan oxidantes de naturaleza electrofílica.

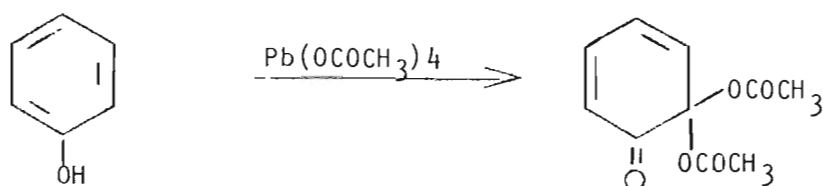
La oxidación de Elbs utiliza persulfato de potasio en medio básico y es una reacción heterolítica que origina, en primer lugar, sulfato de hidroxifenilo y potasio, que se hidroliza rápidamente en medio ácido mediante la salida del ácido fuerte HSO_4^- produciéndose la correspondiente hidroquinona.

Ejemplo:

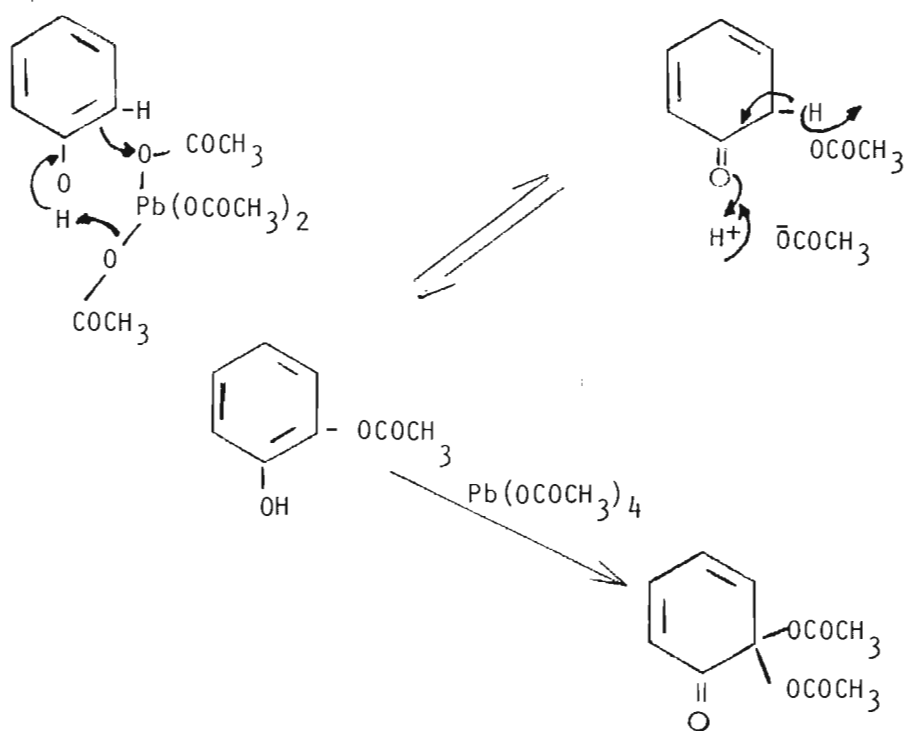


MECANISMO:

La oxidación con tetraacetato de plomo se desarrolla en ácido acético glacial en frío; y se ha encontrado que esta reacción induce y orienta la entrada de grupos acetoxi a la posición orto- del hidroxilo fenólico original dando como resultado acetatos de quinona y die nona como se puede observar en el siguiente ejemplo:



MECANISMO



CAPITULO No. 5

OXIDACION Y REDUCCION DE ALDEHIDOS Y CETONAS

5.1 OXIDACION

Los aldehídos se oxidan con suma facilidad hasta los correspondientes ácidos carboxílicos; tan sencilla es la oxidación que el oxígeno atmosférico es suficiente para desencadenar la reacción (autooxidación).

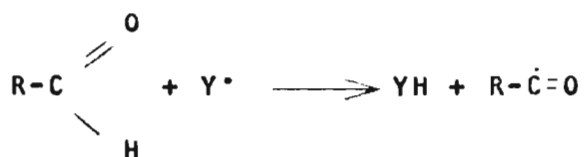
La oxidación de cetonas no es tan fácil, pero puede realizarse bajo condiciones especiales controladas que dan como resultado la obtención de ésteres o dos moles de ácidos carboxílicos, iguales o diferentes, dependiendo de las condiciones de reacción y de la estructura de la cetona.

OXIDACION DE ALDEHIDOS

AUTOOXIDACION. Se lleva a cabo por medio del oxígeno del aire; es la causa de contaminación de aldehídos almacenados por algún tiempo debido a que éstos lo absorben rápidamente para formar ácidos peroxicarboxílicos que reaccionan con otra molécula de aldehído para formar dos moles de ácido. La

reacción se inicia por medio de radicales casuales y el mecanismo probable es el siguiente:

Etapa de Inicialización:

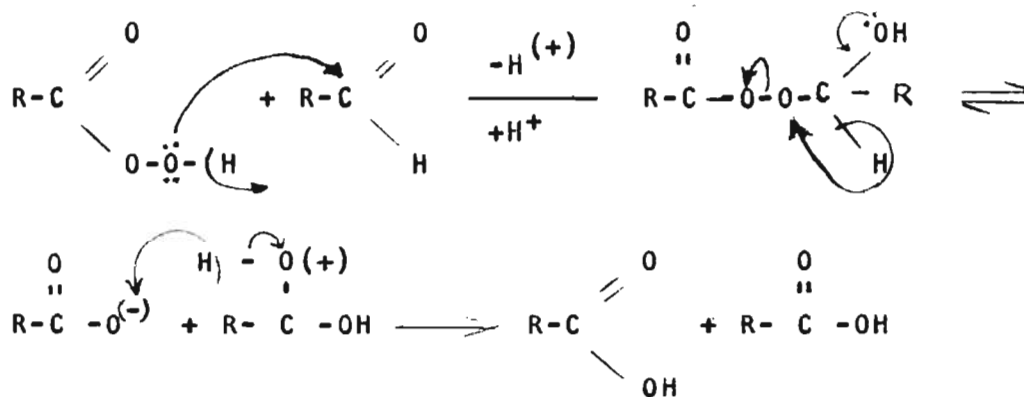


Etapa de Propagación:

Primera Etapa: Oxidación Inicial

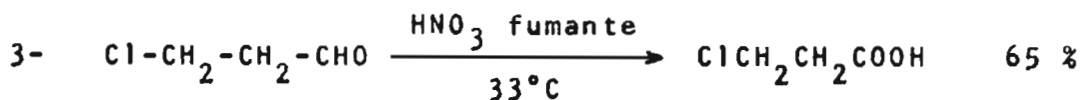
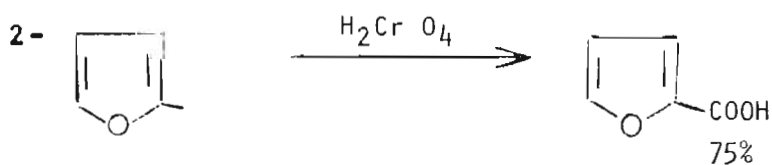
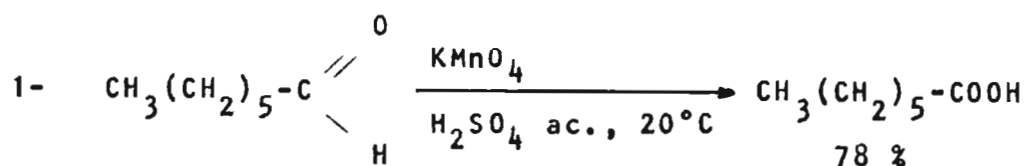


Segunda Etapa:



La etapa de oxidación del aldehído por medio del perácido es una reacción que se conoce con el nombre de Oxidación de Baeyer-Villiger; reacción a la que nos referiremos más adelante.

Empleo de Agentes Oxidantes. La oxidación de aldehídos también se desarrolla satisfactoriamente por medio de agentes oxidantes tales como Ag_2O , H_2O_2 , CH_3COOOH , KMnO_4 , CrO_3 y otros. Algunos ejemplos son los siguientes:



Como se puede observar, la oxidación de un aldehído es tan fácil que se puede realizar en condiciones suaves. Además, el grupo aldehídico se puede oxidar selectivamente en presencia de otros grupos oxidables.

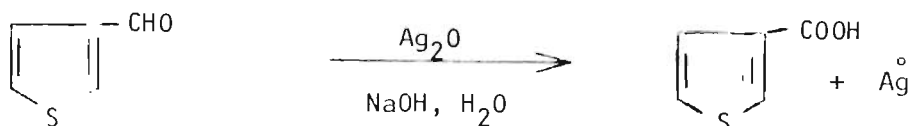
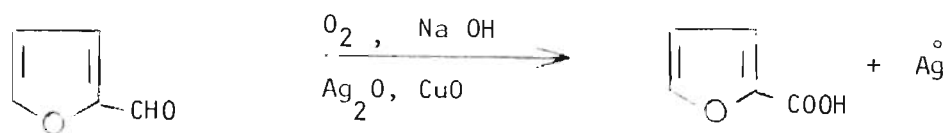
Existe cierto grupo de iones metálicos que se reducen por reacción con los aldehídos a estados más bajos

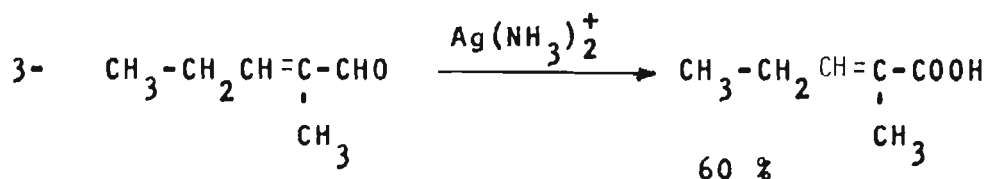
de oxidación. En estas reacciones se pueden observar los productos resultantes de la reducción de los iones metálicos, pero los productos orgánicos obtenidos raramente son aislados. Una de las pruebas características es la reacción de Tollens, en la que un ión plata se reduce a plata metálica identificable por un precipitado negro o por un espejo.



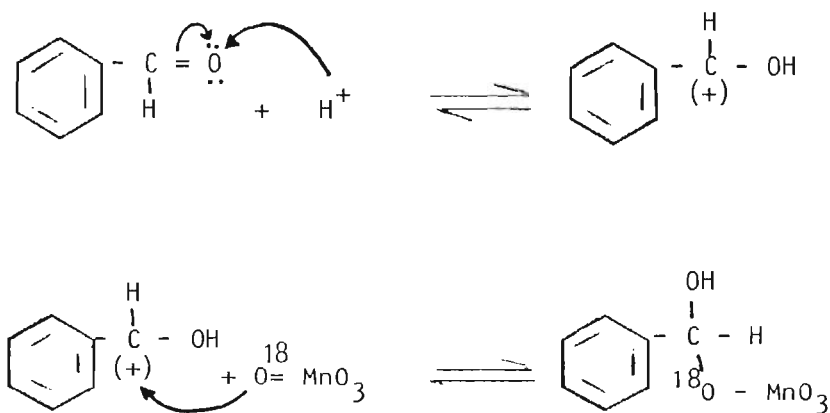
La reacción de Tollens también es útil para la preparación de ácidos carboxílicos a partir de aldehídos - que tienen otros grupos susceptibles a oxidarse con facilidad tales como dobles enlaces C-C.

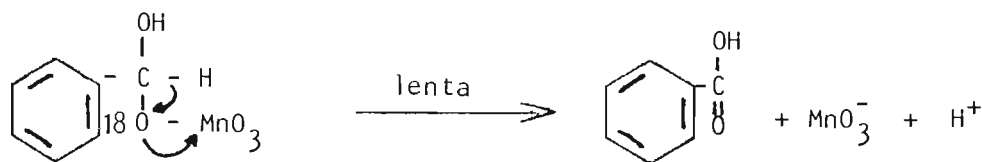
Ejemplos:





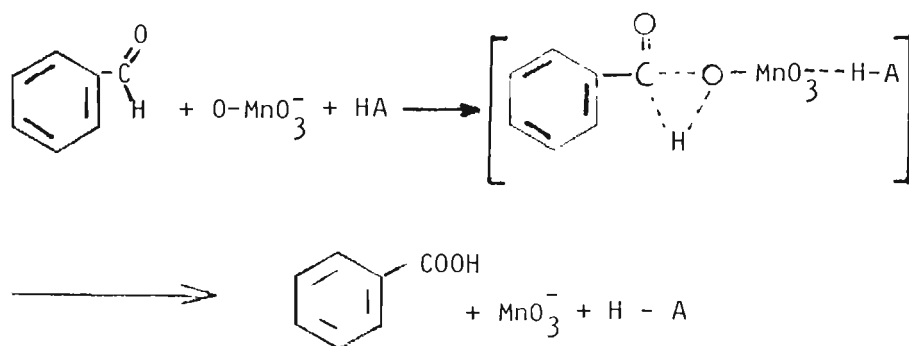
Oxidación con Permanganato de Potasio. Los aldehídos pueden oxidarse en solventes ionizantes por todos los reactivos heterolíticos que atacan a los alcoholes; las oxidaciones con ácido crómico y con permanganato implican eliminaciones concentradas. Wiberg y Stewart demostraron, en 1956, que la oxidación del benzaldehído con permanganato era una reacción catalizada por ácidos en la que el anión permanganato se añade, por el oxígeno, al carbono portador de la carga del ión carbonio, $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$, y el enlace C-H del aldehído se rompe en el siguiente paso:





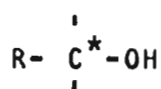
Los benzaldehídos sustituidos con grupos atractores de electrones, por ejemplo el Nitrobenzaldehído, se oxidan más lentamente que el benzaldehído. Esto se debe a que el sustituyente reduce la velocidad de adición del protón al grupo C=O y disminuye la constante de equilibrio del paso rápido de la reacción; estos grupos reducen la velocidad de oxidación.

En relación al mecanismo planteado anteriormente no debe dejar de considerarse la formación de una estructura cíclica entre el aldehído y el ión permanganato:

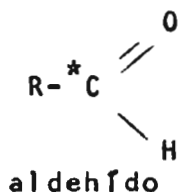


A = Anión del ácido.

Carbonos saturados, como en los alcoholes, son atacados por el ión permanganato con dificultad, pues tiene que enlazarse a un átomo de carbono tetracoordinado y no a uno tricoordinado como el de los aldehídos.

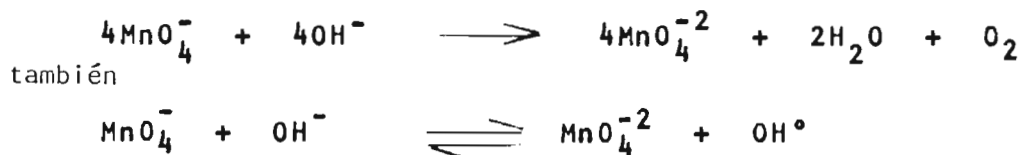


alcohol

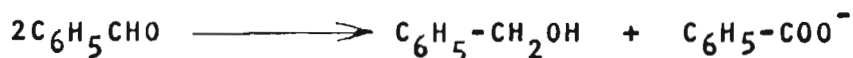


aldehído

El mecanismo para la oxidación catalizada por ácidos de los aldehídos, no se puede aplicar a la oxidación con permanganato alcalino en las condiciones en que el ion manganato representa el grado de valencia estable del manganeso.



Las bases solo aceleran ligeramente la velocidad de oxidación del benzaldehído y es posible que esta reacción sea de tipo homolítico; además, en estas condiciones los aldehídos alifáticos se pueden aldolizar y los aromáticos, sufrir la reacción de Cannizzaro si no poseen hidrógenos alfa (α).

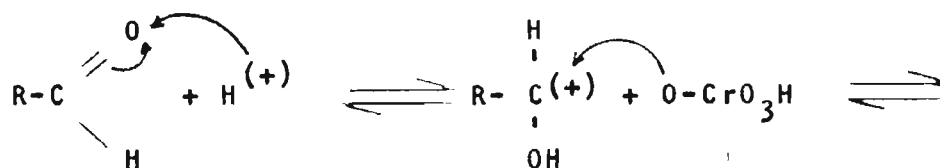


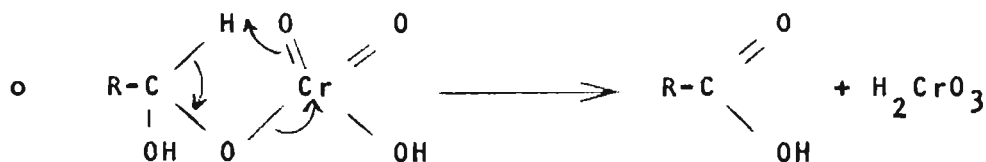
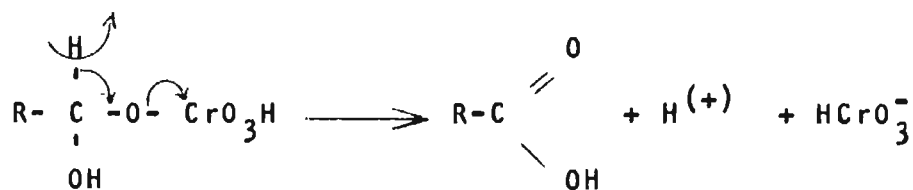
Pero con todo y esas limitaciones, el permanganato, tan to en solución ácida, neutra o básica oxida rápidamente los aldehídos alifáticos. (Tabla XIV, apéndice).

Acido Crómico. La oxidación de aldehídos alifáticos con ácido crómico procede con gran rendimiento. Por ejemplo, el ácido heptanóico se obtiene en un 70 % del correspondiente aldehído; y el furfural se convierte en ácido furfuroico en un 75 %. La cinética de la reacción se ha encontrado que es de primer orden con respecto al ácido crómico tanto en medio ácido como acuoso - (CH_3COOH , H_2O).

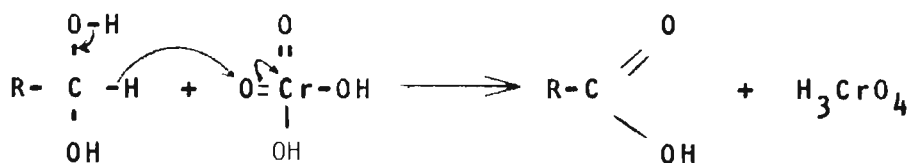
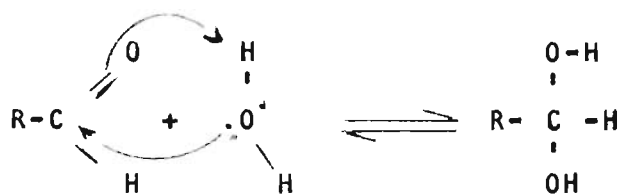
Los aldehídos aromáticos también han sido estudiados y, para el benzaldehído por ejemplo, se ha encontrado que es más lenta que con el permanganato, pero cinéticamente igual tanto en ácido acético como en agua; además, los grupos electroatrayentes reducen la velocidad de oxidación. El mecanismo de la reacción puede presentarse de dos formas dependiendo del solvente.

a) En medio ácido:

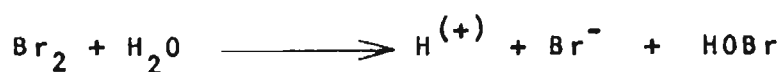


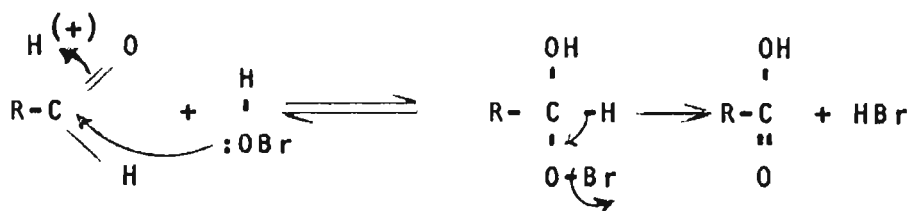


b) En medio Acuoso.

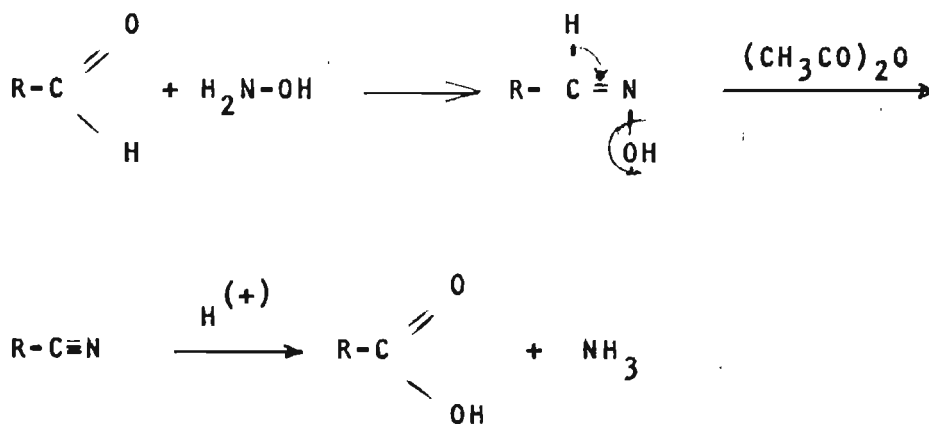


Las oxidaciones de aldehídos con agua de bromo o con hipobromito, pueden representarse similarmente, pero en la práctica estas reacciones no son recomendables para aldehídos alifáticos, ya que en soluciones ácidas puede ocurrir una adición competitiva de bromo mediante una enolización.





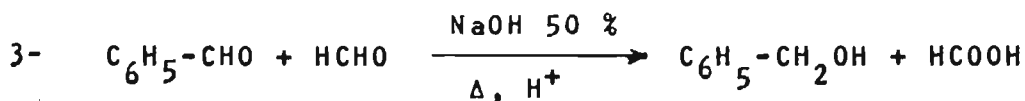
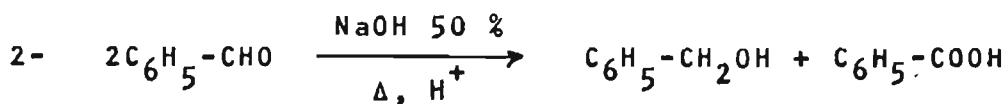
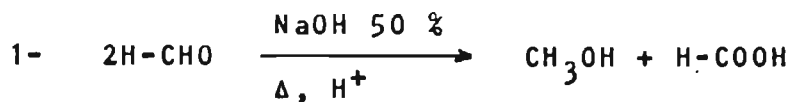
Otro ejemplo de eliminación oxidativa de aldehídos lo constituye la oxidación de una aldoxima por anhídrido acético, que generalmente es el camino más adecuado para la oxidación selectiva de una molécula que contenga otros grupos oxidables.



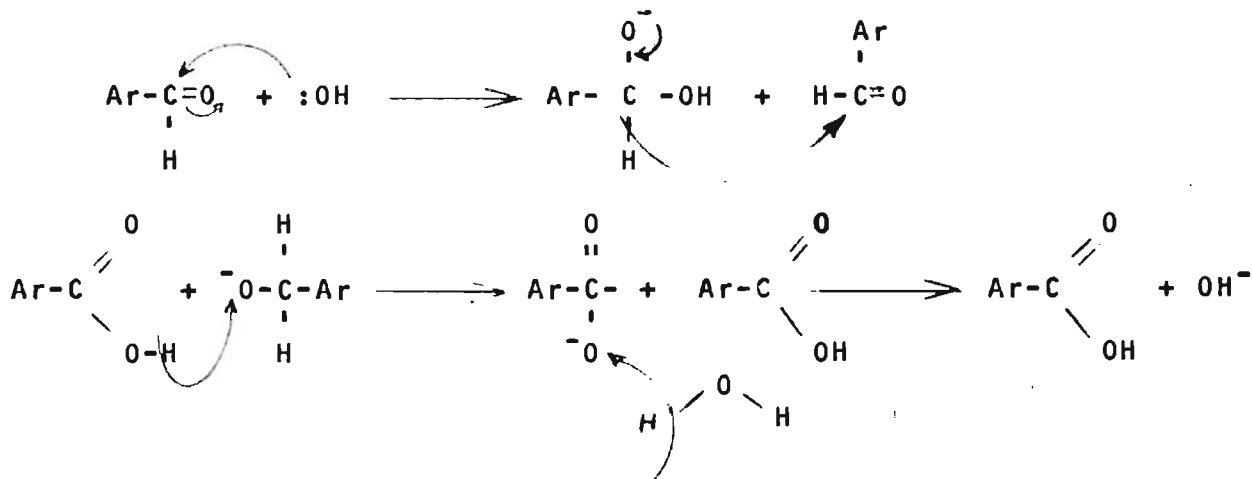
Reacción de Cannizzaro. A diferencia de las reacciones anteriores que implican la oxidación por pérdida de un protón, la reacción de Cannizzaro puede citarse como un ejemplo de oxidación por transferencia de un ión hidruro. Esta reacción la desarrollan los aldehídos sin hidrógenos en el carbono alfa (α), sufrien

do una reacción autoredox en álcalis concentrados calientes.

Ejemplos:



El mecanismo de la reacción ha sido demostrado usando aldehído deuterado y se presenta a continuación:

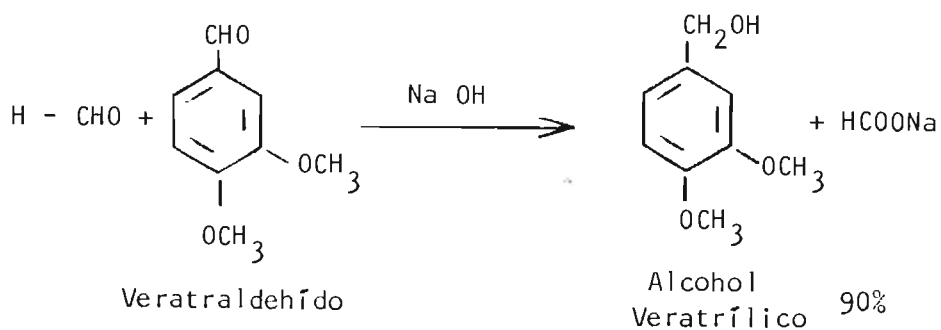


La reacción ocurre entre dos moléculas de aldehído, una de las cuales actúa como donadora del ión hidruro -

oxidándose a ácido carboxílico (R-COOH) y la aceptora se reduce a alcohol. Las reacciones en las cuales un reactivo orgánico se oxida mientras que otro se reduce en igual cantidad se denominan reacciones de desproporción.

La reacción cruzada de Cannizzaro, en la que se utiliza formaldehído en exceso como agente reductor, es de gran valor en síntesis orgánicas.

Ejemplo:



OXIDACION DE CETONAS

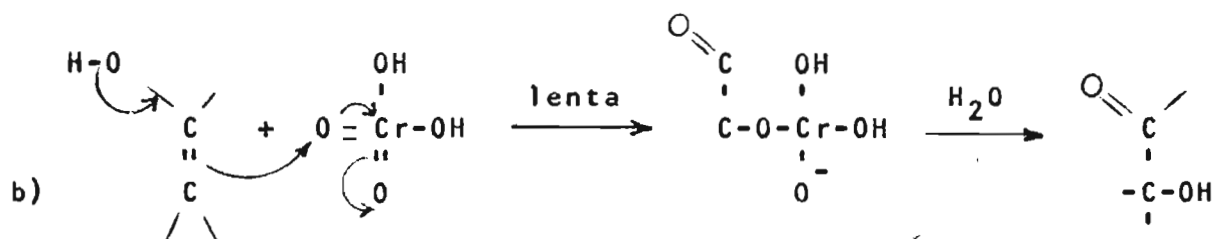
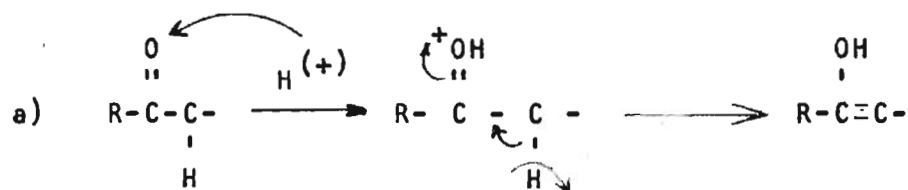
Como ya se planteó al inicio de este capítulo, las cetonas se oxidan con menos facilidad que los aldehídos o las olefinas; pero pueden oxidarse utilizando reactivos específicos que no atacan a los hidrocarburos saturados o a los alcoholes.

En términos generales las cetonas pueden ser oxi-

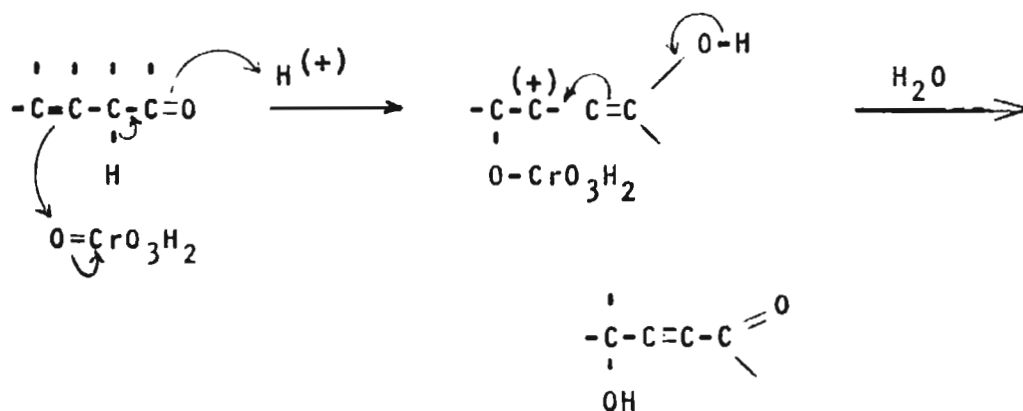
dadas en su enlace C-CO por tres vías: ácido nítrico o permanganato de potasio alcalino, con halógenos alcalinos y por perácidos. El ácido crómico oxida las cetonas generalmente con rompimiento de un enlace C-C dando como resultado la formación de dos moles de ácidos carboxílicos. Así por ejemplo, la dietilcetona proporciona ácido acético y ácido propiónico; y la ciclohexanona, el ácido adípico. En condiciones controladas y especiales, y con el mismo reactivo, las cetonas se oxidan dando como productos ésteres.

ACIDO CROMICO. El ácido crómico, que ataca lentamente a los alquenos en solución ácida fuerte, también oxida las cetonas en condiciones parecidas, pero tiene lugar más lentamente que la enolización. Con la ciclohexanona, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de la cetona y al ión cromato $(\text{HCrO}_4)^-$.

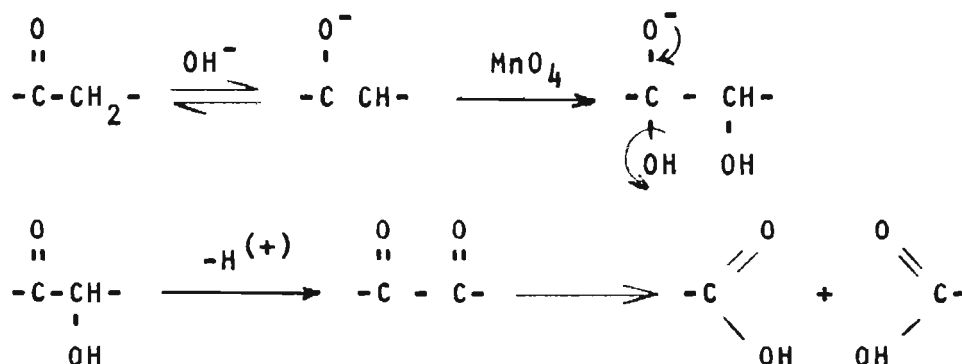
El mecanismo implica dos pasos, de los cuales la etapa determinante puede presentarse como una adición a un enol concertada que resulta en la formación de un éster de cromo hipotético de una alfa-hidroxicetona que podría hidrolizarse rápidamente.



Este mecanismo concertado puede aplicarse a las cetonas beta-gamma insaturadas que ocurren con desplazamiento del doble enlace.

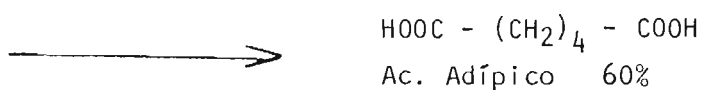
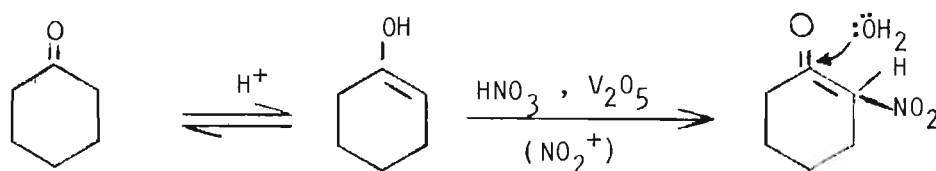


PERMANGANATO DE POTASIO O ACIDO NITRICO. Estas condiciones vigorosas dan ácidos carboxílicos a través de un enol en solución ácida o de un enolato en solución básica.

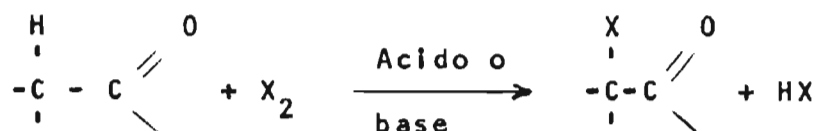


El ataque ocurre en ambos grupos carbonilos de tal manera que a menos que la cetona sea cíclica se obtiene una mezcla de productos. Con cetonas cíclicas se obtienen ácidos dicarboxílicos, pero estas oxidaciones siempre implican rompimiento del enlace C-C.

Un ejemplo de la oxidación con ácido nítrico lo constituye la preparación industrial del ácido adípico por oxidación de la ciclohexanona.



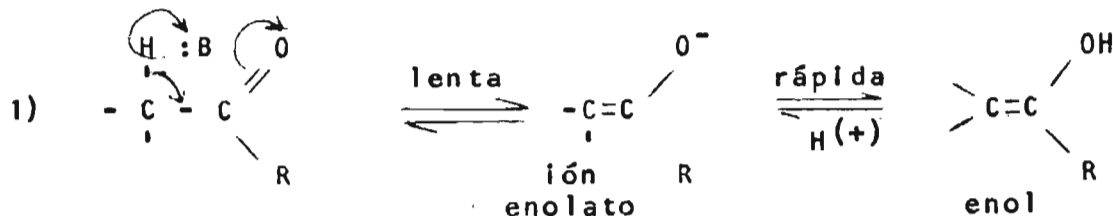
HALOGENACION. La halogenación de cetonas constituye un método de oxidación de las mismas. La reacción la desarrollan los hidrógenos alfa que reaccionan con halógenos por sustitución, reacción que se acelera con ácido o con base y es exclusiva del carbono alfa.

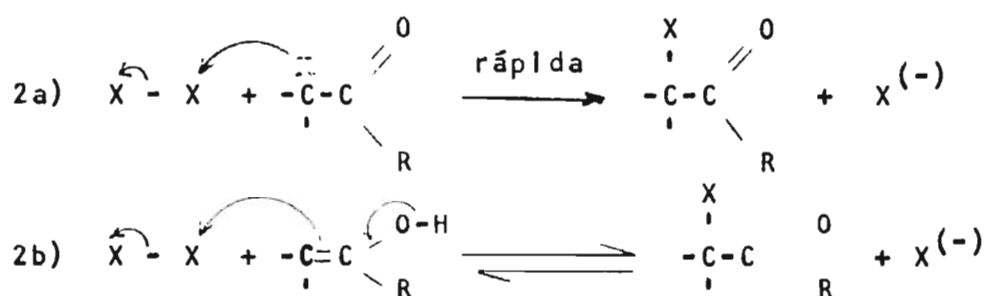


Las causas de este comportamiento son las siguientes:

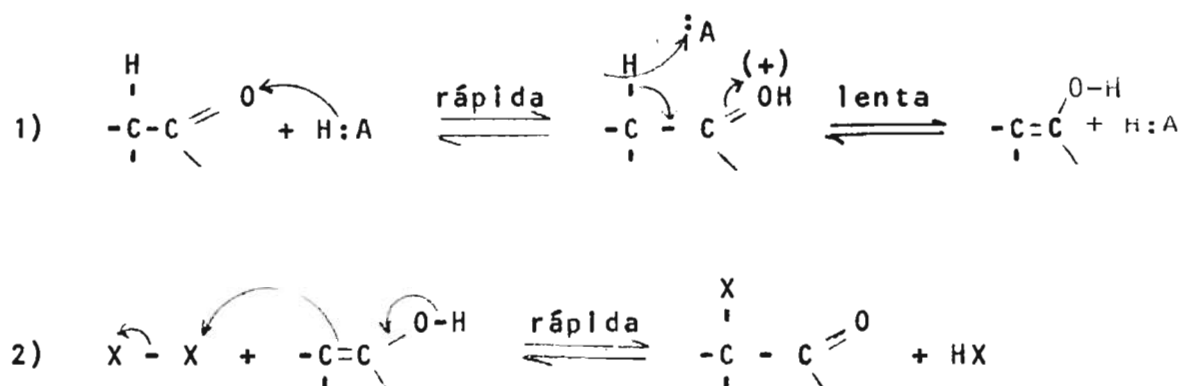
- La acidez que existe en los hidrógenos alfa de las cetonas. (Por la electronegatividad del oxígeno que se encuentra cercano a ésta).
- La tendencia de estas a formar enoles.

CATALISIS BASICA. Esta se lleva a cabo en dos etapas; una de las cuales considera la formación del ión enolato (lenta) y el enol, y la otra, el ataque al halógeno por el ión enolato o por el enol según el siguiente mecanismo:



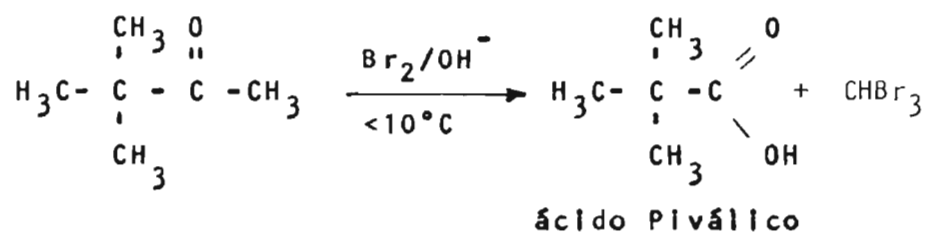


CATALISIS ACIDA. Esta se inicia con el ataque del ión hidrógeno al oxígeno del grupo carbonilo y la correspondiente salida del hidrógeno alfa en forma rápida con la subsecuente enolización que se desarrolla lentamente. Luego el enol ataca al halógeno según el siguiente mecanismo.



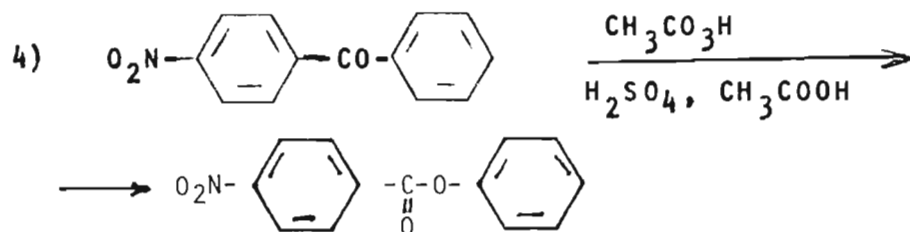
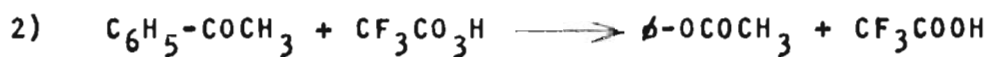
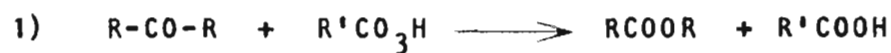
Las metilcetonas son oxidadas por cloro, bromo o yodo en solución alcalina originando ácidos y el correspondiente haloformo. También es una halogenación

Esta reacción también se puede aplicar a cetonas alifáticas.

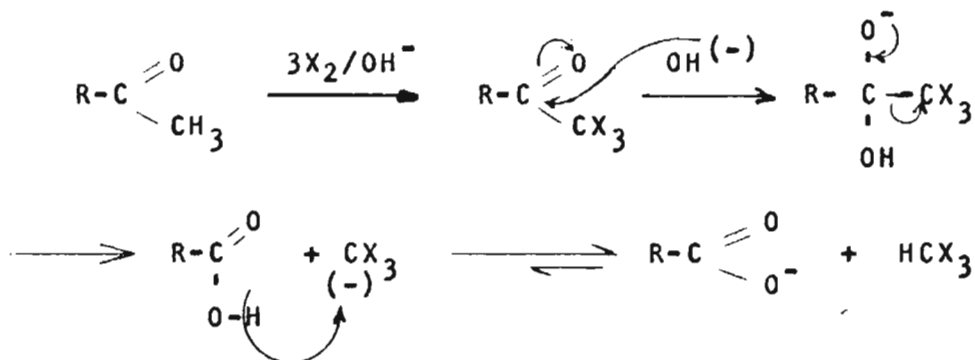


REACCION DE BAEYER-VILLIGER. En la oxidación de Bayer-Villiger, una cetona se convierte en éster por reacción con un perácido (RCOOOH). Esta reacción ha sido muy estudiada y se han obtenido evidencias de que la etapa determinante en el mecanismo es una disociación heterolítica del enlace O-O en el aducto formado por el perácido y el compuesto carbonilo.

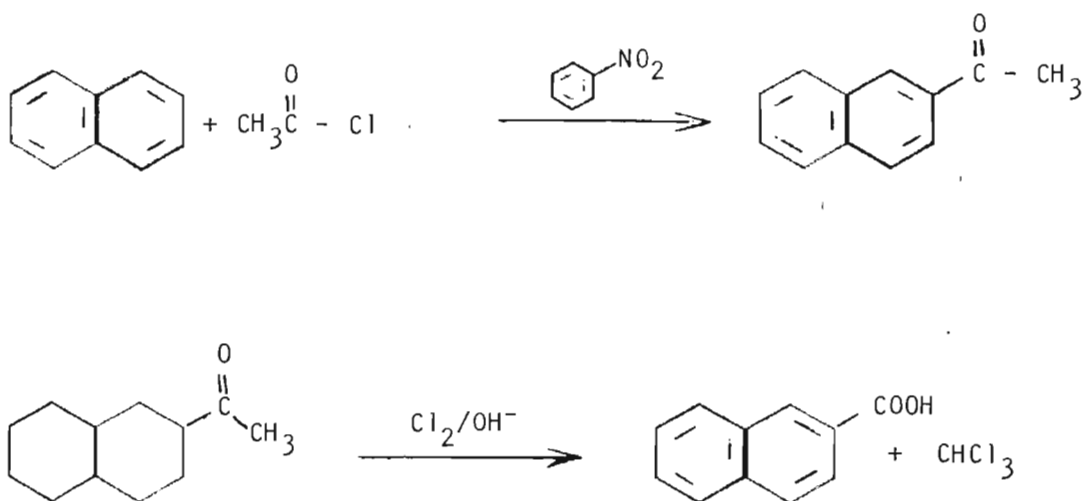
Ejemplos:

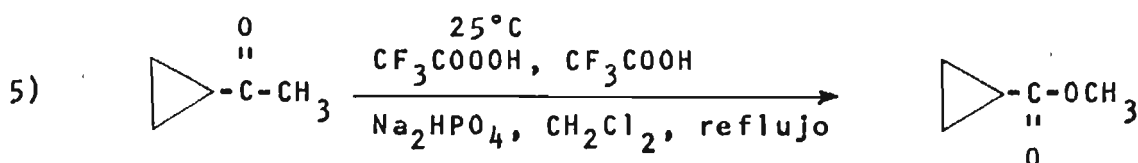


catalizada por bases seguidas de la eliminación de la base conjugada del haloformo.



Una de las aplicaciones de esta reacción es la síntesis de ácidos carboxílicos aromáticos a partir de la correspondiente metilcetona. Por ejemplo; tratando el beta-acetilnaftaleno con cloro en una solución de hidróxido de sodio, nos produce el ácido beta-Naftolico según las reacciones siguientes:



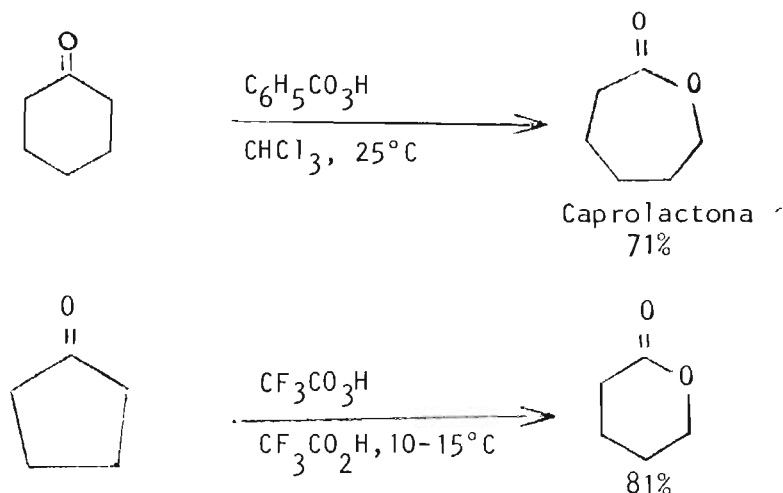


Entre los perácidos utilizados para la catálisis figuran ácido peroxitri fluoracético, ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido trifluoracético y otros. Uno de los más utilizados es el ácido peroxitri fluoracético por la velocidad con que ocurre la reacción. Sin embargo, el uso de este perácido es complicado ya que ocurre trans-esterificación entre el éster inicial y el ácido trifluoracético.

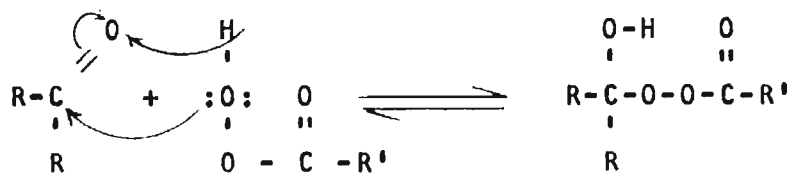
Sin embargo esto no ocurre si el éster, a medida que se produce, se hidroliza previendo su separación de los productos. Un buffer tal como el fosfato ácido de sodio se debe añadir en el seno de la reacción de tal manera que si la separación del éster se demora; el buffer reacciona con el ácido trifluoracético formando una sal y de esa manera se reduce la transesterificación

La oxidación de cetonas con perácidos se utiliza como una vía de preparación de lactonas. En esta reacción las cetonas cíclicas sufren expansión del anillo.

Ejemplos:

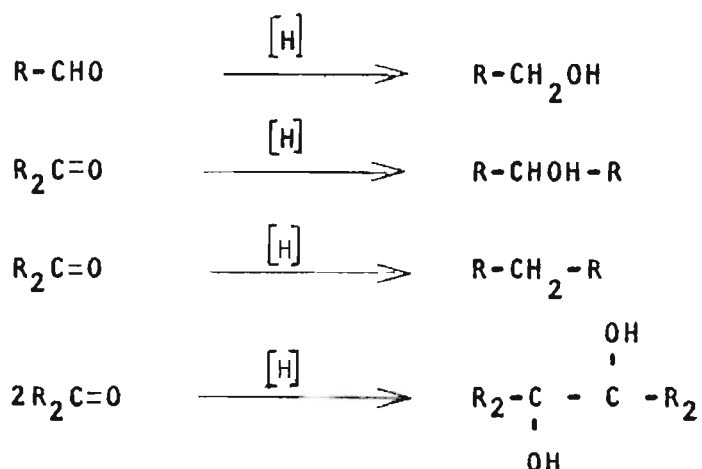


La reacción de Baeyer-Villiger es catalizada por ácidos, y la velocidad de reacción se incrementa por grupos donadores de electrones en la cetona o por grupos repulsivos en el perácido. El mecanismo se plantea de la manera siguiente:



5.2 REDUCCION

El grupo carbonilo puede ser reducido al respectivo alcohol o hasta un hidrocarburo, dependiendo de las condiciones de operación del compuesto que se reduce.



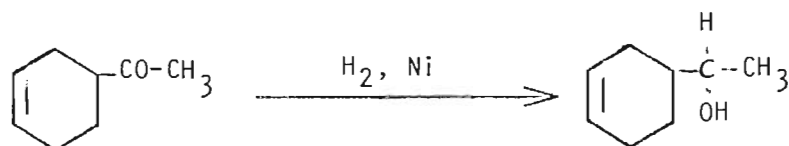
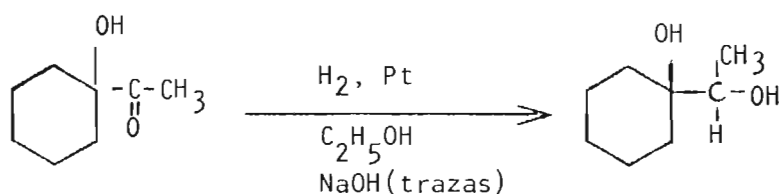
Se tiene la posibilidad de emplear una variedad de agentes reductores y métodos especiales para desarrollar este tipo de reacciones, de las cuales se tratarán algunas, dando atención especial al producto orgánico resultante.

Hidrogenación Catalítica. Los aldehídos y cetonas pueden reducirse a los respectivos alcoholes tanto por hidrogenación catalítica como por medios químicos. La hidrogenación catalítica provee algunas

ventajas tales como la sencillez de su aplicación y el rendimiento satisfactorio del producto; pero también presenta algunos problemas como el costo de los catalizadores y la posible reacción con otros grupos funcionales reducibles presentes en la molécula como:

$-C=C$, $-C\equiv C-$, $-\text{NO}_2$, $-C\equiv N$.

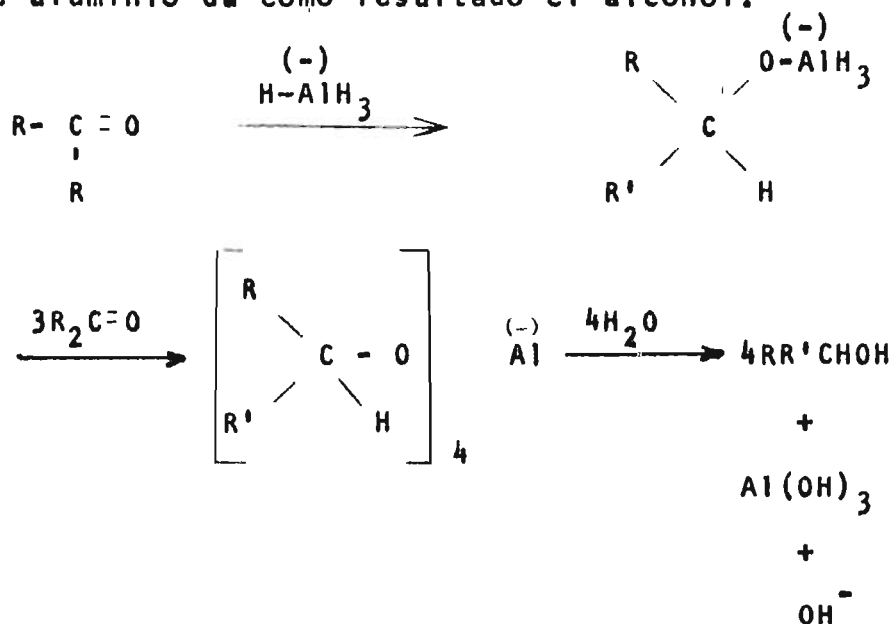
El mecanismo de la hidrogenación catalítica ya se abordó en el capítulo 2, sección 2-4, y algunos ejemplos de reacciones son las siguientes:



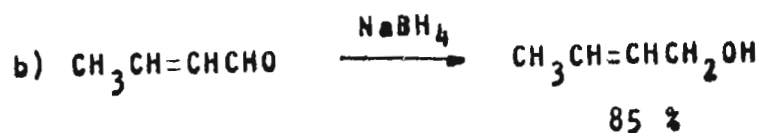
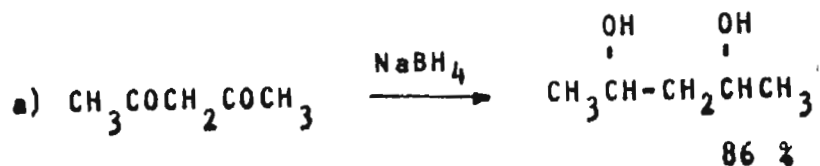
Reducción por Transferencia del Ión Hidruro. El grupo carbonilo puede reducirse mediante el uso de reactivos que permitan la transferencia de un ión hidruro, siendo los más utilizados: el hidruro de litio y aluminio, el borohidruro de sodio y el borohidruro de li-

tio; los cuales difieren en su poder reductor de tal manera que el primero reduce también ácidos, cloruros de ácidos, ésteres, iminas y nitrocompuestos; mientras que el borohidruro de sodio sólo reduce grupos carbonilos, iminas y cloruros de ácido. Ninguno de ellos reduce enlaces olefínicos, acetilénicos o enlaces azo; aunque puede reducir compuestos acetilénicos, alfa-hidroxisustituídos y compuestos azo en presencia de ácidos de Lewis. (Tabla VII y XV, apéndice).

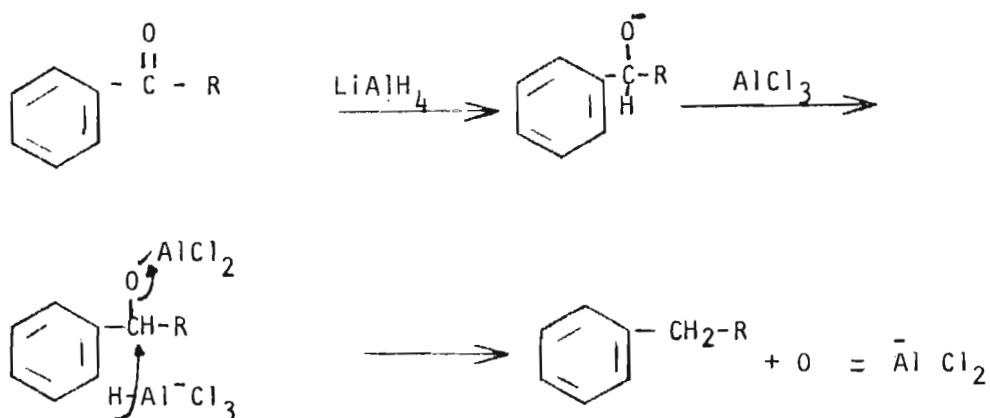
En el caso específico del hidruro de litio y aluminio, cada uno de sus cuatro hidrógenos está disponible para transferirse al grupo carbonilo como H^- , la reducción ocurre por la transferencia de los cuatro hidruros a grupos $C=O$ diferentes; finalmente, la hidrólisis del alcóxido de aluminio da como resultado el alcohol.



Ejemplos:

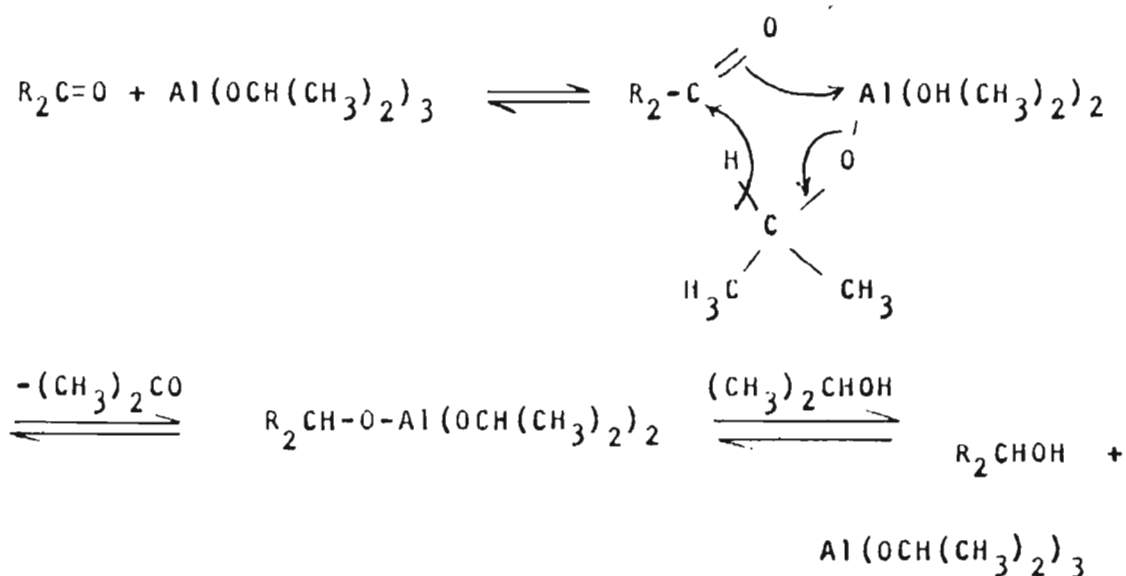


Las cetonas aromáticas son reducidas hasta obtener el grupo metileno, por hidruro de litio y aluminio en presencia de tricloruro de aluminio. La reacción ocurre por reducción del alcohol seguida de hidrogenólisis del sistema bencílico ayudada por el ácido de Lewis.



Ejemplos de reacción por transferencia del ión hidruro la constituyen: la reacción de Cannizzaro, que

yá se abordó anteriormente, y la reacción de Meerwein-Pondorf Verley, que es inversa a la reacción de Oppenauer. En ella se establece un equilibrio entre el grupo carbonilo, que va a reducirse, y al isopropanol en presencia de isopropóxido de aluminio; y, ya que la acetona es el constituyente con más bajo punto de ebullición de la mezcla puede destilarse continuamente para desplazar el equilibrio a la derecha.



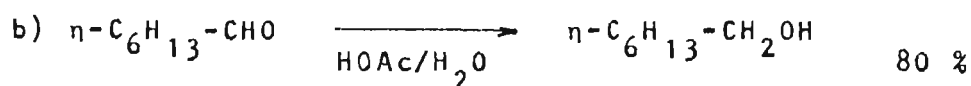
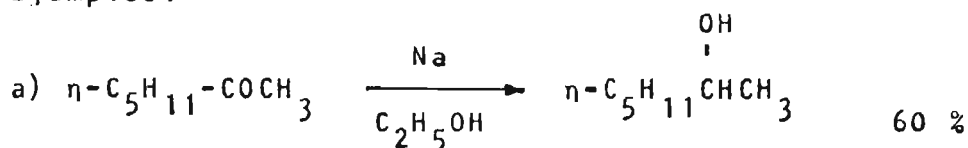
Ejemplo:



La reacción es específica para aldehídos y cetonas; los enlaces olefínicos de compuestos carbonílicos no se reducen.

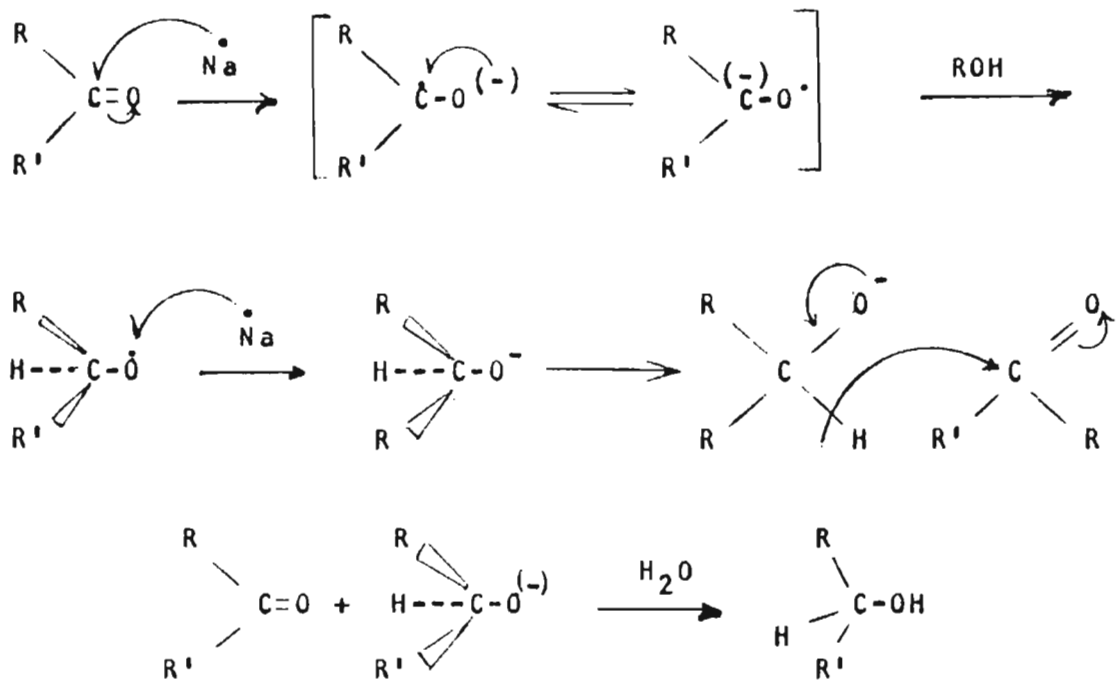
Reducción por Transferencia de Electrones. Los reactivos utilizados en este tipo de reacción son menos selectivos que los mencionados anteriormente, pues reducen dobles enlaces C=C en compuestos carbonilos alfa-beta insaturados; sin embargo son rápidos y eficientes.

Ejemplos:

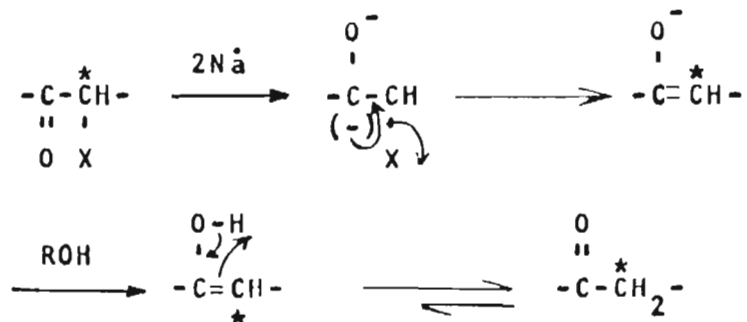


La estereoquímica es compleja. Generalmente el alcohol más estable predomina como resultado del control termodinámico. El metal transfiere un electrón al grupo carbonilo para formar un radical anión que se protona en el carbono por el lado menos impedido; luego, un segundo electrón se transfiere para producir el ión alcóxido, el cual reacciona con más acetona por un mecanismo semejante al de la reducción de Meerwein, estableciéndose un equilibrio favorable al ión alcóxido

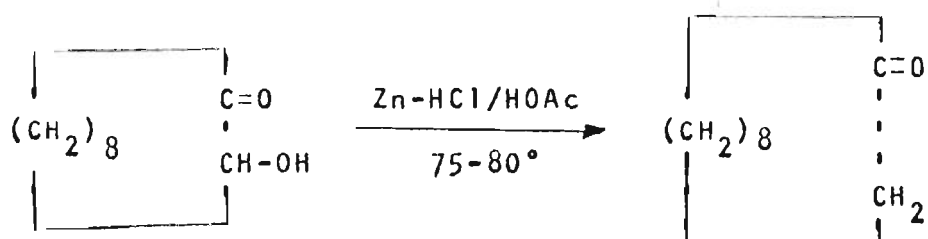
más estable que sufre una posterior hidrólisis según el siguiente mecanismo:



Si la cetona tiene un buen grupo saliente en la posición alfa (α), el anión intermedio se forma por eliminación, dando como resultado la reducción en ese carbono.



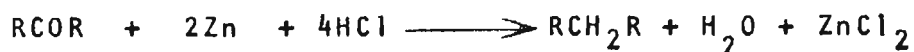
Ejemplo:



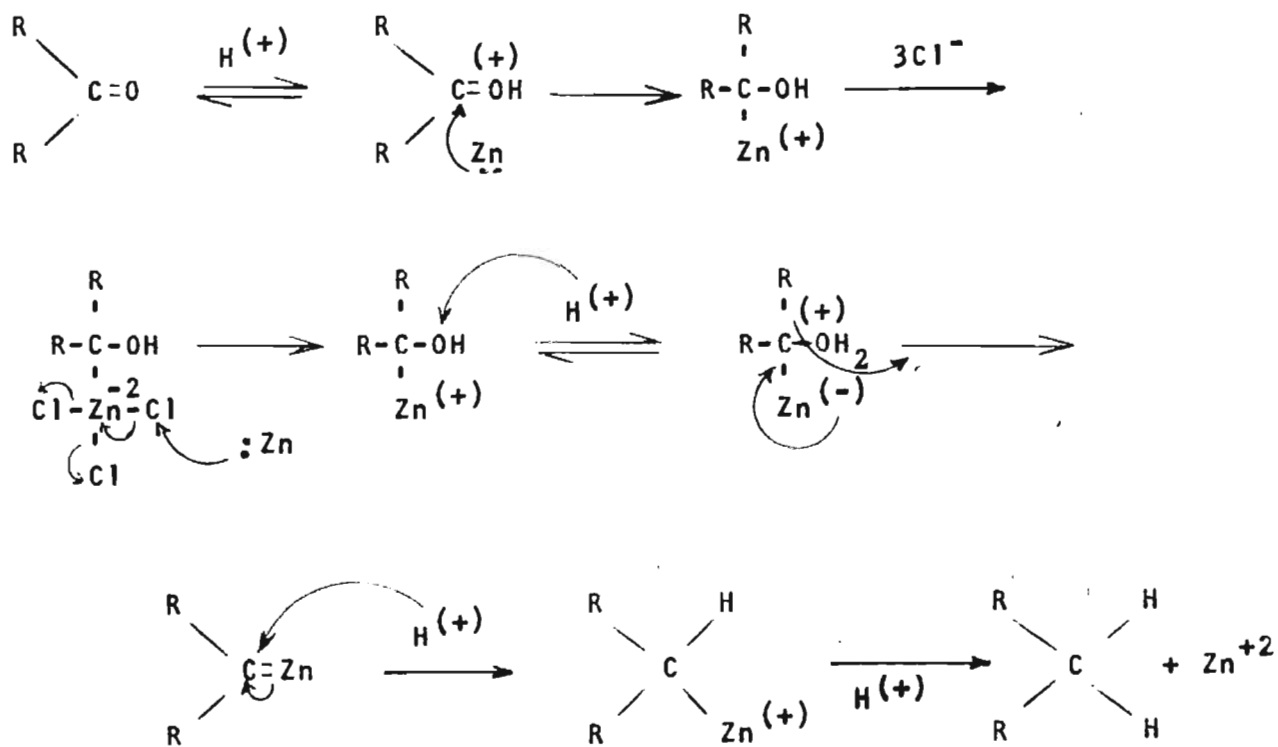
Reducción de Clemmensen. El método de Clemmensen, consiste en la reducción del grupo carbonilo a grupo metileno. La reacción la desarrollan aldehídos y cetonas con cinc amalgamado en presencia de ácido clorhídrico concentrado, sustituyendo al oxígeno por dos átomos de hidrógeno.

La reacción se efectúa en la superficie del metal y sigue un mecanismo que involucra transferencia de electrones; el método es usado especialmente para cetonas que contienen grupos fenilos o carboxilos. El mecanismo probable es el siguiente:

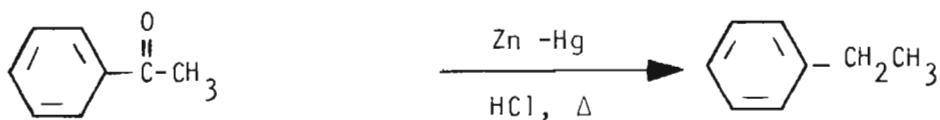
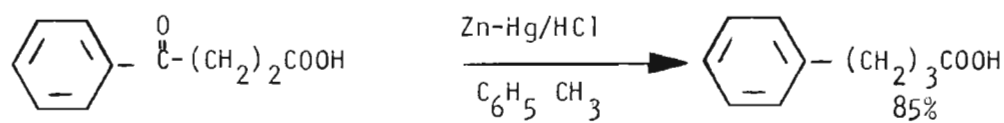
REACCION TOTAL:



MECANISMO:



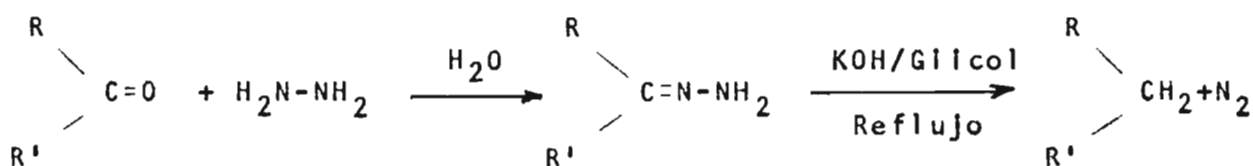
Ejemplos:



Reacción de Wolff-Kishner. Esta reacción permite la conversión directa del grupo carbonilo en grupo metileno. Con este método las hidrazonas de aldehídos y cetonas se reducen vigorosamente con desprendimiento de nitrógeno mediante el reflujo de la hidrazona en solución con glicol alcalino en presencia de un catalizador metálico.

La técnica utiliza una mezcla del compuesto carbonilo con hidracina en agua e hidróxido de sodio o potasio en un solvente con alto punto de ebullición, la cual se refluja para formar la hidrazona. El agua se separa por destilación, y, cerca de los 200 grados, comienza la descomposición de la hidrazona.

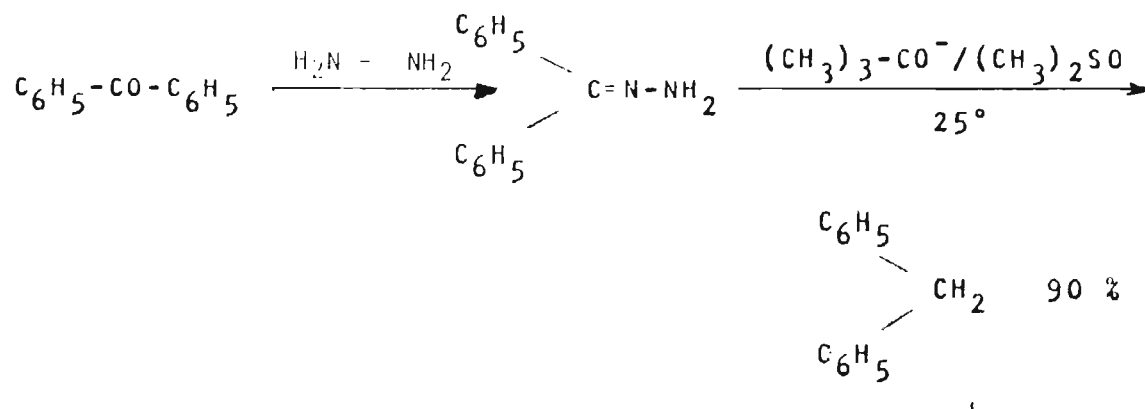
Ecuación General:



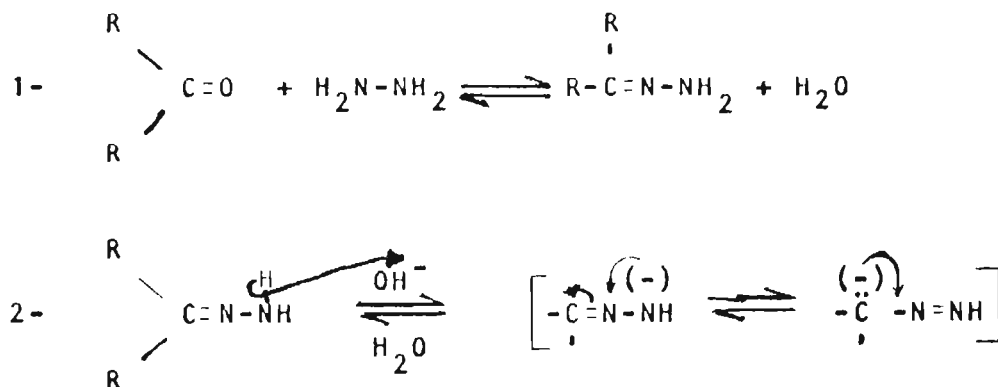
Una modificación consiste en el empleo de terbutóxido de potasio como base y Dimetilsulfóxido (DMS) como solvente. Los alcóxidos son más poderosos en solventes aproticos (DMS), que en agua o en solventes hidroxílicos, y la reacción se puede desarrollar a temperatura

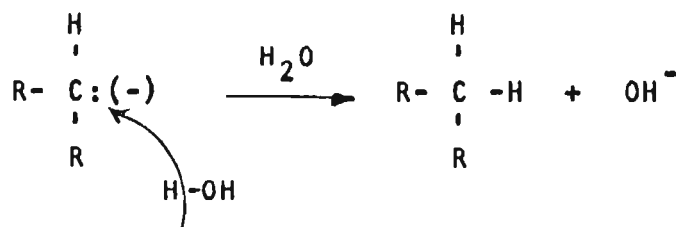
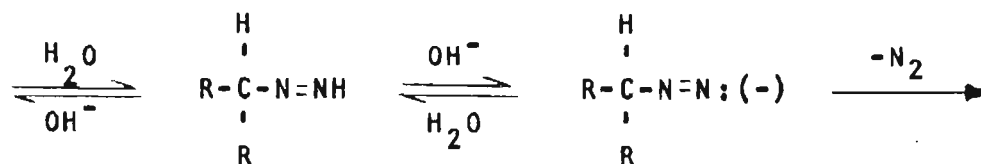
ambiente con alto rendimiento.

Ejemplo:



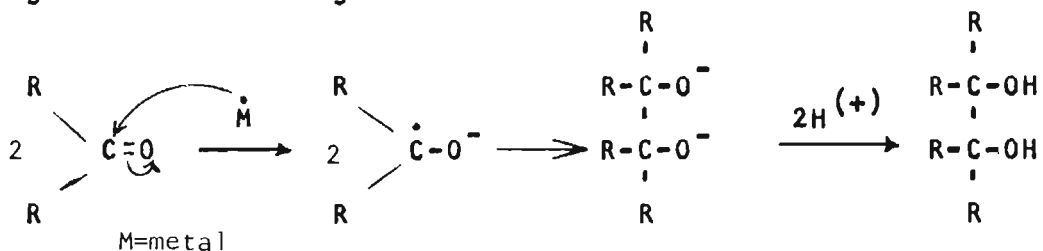
Mecanismo de la Reacción. El mecanismo comprende un intermediario aniónico en equilibrio isomérico el cual reacciona con la base formando un anión, que por pérdida de nitrógeno, origina un carbanión extremadamente inestable; intermediario que extrae con rapidez un protón del disolvente.



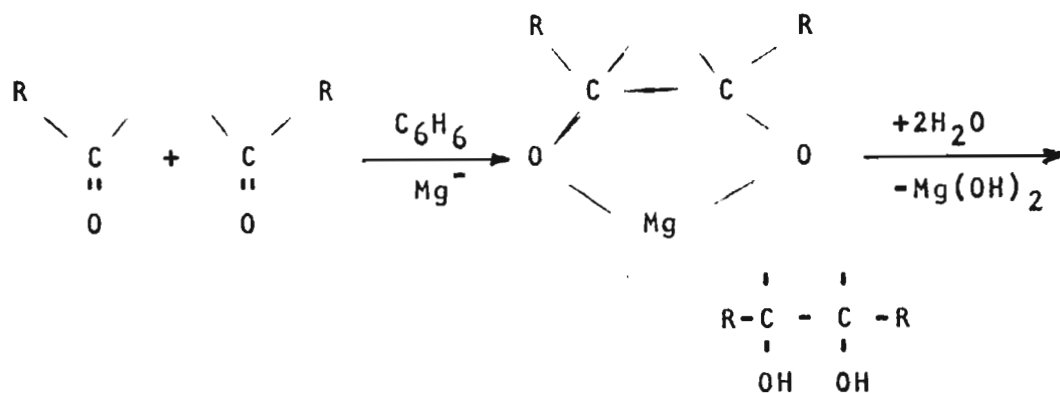


Intermediario

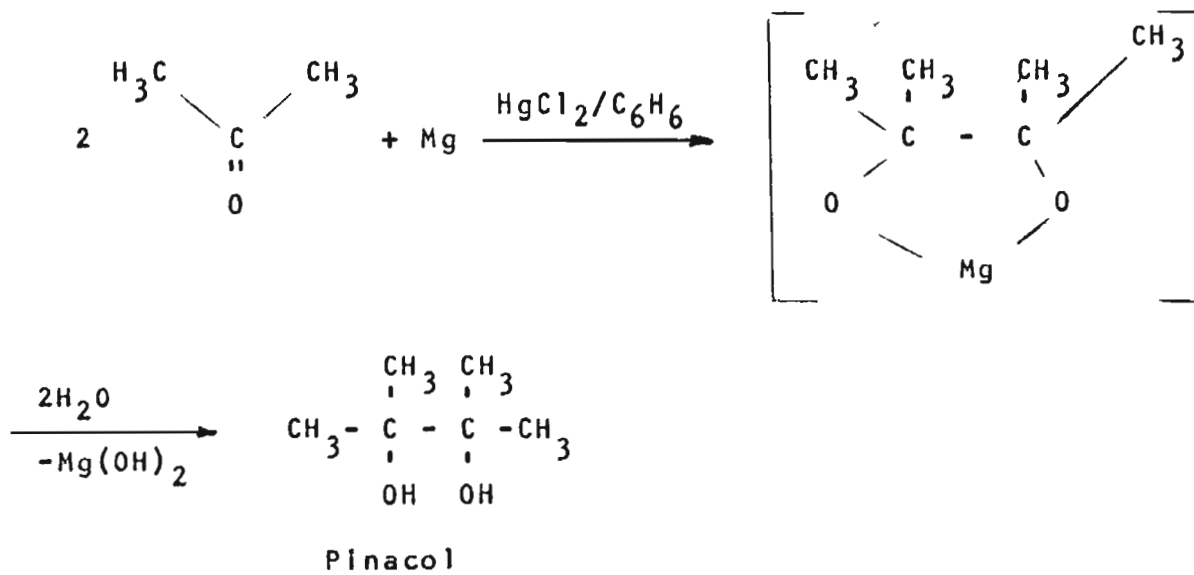
Reducción Bimolecular de Compuestos Carbonilos. En medios en donde no existen especies donadoras de electrones, los metales reducen las cetonas a glicoles a través de una dimerización de radicales aniónicos; según la ecuación general:



Uno de los procesos emplea una amalgama de magnesio en benceno como solvente, La reacción involucra un intermediario cíclico que contiene magnesio como miembro del anillo; la sal sólida formada se hidroliza a pinacol posteriormente, según la reacción:



Ejemplo:



CAPITULO No. 6

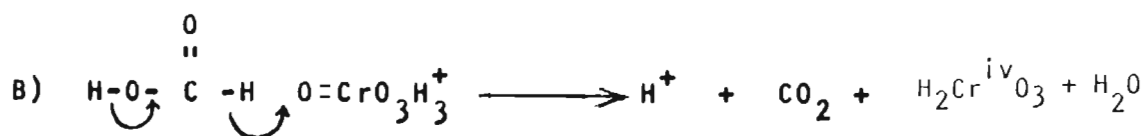
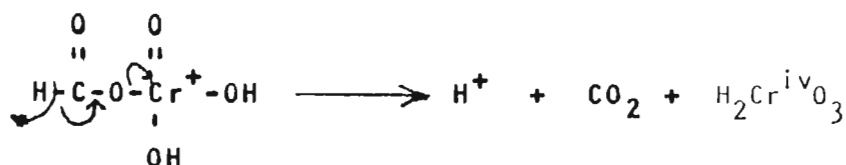
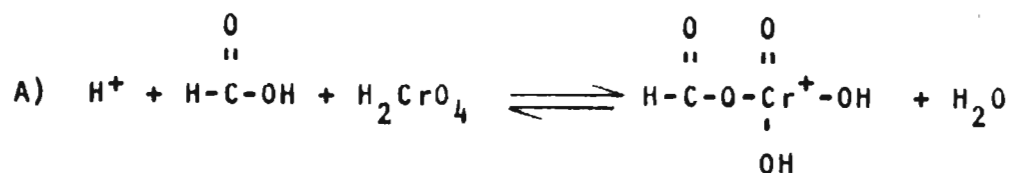
OXIDACION-REDUCCION DE ACIDOS CARBOXILICOS Y DERIVADOS DE ACIDOS

6.1 OXIDACION DE ACIDOS CARBOXILICOS

Las generalidades de la oxidación en ácidos carboxílicos prácticamente son desconocidas, sí se han realizado varios estudios de ciertos ácidos en particular, los cuales conducen en última instancia a la formación de CO_2 y algún otro compuesto conteniendo oxígeno.

Un caso interesante lo constituye la oxidación de ácido oxálico por cromo (VI, cuya velocidad de reacción varía en orden cinético dependiendo de la concentración de ácido sulfúrico empleado como medio de reacción, siendo proporcional a la concentración del ácido crómico y del ácido oxálico. Sin embargo, esta oxidación es incompleta si el ácido sulfúrico está en una concentración menor al 20%.

Otro caso estudiado es la oxidación del ácido fórmico en solución acuosa de ácido sulfúrico por ácido crómico. Para esta reacción se pueden plantear dos mecanismos:



Los datos obtenidos no permiten una decisión entre éstos y otros mecanismos posibles.

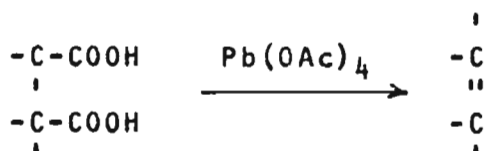
Otros casos estudiados se refieren a los ácidos malónico, succínico y adípico, siempre en ácido sulfúrico acuoso; observándose que la velocidad de reacción depende de la temperatura y estructura del sustrato.

La oxidación del ácido propiónico es otro ejemplo de este hecho, siendo el ácido acético y el dióxido de carbono los productos principales.

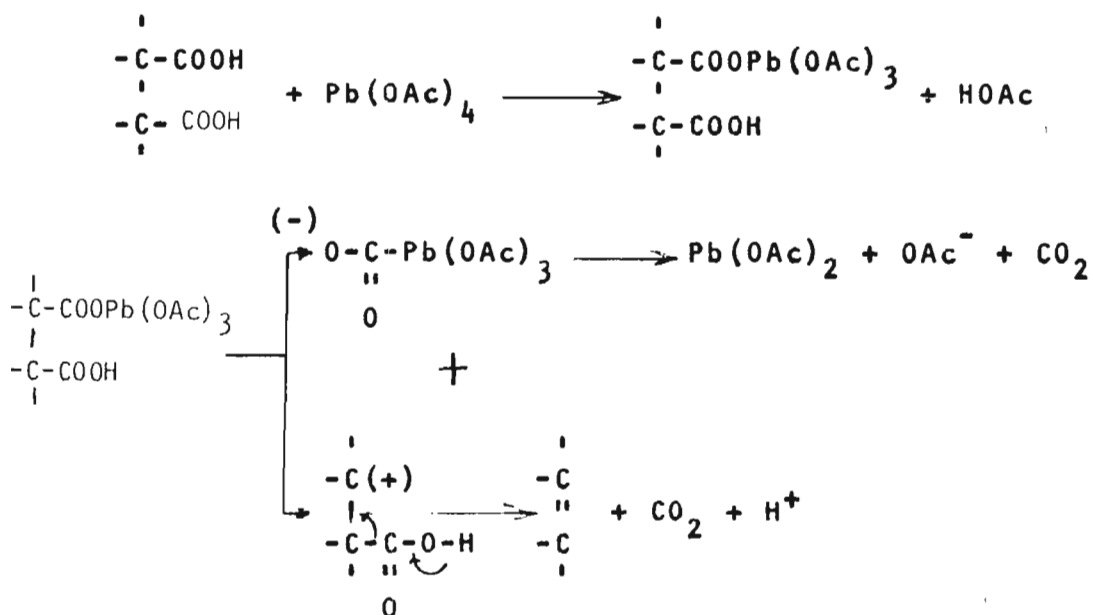
Los ácidos de cadena larga indicaron el efecto del grupo carboxílico en las posiciones α , β , γ y δ , obteniéndose una oxidación por la misma vía que para las parafinas. Idénticamente ocurrió con las series dicarboxílicas.

Los ésteres de plomo muestran solo una posibilidad, siendo posibles otras combinaciones pudiendo presentarse el plomo en estados de oxidación +4 y +3.

De igual forma puede ocurrir una bidescarboxilación:

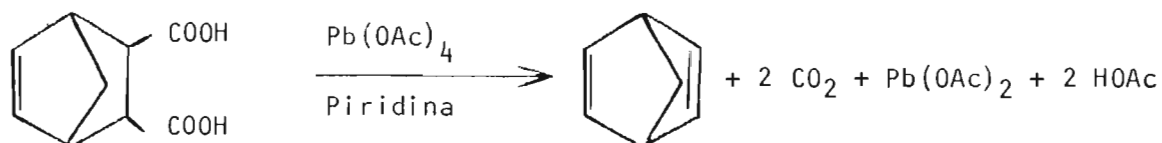
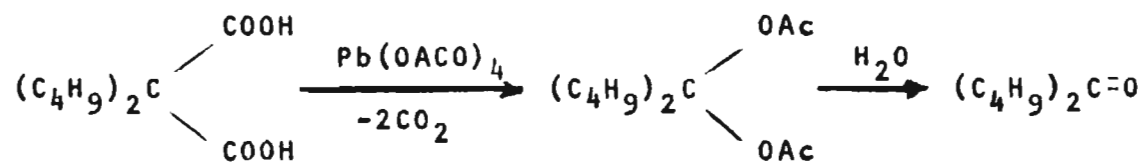
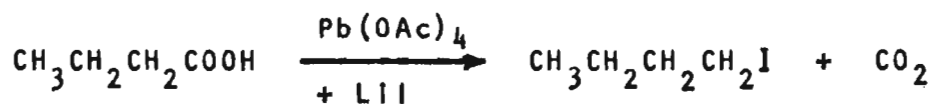
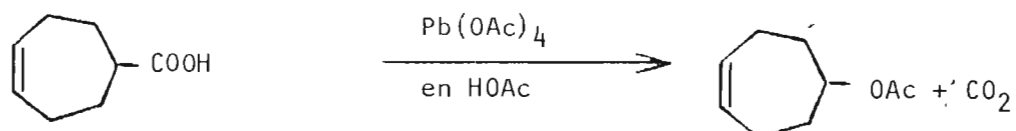
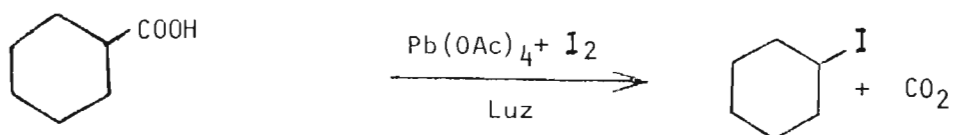


Esta reacción es estereoselectiva pero no estereoespecífica y es característica de compuestos dicarboxílicos adyacentes (derivados del ácido succínico):



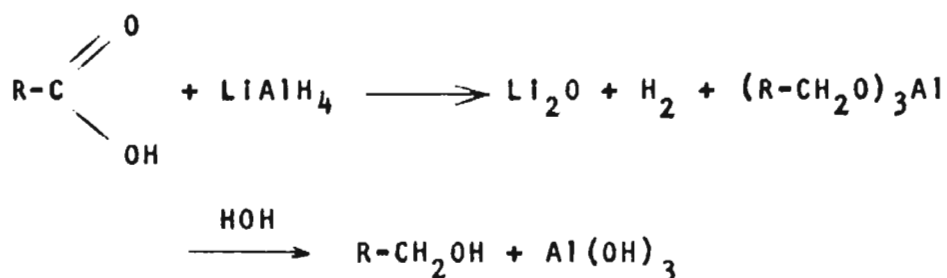
También pueden ser bidescarboxilados los compuestos conteniendo grupos carboxílicos geminales (deriva-

Ejemplos:

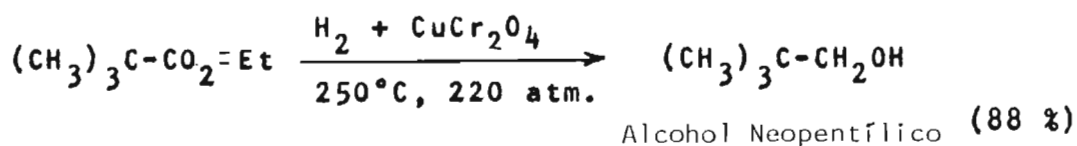


6.2 REDUCCION DE ACIDOS CARBOXILICOS Y SUS DERIVADOS

La reducción de ácidos carboxílicos es un proceso difícil. Todavía no se ha desarrollado un método satisfactorio para reducir directamente el ácido al correspondiente aldehído. Rendimiento moderado se obtiene cuando se realiza con hidruro de litio y aluminio, reduciéndose directamente a alcohol: (Tabla VIII, apéndice).



Hasta el advenimiento de los hidruros metálicos complejos, todos los métodos para la reducción de ácidos y compuestos relacionados fueron relativamente no selectivos. Por ejemplo, los ésteres pueden ser reducidos a alcoholes sobre cromito de cobre en condiciones vigorosas, aunque no sobre otros catalizadores:



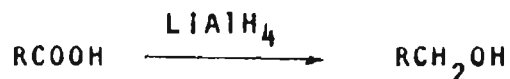
pero otros grupos reducibles en la molécula pueden también reaccionar ($C=C$, $C\equiv C$, $C=O$).

Es posible disponer de muchos métodos, algunos de única y otros de múltiple selectividad.

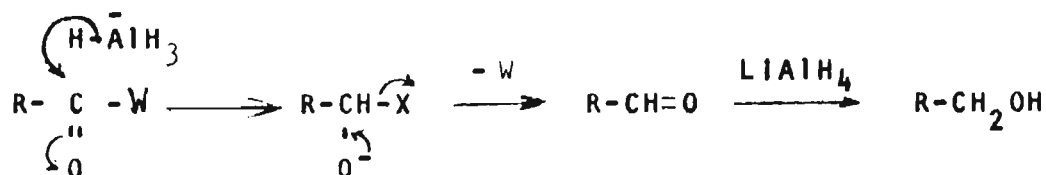
La principal dificultad para reducir ácidos surge, sin duda, de la estabilización producida por la dimerización.

a) REDUCCION AL ALCOHOL O AMINA

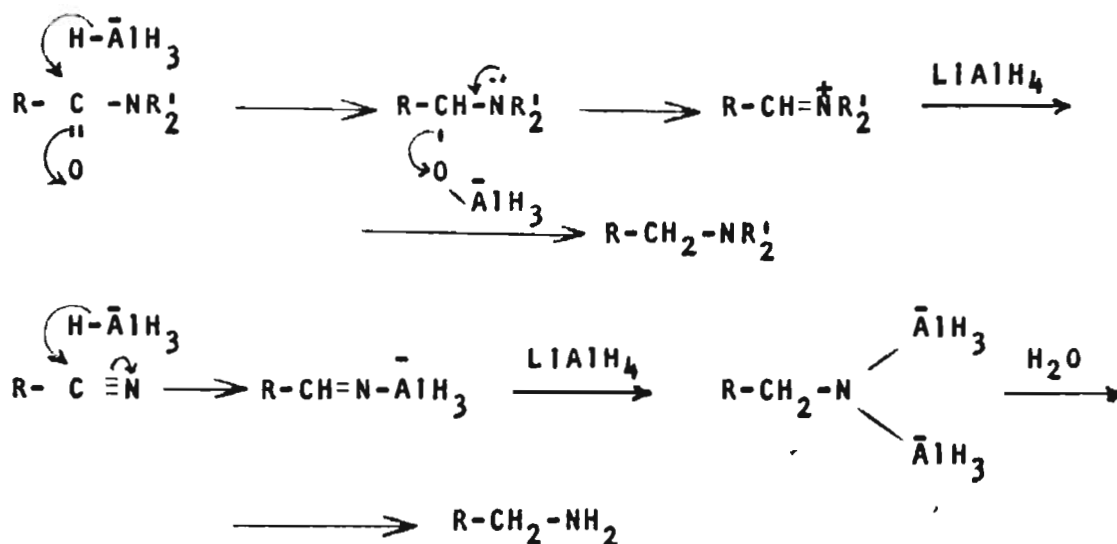
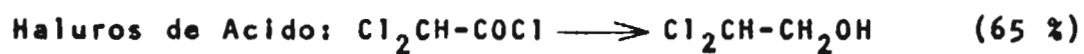
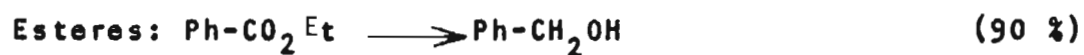
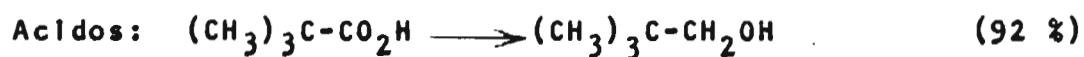
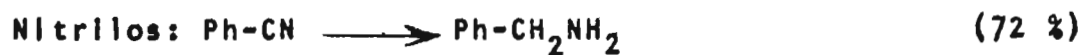
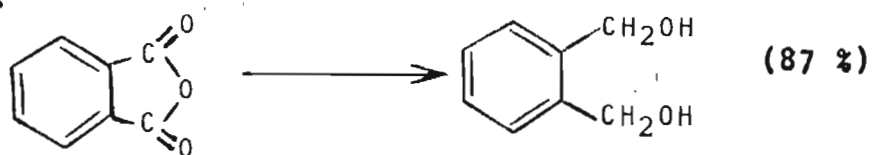
Los ácidos carboxílicos son fácilmente reducibles a alcoholes primarios por $LiAlH_4$ (Tabla V). La reacción no se detiene en el estado aldehído:



Las condiciones son particularmente suaves, el procedimiento de reducción ocurre bastante bien a temperatura ambiente, reduciendo los ácidos y todos sus derivados al nivel alcohólico o aminorado. Los mecanismos generales son:

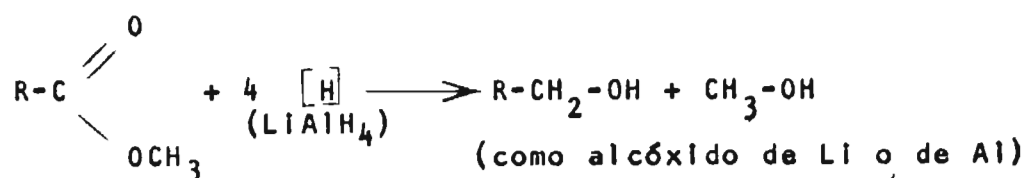


(W: OH, OR, OCOR, Halógeno)

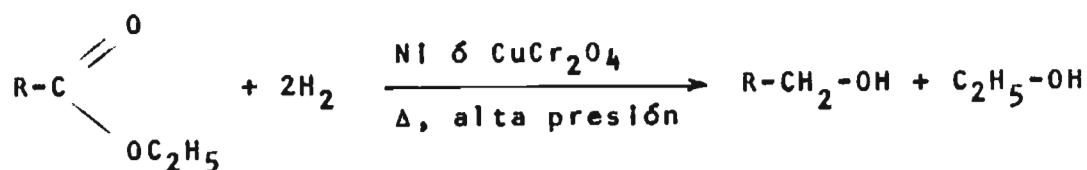
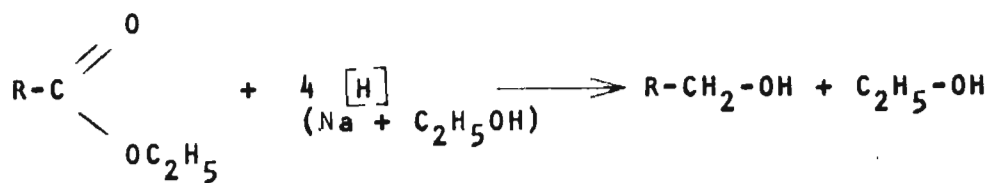
**Ejemplos:****Anhídridos:**

El mejor método para convertir un ácido, en el co-

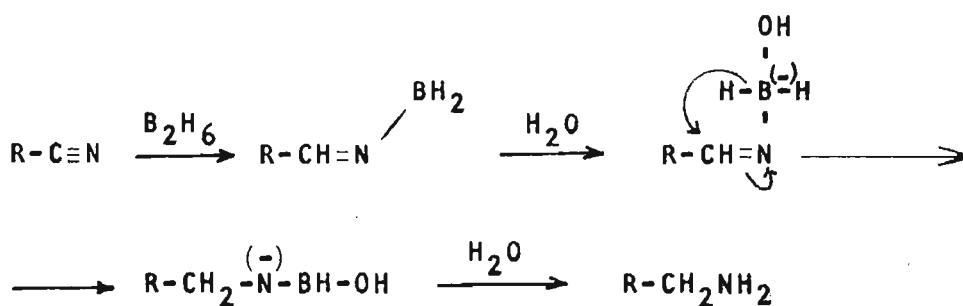
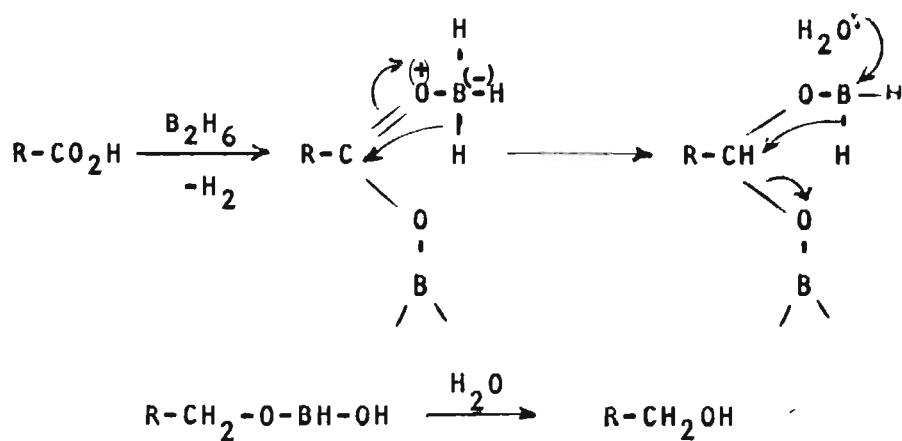
respondiente alcohol, es pasar a través del éster. Los rendimientos en la reducción con hidruro de litio y aluminio son considerablemente más altos con ésteres que con ácidos. Además, los ésteres se pueden reducir tanto químicamente como catalíticamente, procedimiento que no es aplicable a todos los ácidos.



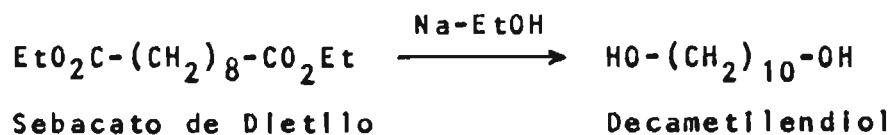
Cuando la reducción es anticipada, para la esterificación se usa siempre un alcohol de bajo peso molecular. Sin embargo en la hidrogenación es importante no emplear metanol, pues su acidez interfiere con la función del catalizador.



Para ácidos y nitrilos, puede usarse diborano:



Los ésteres pueden ser reducidos por el método de la acicloina y por el método de Bouveault-Blanc (sodio en reflujo con etanol):

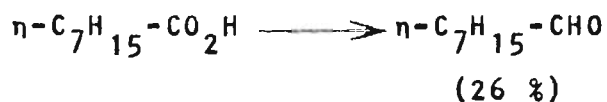


b) REDUCCION A ALDEHIDOS

A menudo es necesario convertir los ácidos y sus derivados a aldehídos, los cuales no son rápidamente obtenibles por otros métodos, puesto que los aldehídos son fácilmente reducidos a alcoholes. Los antiguos y largos procedimientos han sido sustituidos por técnicas que emplean hidruros metálicos complejos.

1) Acidos.

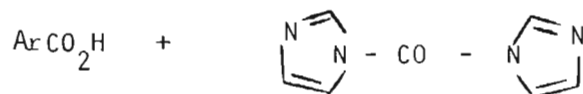
El único agente reductor razonable es el litio en etilamina, el cual generalmente da rendimientos bajos:



a veces el rendimiento es cero (por ejemplo para el ácido pivalico), pero en condiciones aisladas se ha registrado hasta un 80 %.

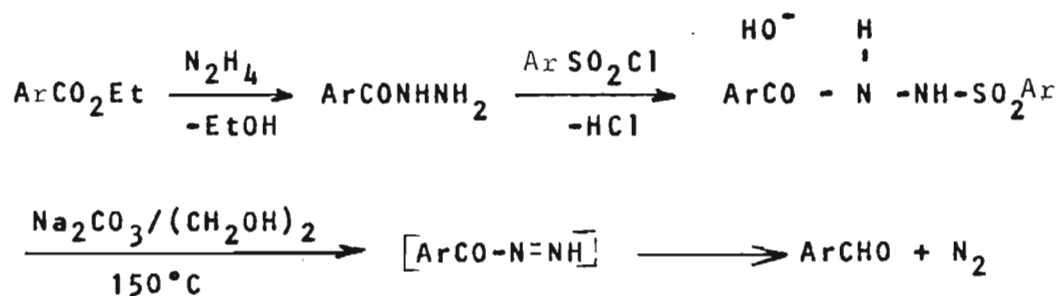
Rendimientos satisfactorios pueden ser obtenidos por reducción de la imidazolina del ácido con hidruro de litio y aluminio, por -

Ejemplo:



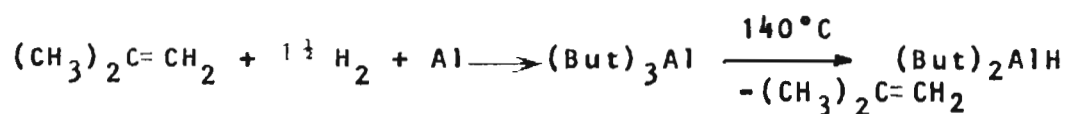
ii) Esteres

- 1) **Método de Mc-Fadyen y Stevens:** consiste en convertir el éster a hidrazida, tratando ésta con cloruro de bencensulfonilo, e hidrolizando el producto con una base, su fundamento es similar a la Reducción de Wolff-Kishner:

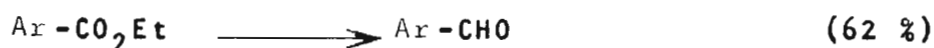
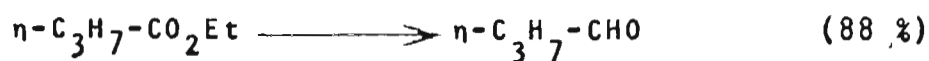


Por este método solo pueden ser preparados aldehídos aromáticos y los rendimientos son a menudo bajos.

2- Hidruro de Diisobutilaluminio: es preparado por reducción de isobutileno en presencia de aluminio:



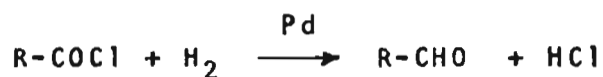
este compuesto reduce los ésteres en solventes hidrocarburos a -70°C :



También son reducidos: amidas, nitrilos y grupos acetilénicos.

III) Haluros de Ácidos.

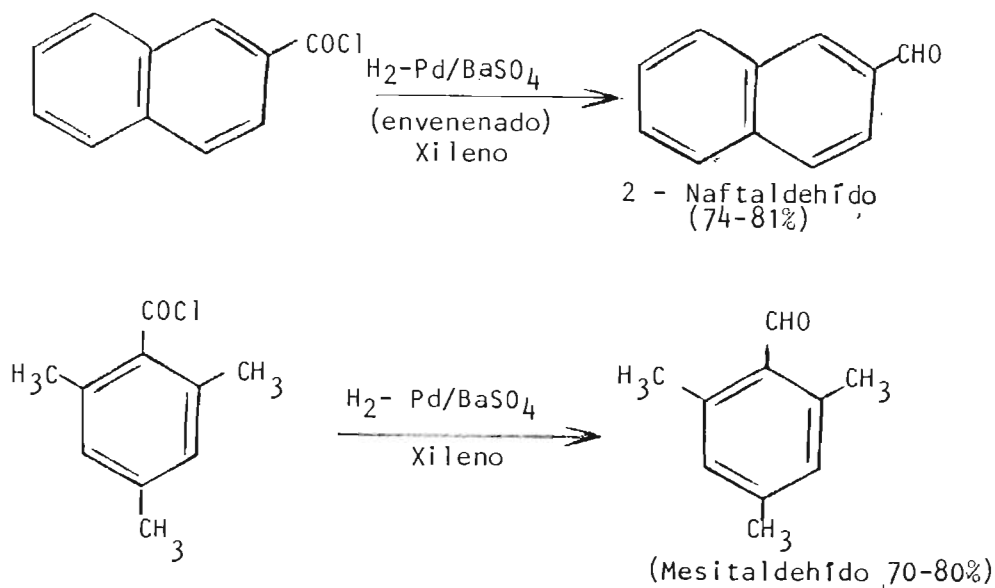
1) Método de Rosenmund: consiste en reducir el cloruro de ácido con hidrógeno sobre un soporte catalizador de paladio en sulfato de bario o carbonato de calcio, el cual no es muy usado.



El control de temperatura es importante, la reacción debe ser conducida a la temperatura -

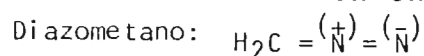
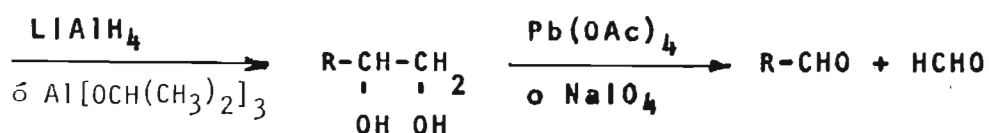
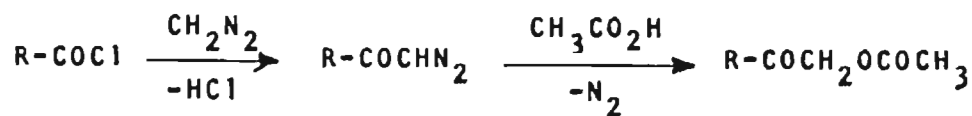
más baja posible para prevenir una posterior reducción.

Los rendimientos son normalmente altos, aún con los compuestos que tienen impedimento estérico:

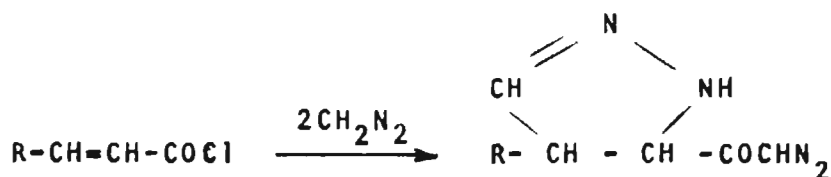


2- Método de Grundmann. este es un procedimiento por

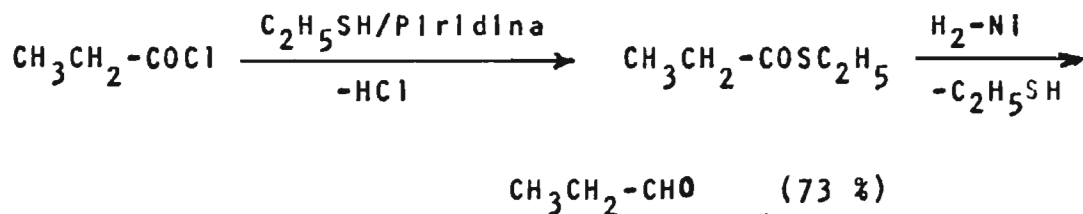
etapas: las cuales consisten en tratar el cloruro de ácido con diazometano para dar la diazocetona, ésta es agregada lentamente al ácido acético a 60-70°C y entonces llevado a ebullición, el grupo carbonilo es reducido y el grupo éster hidrolizado, el diol resultante es roto con tetraacetato de plomo o metaperyodato de sodio:



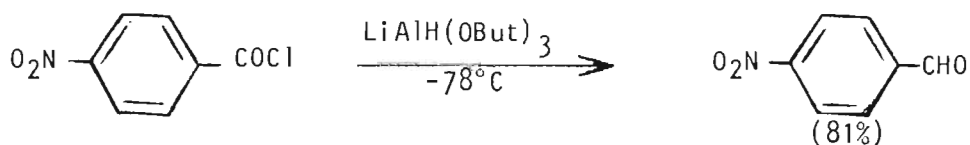
Los cloruros de ácidos alifáticos y aromáticos son reducidos, pero los cloruros de ácidos α, β insaturados forman pirazolinas en el primer estado:



Otros métodos alternativos son la Desulfurización:

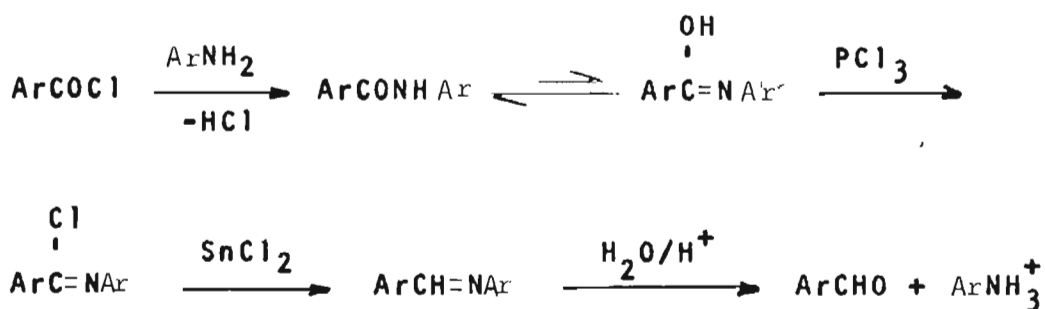


y el empleo de tri-terbutoxi-hidruro de litio y aluminio.

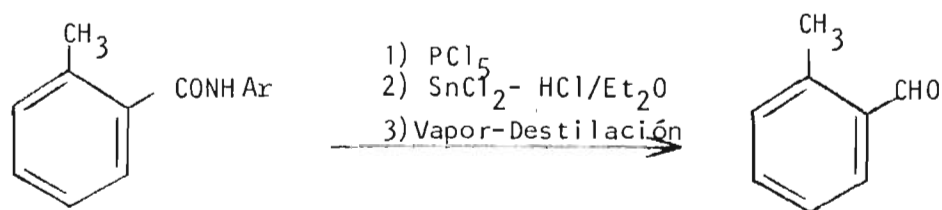


iv) AMIDAS

1) **Reacción de Sonn-Müller:** Incluye la conversión de una anilida o toluidida en el cloruro de imino, el cual es reducido a la imina con cloruro de estaño, la hidrólisis da el aldehído:



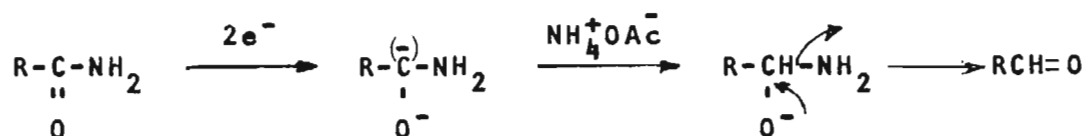
Por ejemplo:



Este método no es aplicable a aldehídos alifáticos porque los intermediarios cloruros de imino son inestables. Sin embargo, los cloruros de ácidos α, β insaturados usualmente pueden ser redu

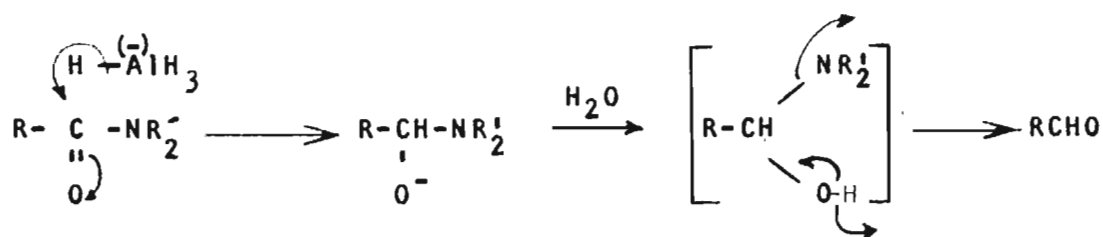
cidos de modo que el procedimiento complementa el método de Grundmann.

- 2- Sodio en Amoníaco Líquido, conteniendo acetato de amonio como un donador de protones débil, reduce las amidas y aldehídos:



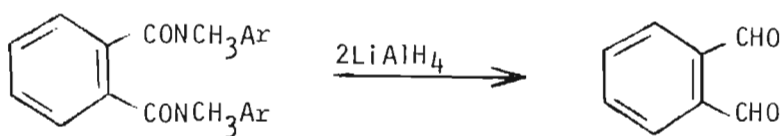
en presencia de un fuerte donador de protones, como etanol, ocurre una posterior reducción para dar el alcohol.

- 3- Hidruro de litio y Aluminio, reduce amidas disustituidas a aldehídos a condición de mantener baja la temperatura:



A altas temperaturas el aminoalcohol intermedio sufre eliminación y posterior reducción a la amina resultante: (Ver Reducción de Acidos Carboxílicos. a), pág.199).

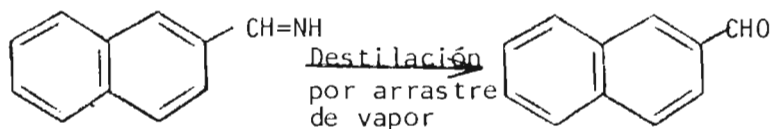
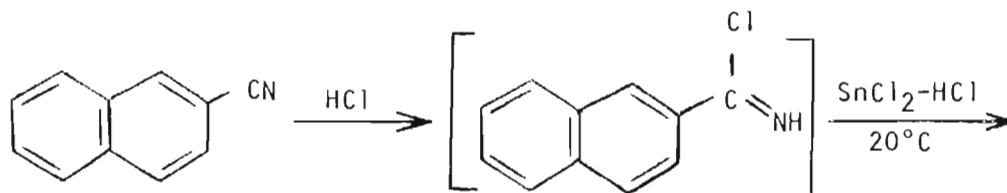
Ejemplos:



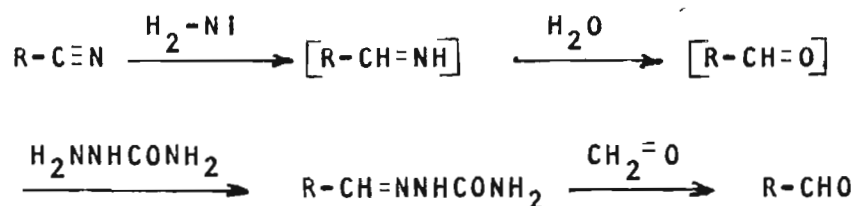
Ftalaldehído (60 %)

V) NITRILOS

1) Reacción de Stephen, incluye la adición del nitrilo a una suspensión de cloruro de estaño anhidro en éter saturado con cloruro de hidrógeno, seguida por hidrólisis (La reacción ocurre a temperatura ambiente y es equivalente a la Reacción de Sonn-Müller)



2) Hidrógeno y Raney-Niquel, en la presencia de semicarbazida y agua da la semicarbazona del aldehído de la cual es liberado el aldehído - por reacción de intercambio con formaldehído. La sobrerreducción es prevenida atrapando el aldehído.



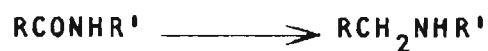
C) REDUCCION DE AMIDAS A AMINAS



Las amidas pueden ser reducidas a aminas con LiAlH_4 o por hidrogenación catalítica, necesitándose altas temperaturas para ésta última.

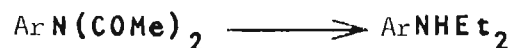
Con LiAlH_4 la reacción es igualmente más difícil que la reducción de muchos otros grupos funcionales, y a menudo otros grupos pueden ser reducidos sin perturbar una función amida. (Tabla IX, apéndice). El NaBH_4 no reduce amidas. Las ami

das sustituidas pueden ser igualmente reducidas:

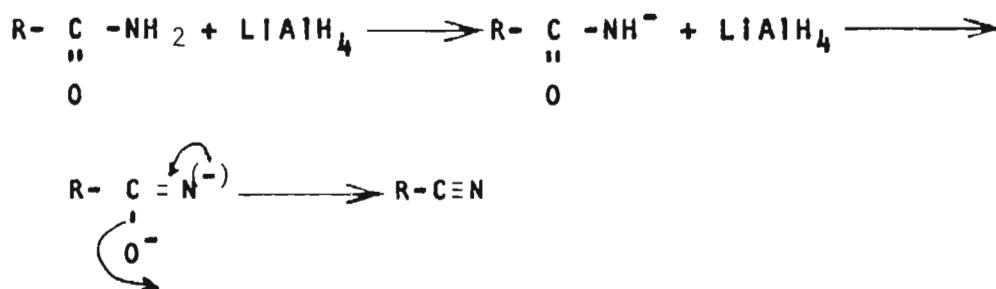


El Diborano es un buen agente reductor para todos los tres tipos de amidas. Con algunas amidas del tipo RCONR'_2 , tiene lugar un rompimiento, y puede ser obtenido el aldehído o el alcohol. Las aminoamidas pueden ser reducidas con hidrógeno y níquel - Raney. Las imidas son generalmente reducidas a ambos lados de la molécula, aunque la reacción puede detenerse justo al reducir solo un lado de la misma.

Tanto las imidas cíclicas y acíclicas han sido reducidas de esta manera, aunque con las imidas acíclicas se obtiene a menudo un rompimiento:



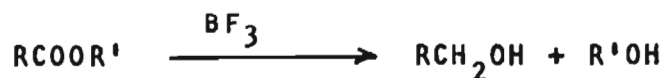
Los nitrilos han sido aislados como intermediarios en el tratamiento de amidas no sustituidas con LiAlH_4 . Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la conversión de la amida al nitrilo correspondiente:



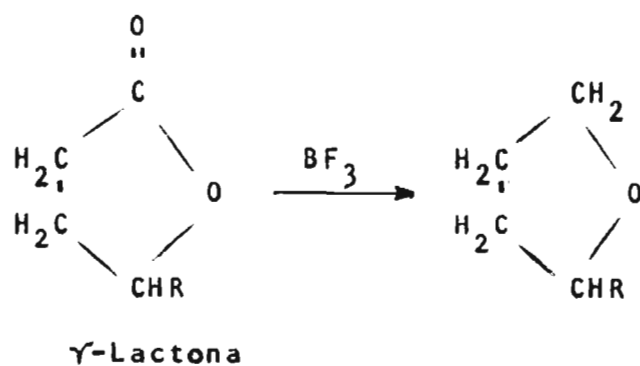
D) REDUCCION DE ESTERES A ETERES



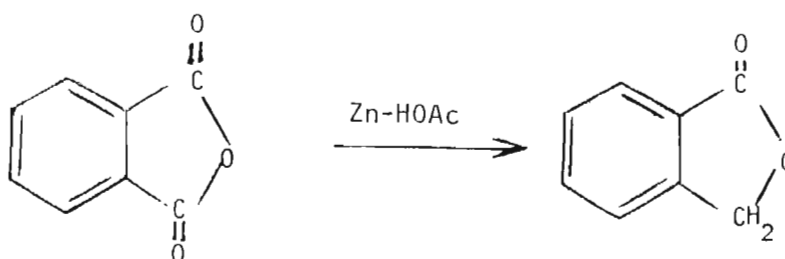
Los ésteres y lactonas han sido reducidos a éteres, aunque el curso más usual es la obtención de dos moles de alcohol. La reducción a éteres ha sido realizada con un reactivo preparado a partir de BF_3 eterato y cualquiera de los siguientes compuestos: LiAlH_4 , LiBH_4 o NaBH_4 y con hidrogenación catalítica. La reacción con BF_3 aparentemente sucede con R' secundario pero no con R' primario, para producir el correspondiente alcohol.



Las lactonas dan éteres cíclicos:



E) REDUCCION DE ANHIDRIDOS A ESTERES



Los anhídridos cíclicos pueden dar lactonas si son reducidos con Zn-HOAc, hidrógeno y platino, e tóxido de sodio, o igualmente con LiAlH_4 , aunque este último reactivo usualmente produce dioles. Los anhídridos de cadena abierta generalmente dan dos moles de alcohol.

El NaBH_4 no reduce a los anhídridos.

CAPITULO No. 7

OXIDACION Y REDUCCION DE COMPUESTOS NITROGENADOS

Las reacciones de oxidación y reducción de compuestos que contienen nitrógeno (aminas, iminas, nitrocompuestos, azocompuestos, etc.), está gobernada por el comportamiento del átomo de nitrógeno y su par electrónico libre, el cual es el centro de estudio de tales compuestos. Entre ellos, son las aminas las que dan la pauta de estudio.

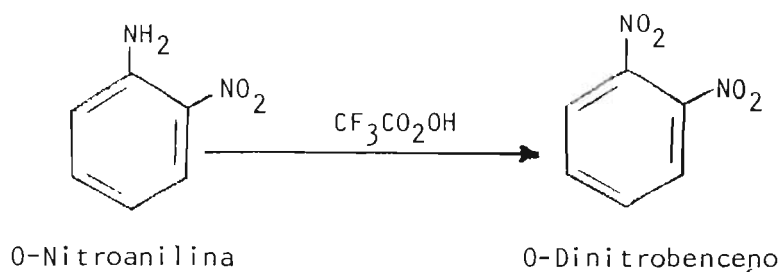
7.1 OXIDACION DE COMPUESTOS NITROGENADOS

OXIDACION DE AMINAS

La mayoría de las aminas aromáticas primarias son oxidadas casi instantaneamente por permanganato, neutro o básico, para dar productos por rompimiento del anillo y eventualmente dióxido de carbono y amoníaco.

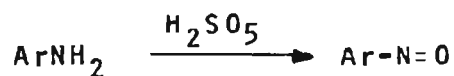
Las aminas alifáticas son oxidadas por permanganato a una variedad de productos. Las reacciones son a veces incompletas y conducen a una multiplicidad de productos, usualmente se realizan en soluo

tos con aminos aromáticas son generalmente elevados, este oxidante convierte las aminos aromáticas primarias directamente en nitrocompuestos.

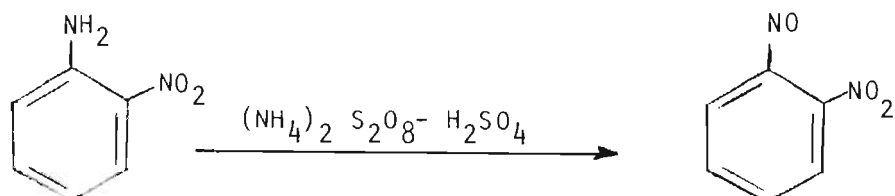


sin embargo, con aminos alifáticas los rendimientos son bajos.

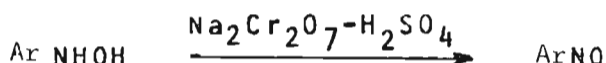
Las aminos aromáticas primarias pueden ser oxidadas a nitroso compuestos. La conversión, a menudo, es conducida por el Acido de Caro (H_2SO_5) o Acido Perdisulfurico ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) o por peróxido de hidrógeno, pero la reacción ha sido llevada a cabo también con OF_2 .



por ejemplo:

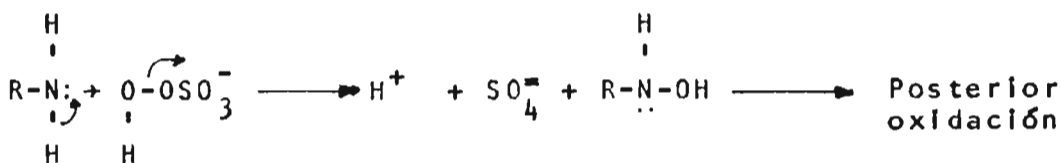


Los nitrosocompuestos aromáticos también pueden ser preparados a partir de la correspondiente hidroxilamina, por oxidación con dicromato a bajas temperaturas (para prevenir una posterior oxidación), por ejemplo:

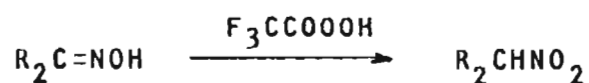
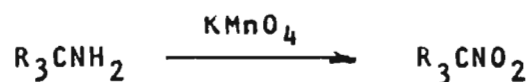


Como las arilhidroxilaminas son rápidamente obtenidas por la reducción de nitrocompuestos en solución neutra, este método es conveniente para introducir el grupo nitroso vía nitración.

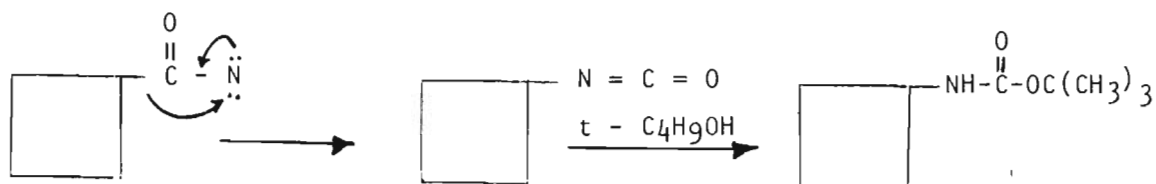
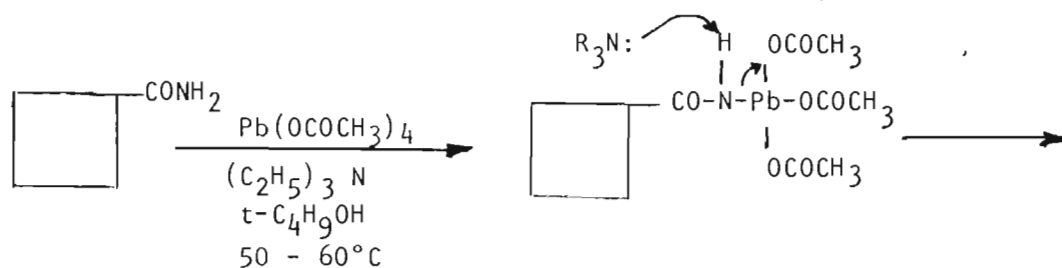
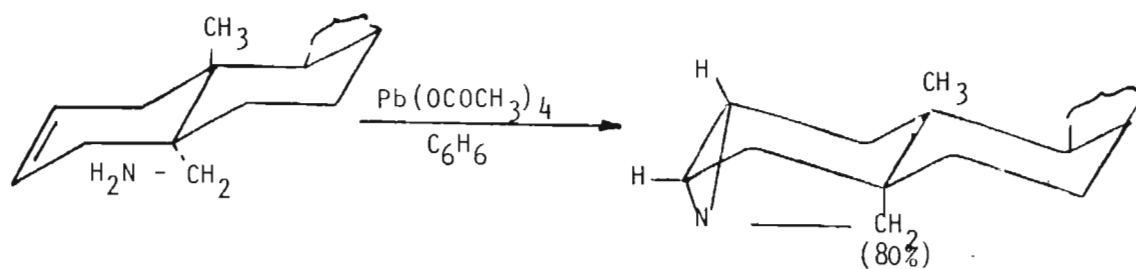
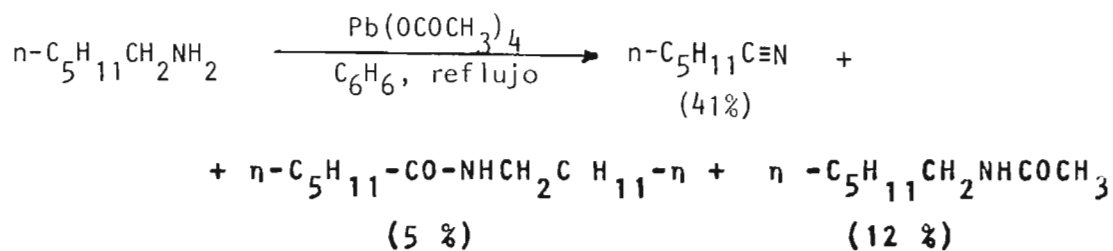
Las hidroxilaminas, las cuales son probablemente intermediarios en muchos casos, a veces pueden ser aislados, pero bajo las condiciones de reacción son generalmente oxidados a nitroso compuestos. Las aminas alifáticas primarias pueden ser oxidadas de esta manera, pero el nitrocompuesto es estable solo si no hay hidrógeno α ; si lo hay, el compuesto tautomeriza a la oxima. El mecanismo con H_2SO_5 ha sido postulado como un mecanismo de desplazamiento (Ver generalidades de oxidación-reducción de compuestos orgánicos):



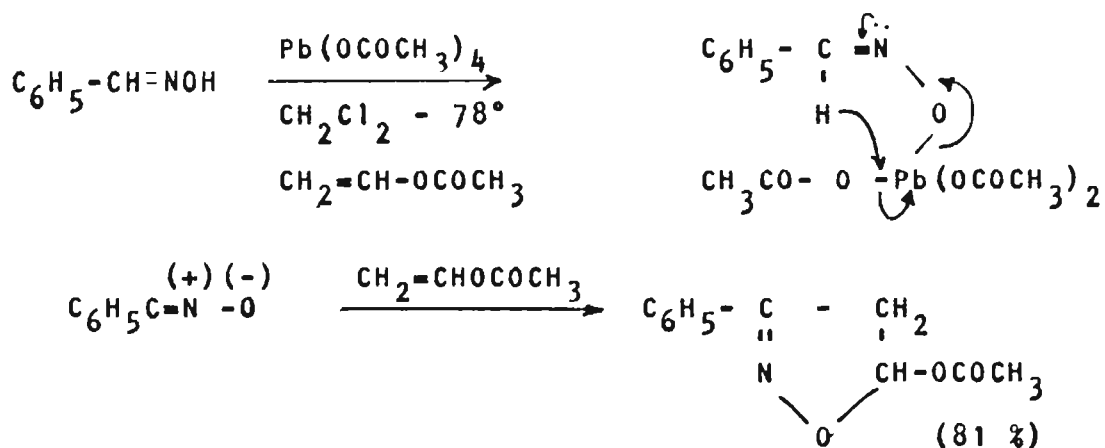
Las aminas primarias en un carbono terciario pueden ser oxidadas a nitrocompuestos con excelentes rendimientos, y este tipo de compuestos no son fácilmente obtenidos por otros caminos, el agente oxidante es el permanganato de potasio. Las aminas primarias en un carbono secundario y las aminas primarias aromáticas, pueden ser oxidadas a nitrocompuestos con ácido peracético. Las oximas pueden ser oxidadas a nitrocompuestos con ácido peroxitrifluoroacético, entre otros métodos. Los nitroso compuestos aromáticos -- (Ar-N=O) son fácilmente oxidados por muchos agentes oxidantes.



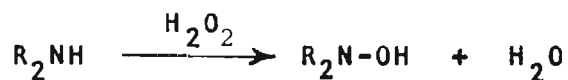
La reacción de aminas primarias con tetraacetato de plomo parece resultar en la producción inicial de un nitreno intermediario. Este intermediario puede reordenarse o, en casos estéricamente favorables, sufrir una cicloadición a un doble enlace olefínico:



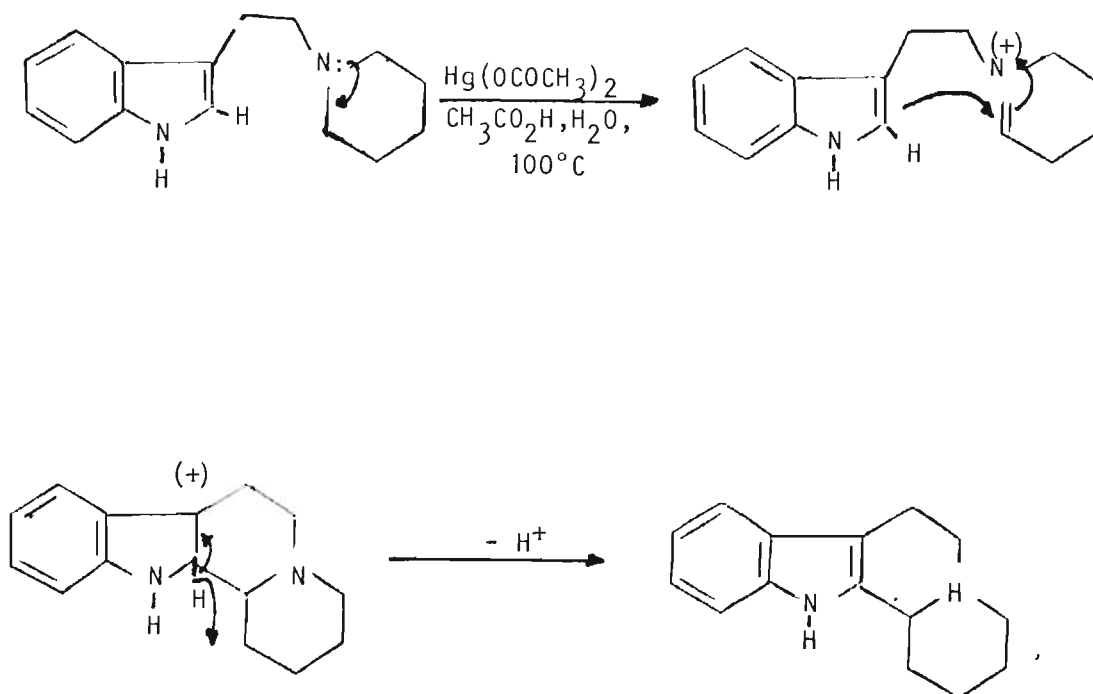
Además de aminas, también otros compuestos han sido oxidados con tetraacetato de plomo, tales como, oximas, hidrazonas, azinas, N-acilhidrazinas y aril-hidrazinas, por ejemplo:



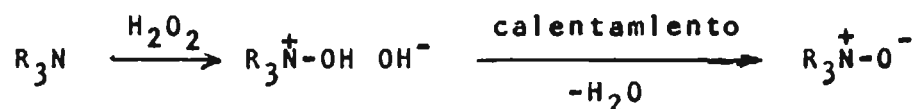
OXIDACION DE AMINAS SECUNDARIAS. La oxidación preponderante de aminas secundarias se sucede con peróxido de hidrógeno, el cual conduce a hidroxilaminas, de manera similar a las aminas primarias:



Las aminas secundarias también pueden ser oxidadas por acetato de mercurio, siendo el procedimiento menos satisfactorio que si se emplea para aminas terciarias habiéndose obtenido en algunos casos rendimientos moderados de iminas cíclicas.



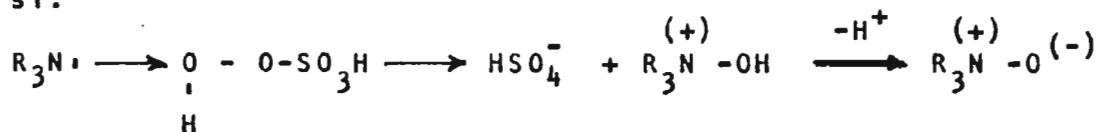
OXIDACION DE AMINAS TERCIARIAS. Como se ha señalado anteriormente, el peróxido de hidrógeno es uno de los agentes oxidantes más empleados, éste convierte las aminas terciarias en sus hidratos de N-óxidos, por medio de un desplazamiento nucleofílico análogo al de las aminas primarias. El N-óxido o aminoóxido es obtenido por calentamiento del hidrato al vacío:



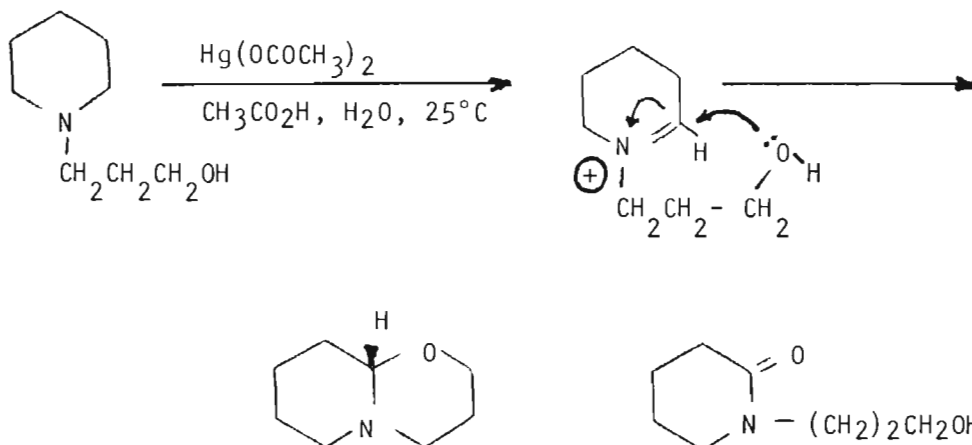
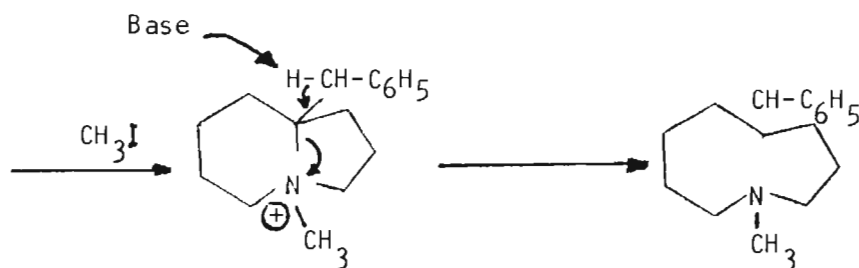
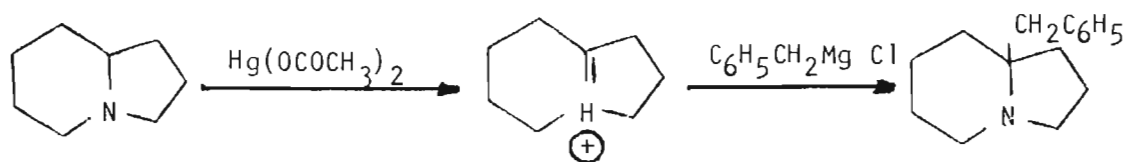
La diferencia en el mecanismo, con respecto a las aminas primarias, se debe únicamente a que el óxido de amina terciaria no puede ser posteriormente oxidado.

Los peróxidos son también reactivos importantes para este propósito. La piridina y sus derivados son oxidados solo por perácidos.

La oxidación con ácido de Caro se puede plantear así:



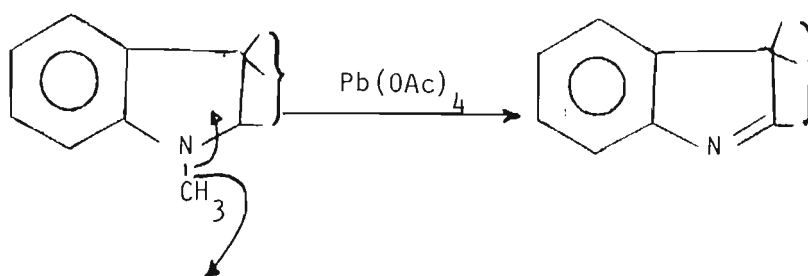
Otro agente oxidante, citado anteriormente, de aminas terciarias es el acetato de mercurio:



(a) 25%

(b) 18% formado por posterior oxidación de (a)

Las aminas terciarias que contienen grupos N-Metilos (por ejemplo en sistemas alcaloides) se ha reportado que sufren una N-desmetilación por oxidación con tetraacetato de plomo:

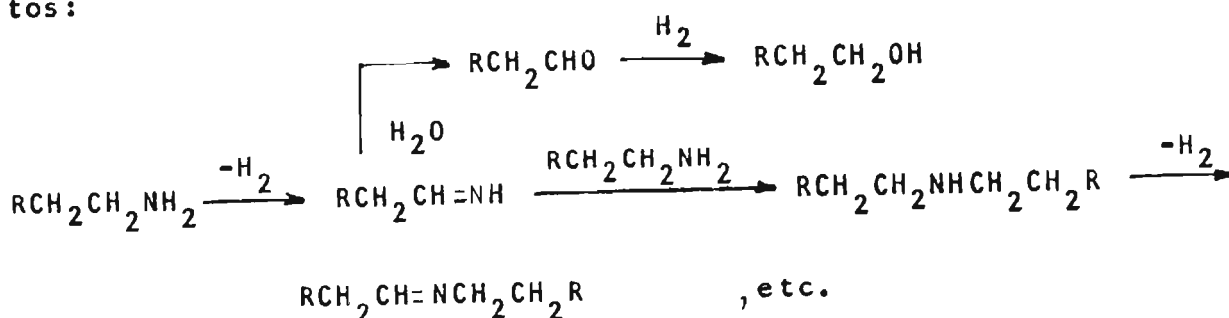


DESHIDROGENACION DE AMINAS. Con respecto a las aminas se pueden anotar otros tantos tipos de reacciones, entre ellos la deshidrogenación, que se tipifica como un tipo especial de oxidación.

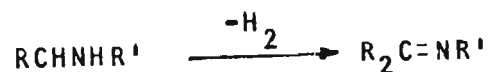
Los compuestos conteniendo enlaces C=N son raras veces preparados por oxidación o deshidrogenación de aminas. Aún cuando los enlaces C=N son formados inicialmente, y es evitada una posterior oxidación, las iminas formadas son hidrolizadas a compuestos carbonilos o convertidas en productos de reacción secundarios.

Las aminas primarias del tipo RCH_2NH_2 sufren deshidrogenación sobre un catalizador de cromito de cobre-ni

quel en presencia de K_3PO_4 , y se forma una mezcla de productos:



La deshidrogenación catalítica de aminas secundarias, conteniendo un hidrógeno alfa, produce azometinos con Ni, Pt o Cr como catalizadores:



OXIDACION DE NITROCOMPUESTOS

Cuando los nitrocompuestos son degradados por permanganato, la unidad nitro termina como ión nitrato. No debe olvidarse la influencia protectora del grupo nitro sobre el anillo aromático.

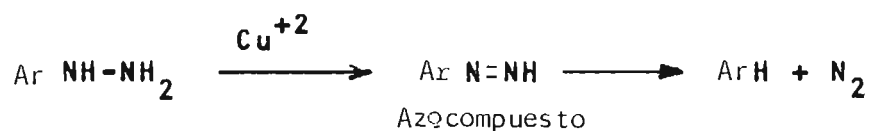
Las sales de nitrocompuestos alifáticos son oxidadas por permanganato debilmente básico, a aldehídos y cetonas siendo ésta una reacción de considerable valor sintético. (Tabla XVI, apéndice).



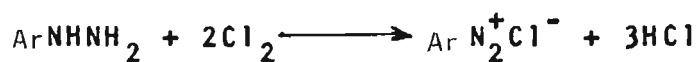
OXIDACION DE HIDRAZINAS

De por sí la hidrazina es rápidamente oxidada a nitrógeno. Por lo menos alguno de los oxidantes, como el ión cúprico, produce diimida, $HN=NH$, como un intermediario, y ésta es empleada para la cis-reducción de olefinas.

Las hidrazinas monosustituídas también reaccionan con oxidantes tales como los iones cúprico y férrico, - para dar azocompuestos inestables; los cuales se descomponen, con pérdida de nitrógeno, a hidrocarburos:

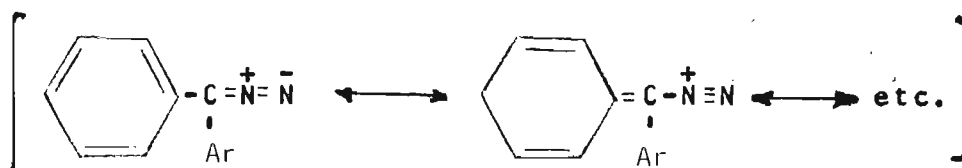


Las arilhidrazinas son oxidadas diferentemente por oxidantes como cloro y bromo, dando sales de diazonio:



OXIDACION DE HIDRAZONAS

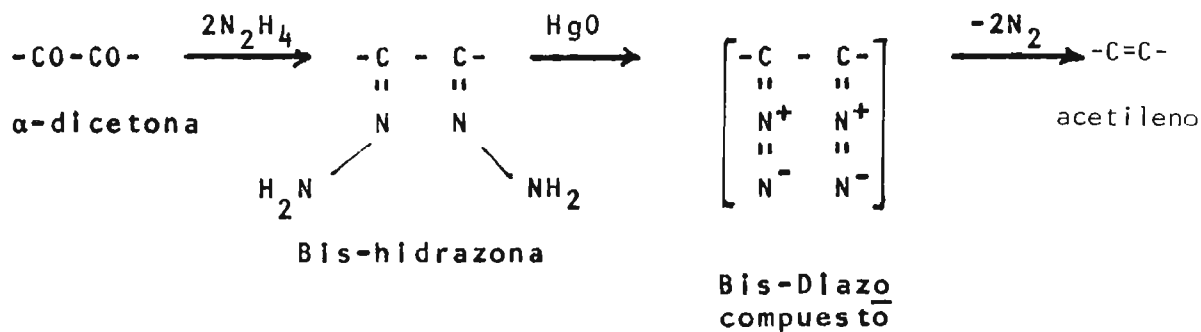
Las hidrazonas son oxidadas a diazoalcanos por óxido mercúrico. Aquellas que contienen arilsustituyentes dan productos moderadamente estables (conjugados) los cuales pueden ser aislados:



Los diazoalcanos conteniendo solo grupos saturados se descomponen rápidamente a nitrógeno y productos derivados a partir de metilenos:



este hecho se usa para la síntesis de acetileno:



7.2 REDUCCION DE COMPUESTOS NITROGENADOS.

Los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno sufren reducción especialmente cuando se presentan como nitrocompuestos, nitrosocompuestos, iminas y azocompuestos; ya que el grupo conteniendo el átomo de nitrógeno provee del sitio ideal para hidrogenarse o perder oxígeno.

REDUCCION DE NITROCOMPUESTOS

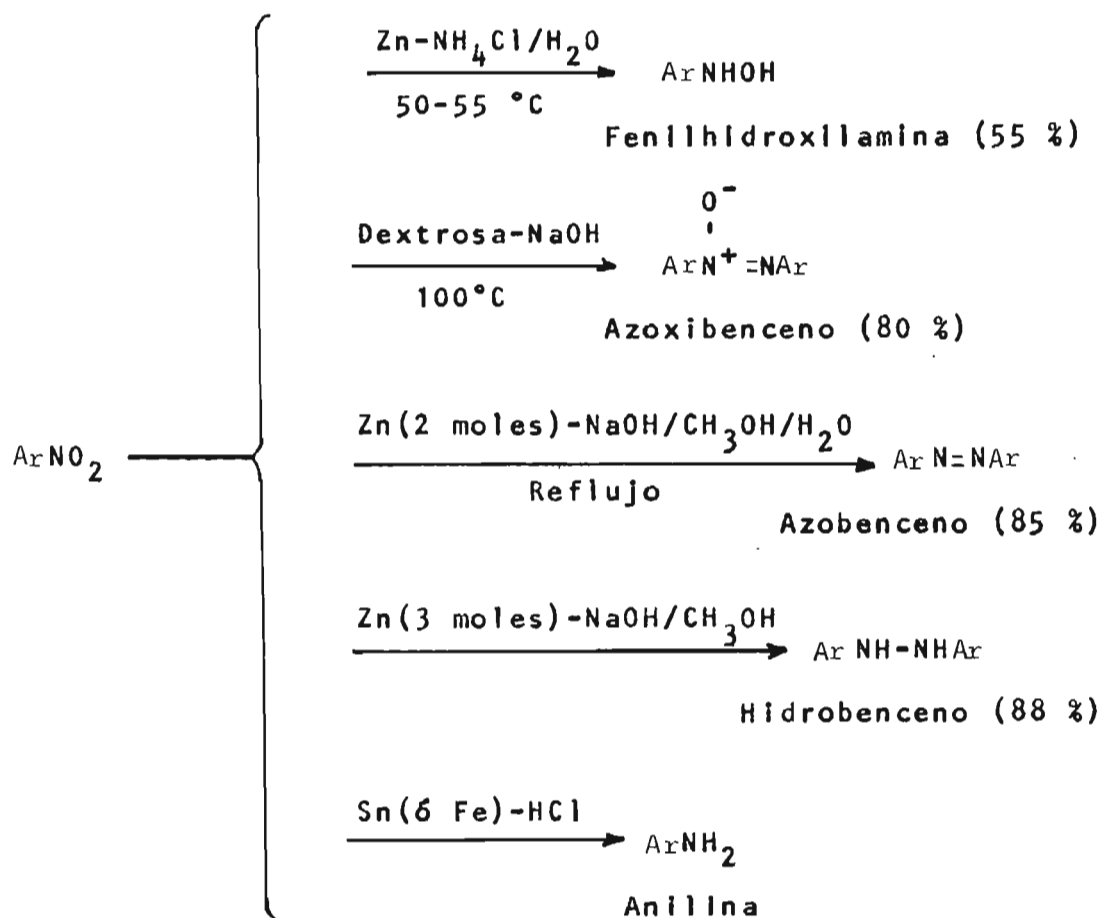
REDUCCION DE NITROCOMPUESTOS A AMINAS PRIMARIAS. La reducción de nitrocompuestos alifáticos a aminas es de poca importancia, porque el grupo es fácilmente introducido por una gran variedad de métodos, por ejemplo: a partir del haluro y una amina. El hidruro de litio y aluminio y la reducción catalítica sobre níquel-Raney son dos métodos apropiados (Tabla VIII-IX, apéndice).

La reducción de nitrocompuestos aromáticos es mucho más importante, porque el grupo nitro puede ser introducido dentro de una amplia variedad de sistemas aromáticos por nitración; sin embargo, el grupo amino solo puede ser introducido directamente dentro de estos compuestos aromáticos los cuales son fuer-

temente activos a los nucleófilos.

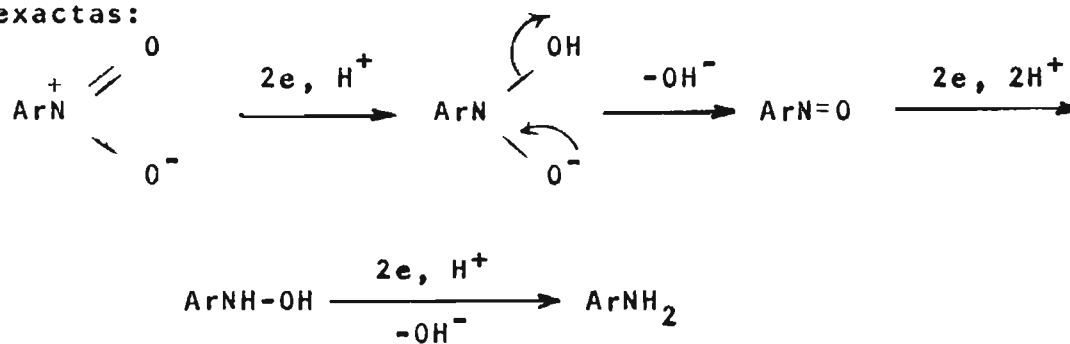


Varios tipos de productos de reducción son obtenidos, como se ilustra para el nitrobeneno:



Entre los mejores métodos están: i) Reducción química en medio ácido, básico o neutro, empleando agentes tales como cinc y ácido, estaño y ácido, hierro y agua con cantidades catalíticas de ácido, o sodio y alcohol; ii) Hidrogenación catalítica empleando cualquier catalizador, incluso níquel, platino, cromito de cobre o paladio; - iii) Reducción electrofítica en medio alcalino o neutro. La más útil suele ser la hidrogenación catalítica; pero la reducción química a veces es capaz de evitar la reducción de otros grupos atacados por el método catalítico; un método excelente es la reducción química con hierro y agua, esencialmente neutra, pues evita las reacciones secundarias.

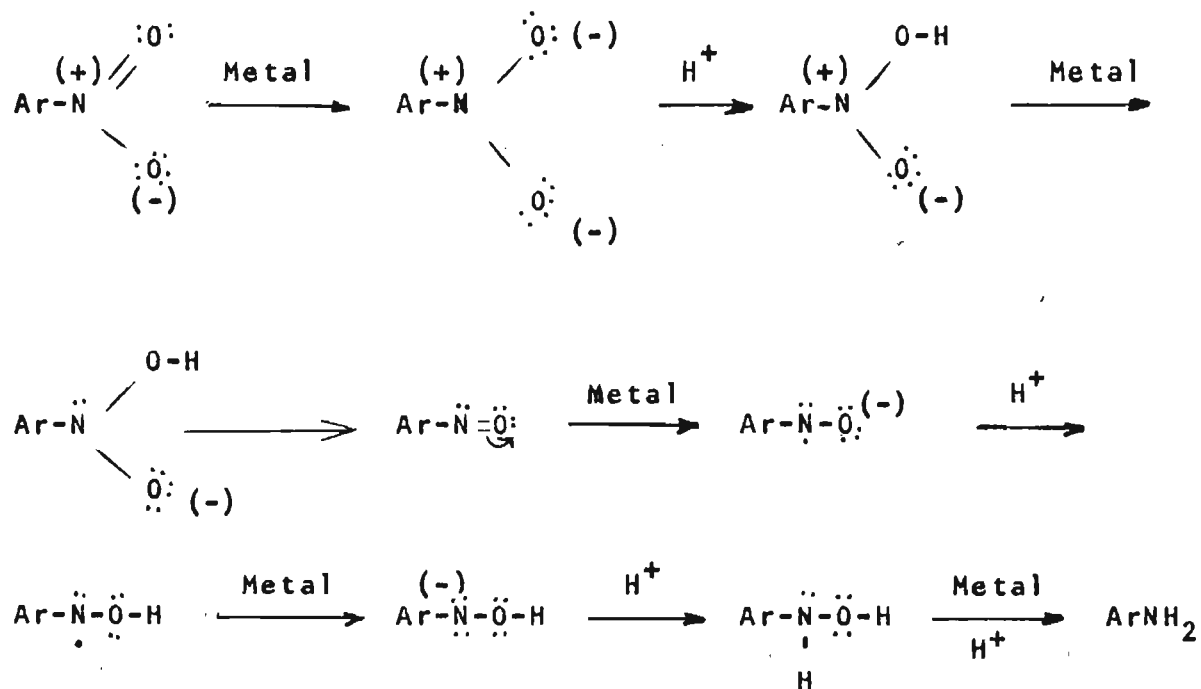
La reducción catalítica controlada ocurre en etapas exactas:



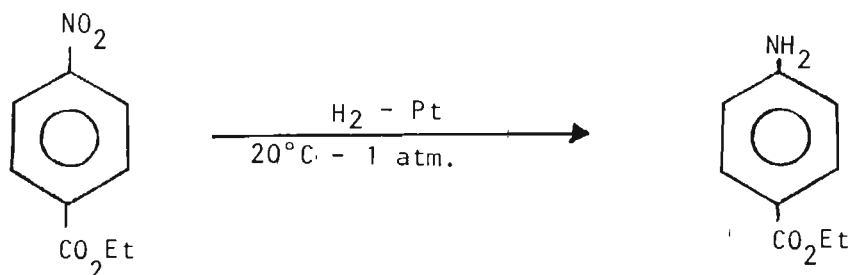
el problema es encontrar un reactivo selectivo el cual deje intactos los otros grupos reducibles. Así, el reactivo standard para reducir nitrobeneno a anilina,

estaño y ácido clorhídrico no es apropiado para muchos nitrocompuestos sustituidos.

Al emplear metales y ácido se sugieren los siguientes pasos:

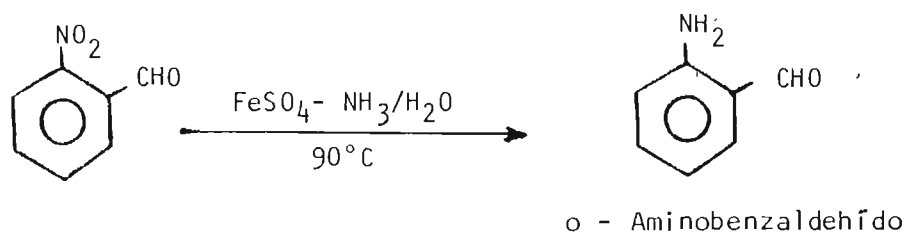
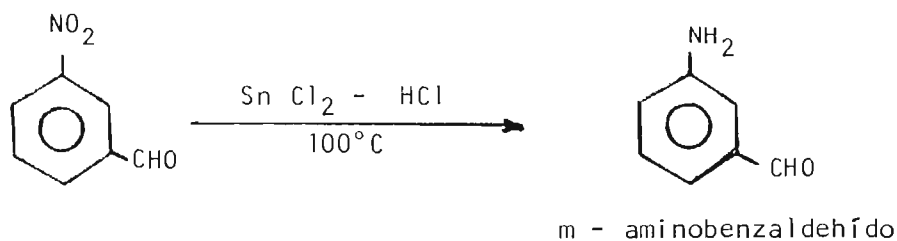


Los métodos catalíticos son apropiados con tal que no estén presentes enlaces del tipo C=C y C≡C; por ejemplo:



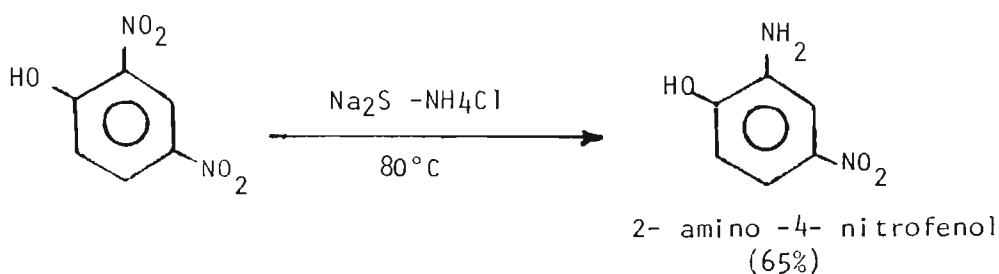
p. - aminobenzoato de etilo
(90 - 100 %)

La transferencia de hidrógeno por hidrazina sobre paladio es también muy efectiva, pudiendo emplearse reactivos de tipo suave:

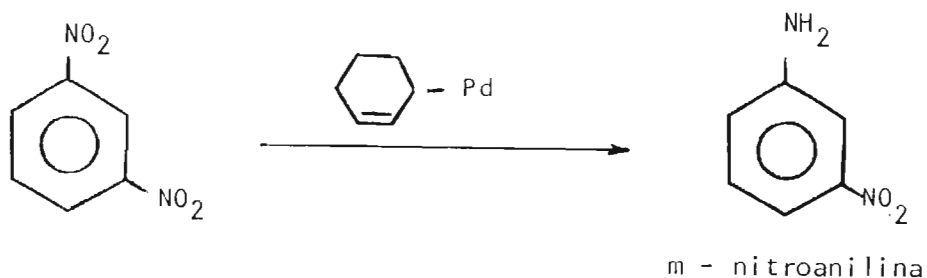


como complemento a las reacciones anteriores se puede anotar que la reducción del grupo aldehídico, sin afectar al grupo nitro, puede ser efectuada con borohidruro de sodio.

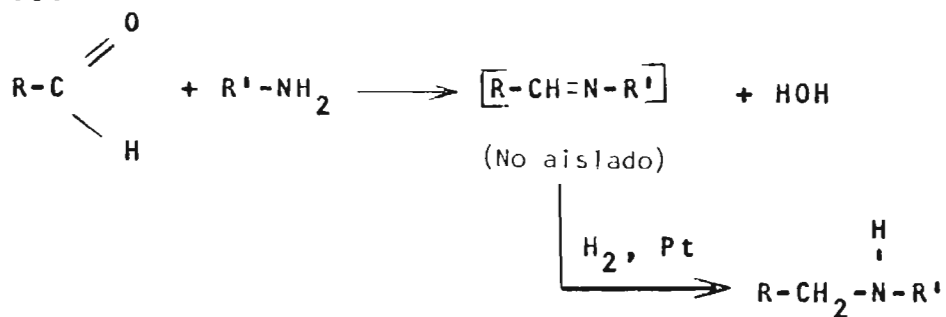
También es posible reducir un grupo nitro en presencia de otro, el método más antiguo emplea sulfuro de amonio:



pero los métodos catalíticos son usualmente más eficientes:

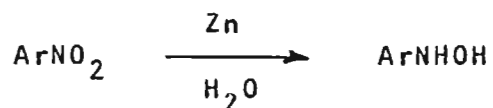


Las aminas secundarias casi siempre se obtienen a partir de las aminas primarias, un método satisfactorio es:



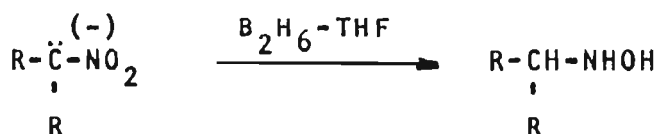
los grupos R pueden ser alifáticos o aromáticos.

REDUCCION DE NITROCOMPUESTOS A HIDROXILAMINAS.

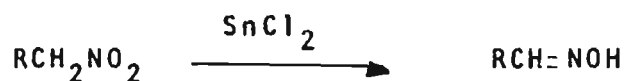


Cuando los nitrocompuestos aromáticos son reduci-

dos con zinc y agua bajo condiciones neutras, son formadas las hidroxilaminas. El Diborano en Tetrahidrofura no reduce nitrocompuestos alifáticos (en la forma de sus sales) a hidroxilaminas:

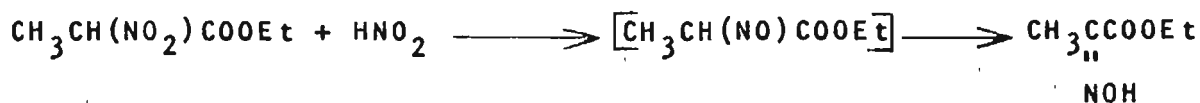


REDUCCION DE NITROCOMPUESTOS A OXIMAS

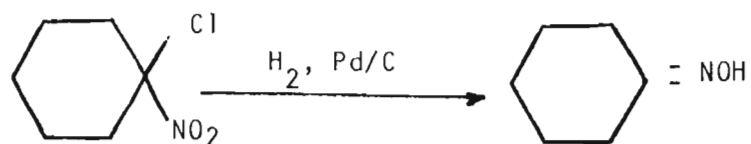


Los nitrocompuestos, los cuales contienen un hidrógeno α , pueden ser reducidos a oximas con cloruro de estaño. La reducción directa con Zn y ácido acético da bajos rendimientos debido a la completa reducción hasta

aminas, poco cloruro de estaño dá mejores resultados. El ácido nitroso también transforma ciertos nitrocompuestos en oximas por desplazamiento del grupo nitro por el grupo nitroso:



La hidrogenación catalítica de α -cloro-nitrocompuestos dá buenos rendimientos de oximas.

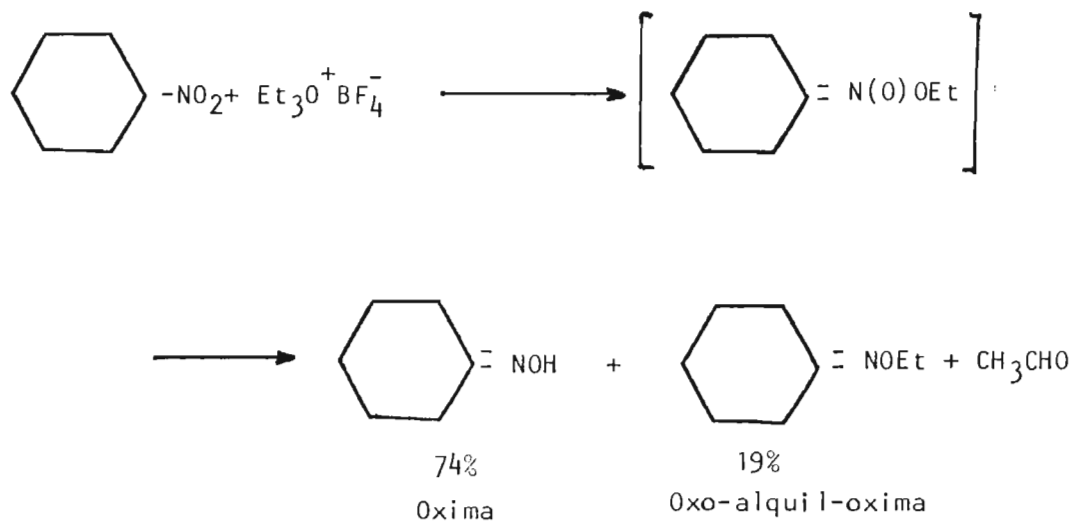


Los nitrocompuestos son reducidos a oximas por su reacción con haluros de bencilo sustituidos, y es obtenido el aldehído correspondiente al haluro de bencilo.

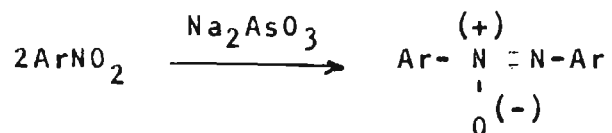
La reacción está así relacionada con la reacción de Sommelet:



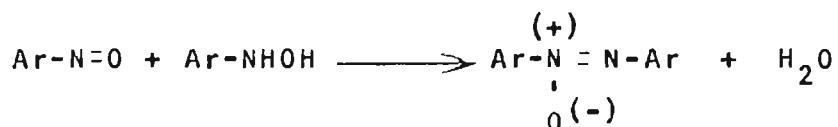
La reducción de nitrocompuestos con sales de trialquilamonio dá una mezcla de oxima y o-alquil-oxima:



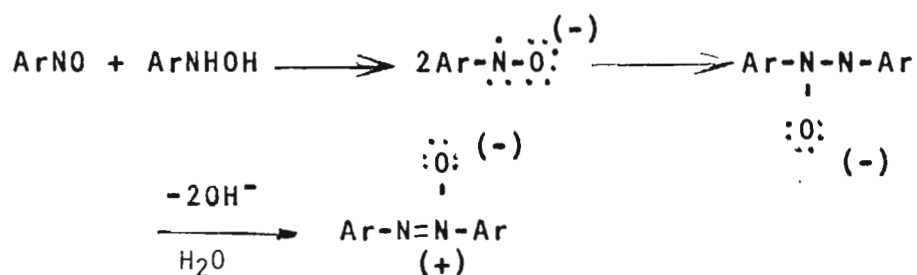
REDUCCION DE NITROCOMPUESTOS A AZOXICOMPUESTOS. (*)



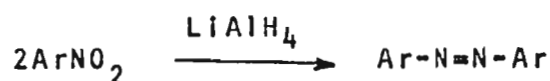
Los azoxicompuestos pueden ser obtenidos a partir de nitrocompuestos con ciertos agentes reductores, notablemente con arsenito de sodio, etóxido de sodio y glucosa; el KBF_4 produce azoxicompuestos solo cuando hay grupos atractores de electrones en el anillo. El mecanismo más probable es que una molécula de nitrocompuesto es reducida a un nitrosocompuesto y otra a una hidroxilamina, y éstos se combinan:



Los nitrosocompuestos y las hidroxilaminas se combinan para dar azoxicompuestos. El paso de la combinación es rápido comparado con el proceso de reducción. El mecanismo del paso de combinación, incluye la conversión de ambos intermediarios en radicales o anion-radicales, los cuales han sido detectados por resonancia de spin del electrón. En presencia de base, son formados anión-radicales del nitrosobenceno, los cuales se acoplan:

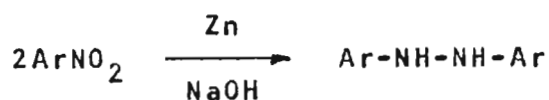


REDUCCION DE NITROCOMPUESTOS A AZOCOMPUESTOS



Los nitrocompuestos pueden ser reducidos a azocompuestos con varios agentes reductores, de los cuales el LiAlH_4 y Zn alcalino son los más comunes. (Tabla V-VII, apéndice). Pequeños cambios en las condiciones de uso de tales reactivos pueden conducir a un azo o azoxicompuesto. La reacción es análoga a la anterior (*), la cual puede ser vista como una combinación de ArN=O y ArNH_2 . Sin embargo, cuando se emplea $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$, como agente reductor, se demuestra que los azoxicompuestos son intermediarios. Los Nitrosocompuestos pueden ser reducidos a azocompuestos con LiAlH_4 .

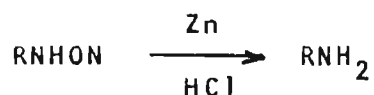
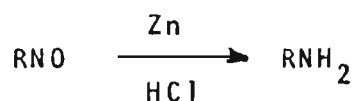
REDUCCION DE NITROCOMPUESTOS A HIDRAZOCOMPUESTOS.



Los nitrocompuestos pueden ser reducidos a hidrazocompuestos con zinc e hidróxido de sodio, electrolíticamente o con LiAlH_4 mezclado con un cloruro metálico tal como TiCl_4 o VCl_3 .

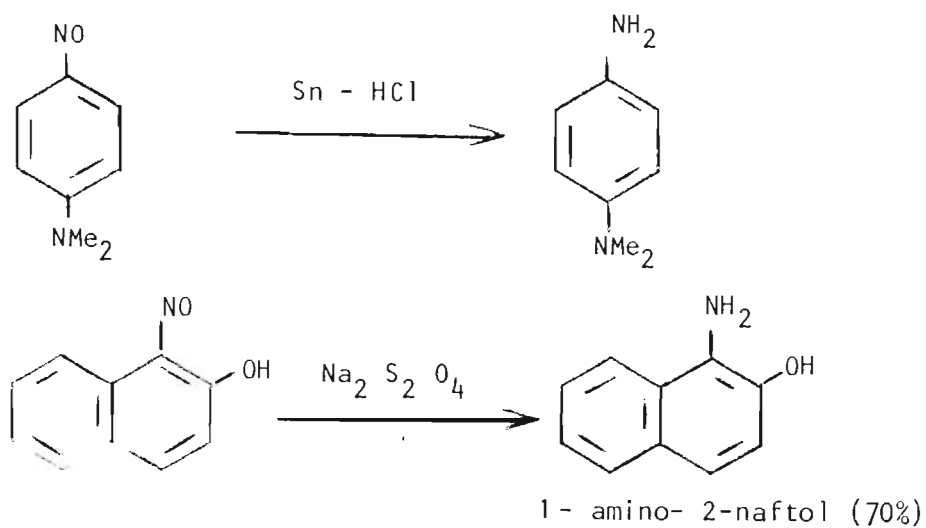
La reducción ha sido realizada con hidrato de hidrazina y níquel-Raney.

REDUCCION DE NITROSOCOMPUESTOS E HIDROXILAMINAS A AMINAS



Los nitrosocompuestos e hidroxilaminas pueden ser reducidos a aminas, por los mismos reactivos que reducen a los nitrocompuestos. (Tabla VIII, apéndice)'

Los C-Nitrosocompuestos pueden ser convertidos en hidroxilaminas por reducción electrolítica controlada. La reducción a aminas es llevada a cabo normalmente por agentes donadores de electrones, por ejemplo:

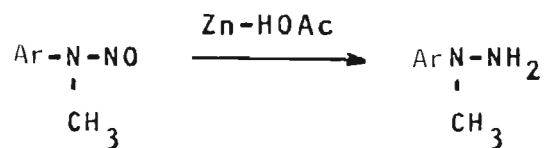


Estas reacciones son comúnmente usadas para obtener grupos aminos en núcleos aromáticos, los cuales son fuertemente activados frente a electrófilos, de ahí que a menudo es más fácil nitrosar estos compuestos que nitrarlos.

Los N-Nitrosocompuestos son reducidos, de manera similar, por reactivos donadores de electrones suaves a hidrazinas sustituidas:

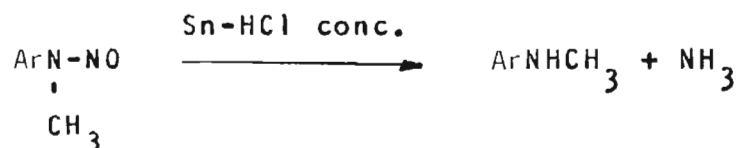


por ejemplo:



Los agentes reductores fuertes rompen el enlace

N-N:

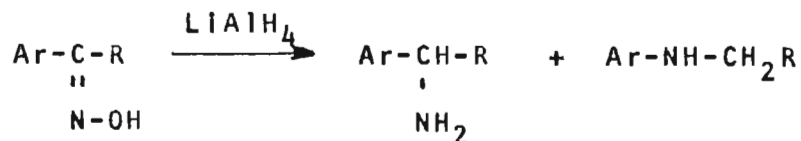


REDUCCION DE OXIMAS A AMINAS PRIMARIAS

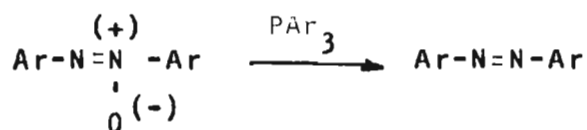
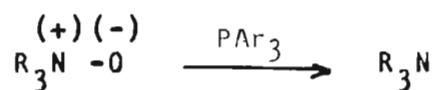
Las Aldoximas o Cetoximas pueden ser reducidas a aminas primarias con LiAlH_4 . Otros agentes oxidantes, los cuales dan esta reacción son zinc y ácido acético, etóxido de sodio, y sodio y metanol en amoníaco líquido. La hidrogenación catalítica es también efectiva.



Con algunas oximas (usualmente aromáticas), surgen aminas secundarias a partir de un reordenamiento, son productos laterales y a veces los productos más importantes:



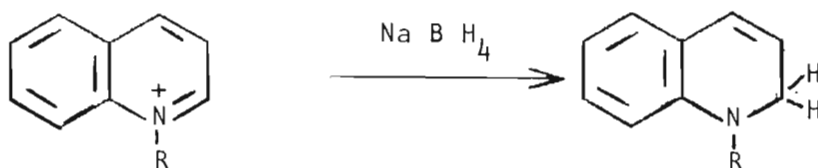
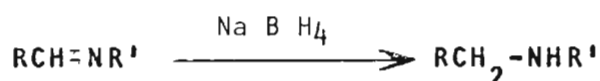
REDUCCION DE AMINOOXIDOS Y AZOXICOMPUESTOS



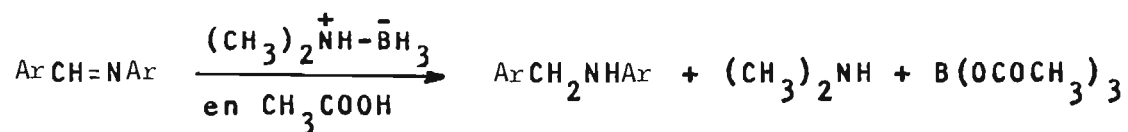
Los aminoóxidos y azoxi-compuestos (ambos, alquilo y arilo) pueden ser reducidos prácticamente cuantitativamente con trifenilfosfina. También se han empleado otros agentes reductores como LiAlH_4 , PCl_3 y azufre. Los óxidos de nitrilo $\text{R}-\overset{(+)}{\text{C}}=\overset{(-)}{\text{N}}-\text{O}$ pueden ser reducidos a nitrilos con trialquilfosfinas.

REDUCCION DE IMINAS

Las iminas del tipo $\text{RCH}=\text{NR}'$ y $\text{RCH}=\overset{+}{\text{N}}\text{R}'_2$ pueden ser reducidas selectivamente con borohidruro de sodio:

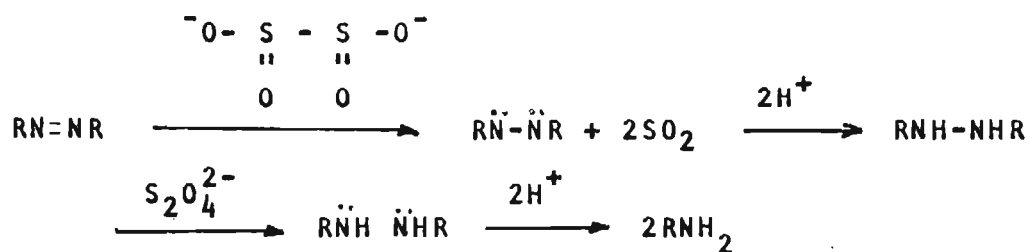


Un nuevo y aparentemente reactivo general es el di metilaminoborano, el cual reduce C=N sin reducir grupos ácidos, ésteres o nitro, dando altos rendimientos:

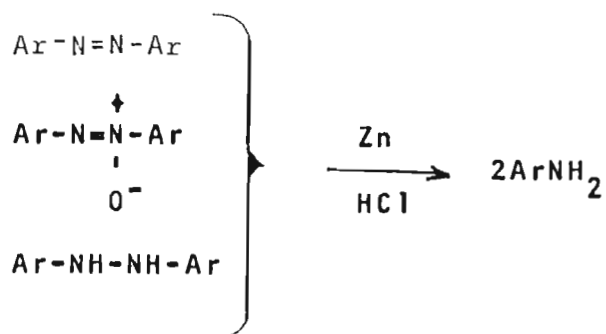


REDUCCION DE AZOCOMPUESTOS

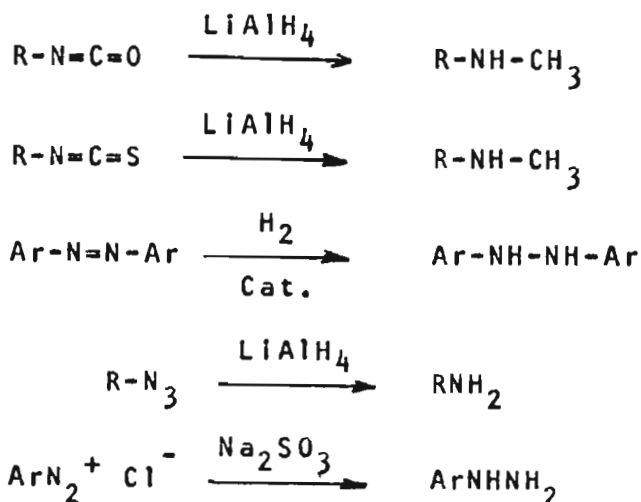
Los azocompuestos son reducidos a hidrazocompuestos por hidruro de litio y aluminio en presencia de un ácido de Lewis. Un tipo más usual de reducción es llevado a cabo con ditionito de sodio, el cual rompe el enlace N=N para dar aminas:



Los azo, ozoxi e hidrazocompuestos pueden ser todos reducidos a aminas, usando frecuentemente como agentes oxidantes metales (notablemente zinc) y ácidos, y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$:

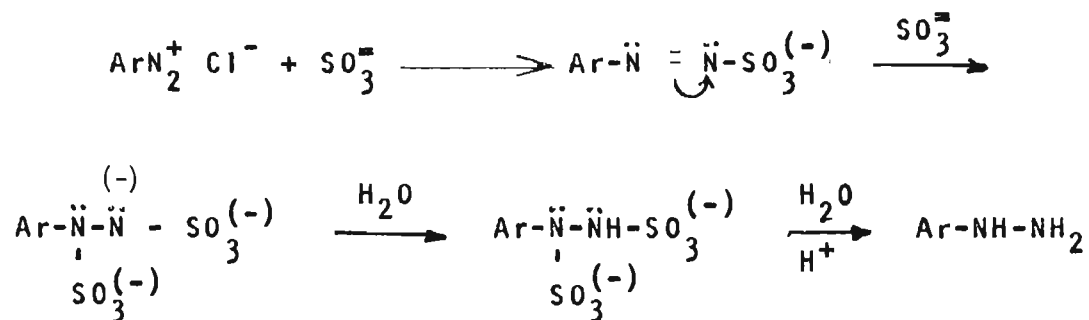


REDUCCION DE COMPUESTOS NITROGENADOS DIVERSOS



Los isocyanatos e isotiocyanatos son reducidos a metilaminas, y las azinas a aminas primarias, sobretrándolas con LiAlH_4 . El LiAlH_4 , usualmente no reduce azocompuestos; realmente éstos son productos a partir de la reducción de los nitrocompuestos con ese reactivo pero pueden ser reducidos a hidrazocompuestos por hidrogenación catalítica. Las sales de diazonio

son reducidas a hidrazinas por sulfito de sodio. Esta reacción probablemente tiene un mecanismo nucleofílico:



el producto inicial es una sal de ácido hidrazinsulfónico, el cual es convertido a la hidrazina por tratamiento ácido.

CAPITULO No. 8

PARTE EXPERIMENTAL

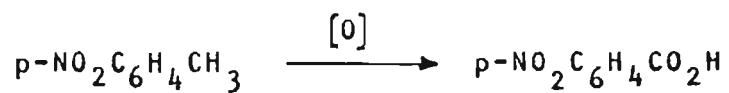
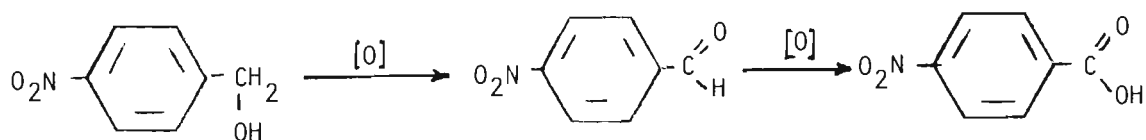
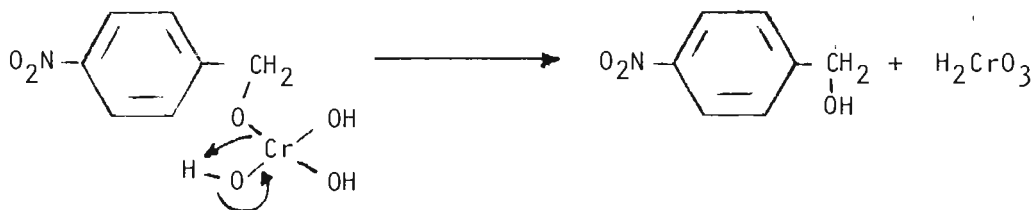
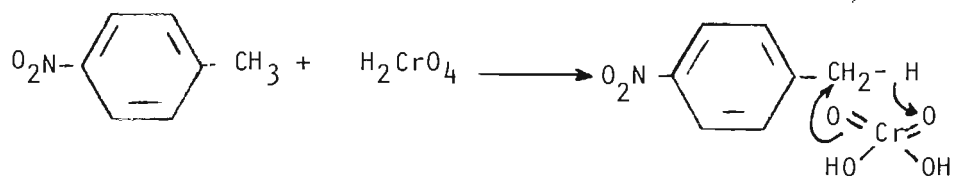
Este capítulo tiene como objetivo, la aplicación directa del fenómeno redox en las síntesis orgánicas.

Consta de nueve experimentos en los cuales se aborda solamente la ecuación general, el mecanismo y el procedimiento; en los capítulos anteriores del presente trabajo.

Las prácticas que se han desarrollado son representativas de diferentes tópicos de interés en la parte de la Oxidación-Reducción, de tal manera que se logra adquirir un panorama general de esta parte tan relevante de la Química Orgánica.

Es importante recalcar que con la discusión de los diferentes capítulos queda a criterio de docentes o estudiantes ampliar de una manera crítica y objetiva este trabajo, con la implementación de otras prácticas o investigaciones.

8.1 SINTESIS DEL ACIDO p-NITROBENZOICO.

REACCION:MECANISMO:

PROCEDIMIENTO

En un balón de fondo redondo de 250 ml., disolver 15 gr. de ácido crómico en 45 ml. de agua. Agregar suavemente y con agitación 20 ml. de ácido sulfúrico concentrado.

Adicionar 6 gr. de p-nitrotolueno y dos perlas de ebullición.

Adaptar un tubo Claisen al balón, en la sección recta colocar un termómetro cuyo bulbo se sumerja en la mezcla de reacción, y en la sección curva de este tubo adaptar un refrigerante para reflujo.

Calentar la mezcla y agitar el aparato ocasionalmente cuando la mezcla se vuelve lo suficientemente caliente (usualmente cerca de 75°C). comienza una oxidación exotérmica, y la temperatura se incrementa rápidamente. En este momento remover la llama.

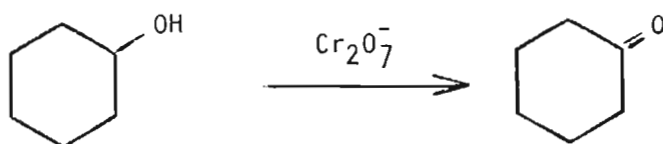
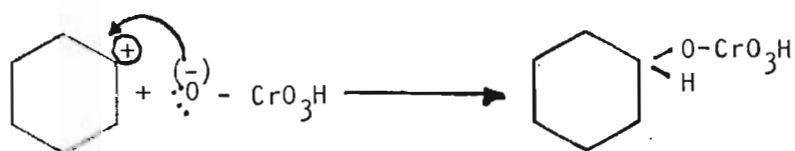
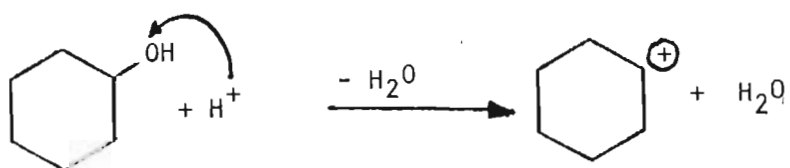
Después que la temperatura deje de aumentar, regresar la llama y refluja por 1 hora. Permitir que la mezcla enfríe por unos minutos y verter con agitación sobre 120 gr. de hielo y un beaker de 250 ml.

Filtrar la mezcla y lavar el precipitado con dos porciones de ácido sulfúrico al 5 %. Transferir el sólido a un beaker de 100 ml., agregar 35 ml. de ácido

sulfúrico al 5 %, y calentar la mezcla sobre un baño de vapor o agua caliente por 10 minutos con agitación ocasional. Enfriar en un baño de hielo y filtrar. Lavar el precipitado con 10 ml de agua. Colocar el sólido en un beaker de 100 ml y disolverlo por agitación en 55 ml de solución de hidróxido de sodio al 5 %. - Clarificar la solución por calentamiento a 45°C con 1 gr. de carbón activado. Filtrar la mezcla. Lavar el carbón activado, con 10 ml de solución de hidróxido al 5 %. Agregar la solución básica a 25 ml de ácido clorhídrico concentrado y 30 gr de hielo, y agitar muy bien la mezcla. Si la mezcla resultante no es fuertemente ácida (usar papel pH), agregar ácido clorhídrico hasta lograrlo.

Filtrar, lavar el precipitado, y recristalizarlo a partir de una mínima cantidad de ácido acético glacial. Secar, determinar el punto de fusión, pesar los cristales y determinar el rendimiento.

8.2 SINTESIS DE LA CICLOHEXANONA.

REACCION:MECANISMO:

PROCEDIMIENTO

Poner 52 ml. de agua en un erlenmeyer de 250 ml. Colocar el frasco en un baño de hielo y agregar 16 ml. de ácido sulfúrico concentrado, agitando ocasional y suavemente con el termómetro por 3 ó 4 minutos. Después agregar 16 ml. de ciclohexanol. Disolver 16 gr. de dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 8 ml. de agua. Agregar lentamente la solución de dicromato al frasco agitando la mezcla con el termómetro.

La velocidad de agitación como de adición debe ser ajustada de tal forma que la temperatura de la mezcla se mantenga de 22° a 30°C. Agitar de 3 a 4 minutos después que la solución de dicromato ha sido agregada.

Remover el frasco del baño del hielo; pero, mantenerlo cerca por sí es necesario enfriar la mezcla nuevamente. Dejar en reposo por 80 minutos. Agitar la mezcla y controlar la temperatura después de 5 minutos; repetir esto cada 10 minutos. Si la temperatura llega a 30°C regresar el frasco al baño de hielo, y agitar hasta que la temperatura baje a 20°. Remover el frasco del baño de hielo y proceder según las instrucciones anteriores.

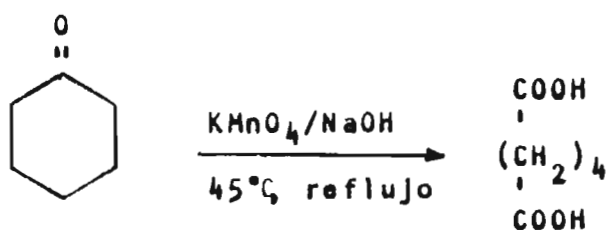
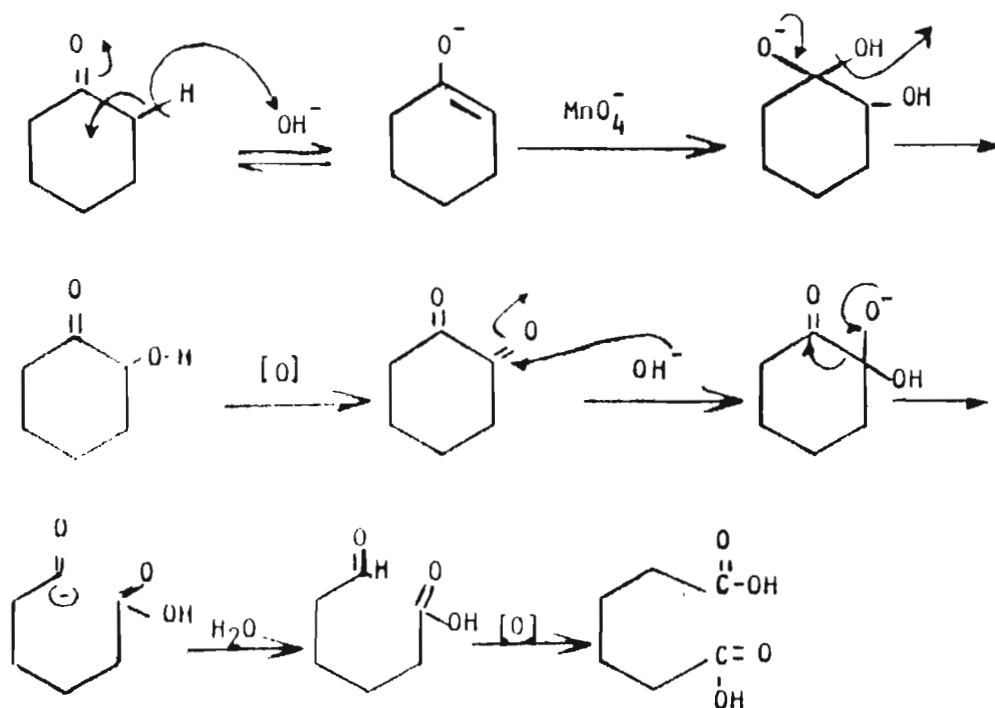
Enfriar la mezcla de 0° a 5°C. Ponerla en un embudo de separación y drenar. Guardar la capa orgánica, extraer con éter la capa acuosa y juntarlos.

Lavar la capa orgánica con 15 ml. de solución fría de bicarbonato de sodio al 10% y 15 ml. de hielo. Agregar de 3 a 4 gr. de cloruro de calcio al embudo separador y agitar, drenar la capa acuosa, repetir hasta que el cloruro de calcio no se disuelva. Colocar la ciclohexanona dentro de un balón de fondo redondo de 50 ml., eliminando el sólido no diluido. Destilar la mezcla y coleccionar la fracción que a 150-157°C es un frasco previamente pesado. Pesar el producto y calcular el rendimiento.

8.3 SINTESIS DEL ACIDO ADIPICO

a) OXIDACION DE LA CICLOHEXANONA

b) OXIDACION DEL CICLOHEXENO

a) OXIDACION DE LA CICLOHEXANONA.REACCION:MECANISMO:

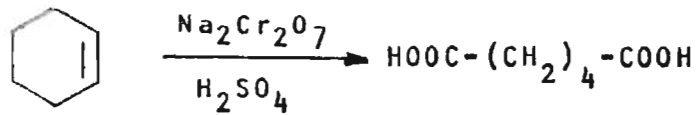
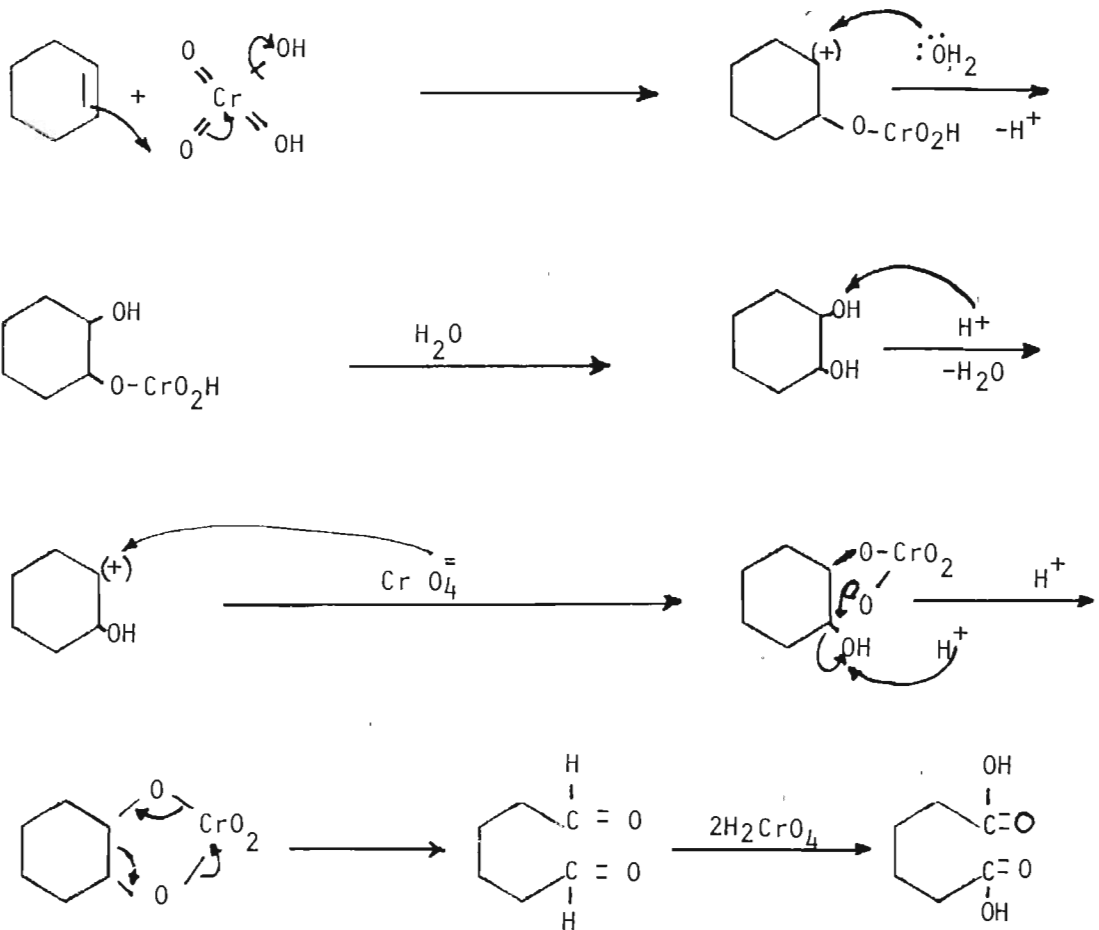
PROCEDIMIENTO:

En un erlenmeyer de 500 ml mezclar 0.1 mol de ciclohexanona, y una solución de 0.2 moles de permanganato en 250 ml de agua.

Añadir a la mezcla 2 ml de hidróxido de sodio 3 N. La mezcla debe mantenerse a 45°C enfriándola intermitentemente con un baño de hielo o agua fría. Cuando la temperatura ya no sube, se deja reposar en el baño por 5 ó 10 minutos adicionales, y luego se completa la reacción refluendo por unos pocos minutos.

Se hace la prueba para permanganato, siguiendo la técnica descrita en el experimento No. 8.7 y el remanente se destruye con bisulfito hasta un resultado negativo. Se filtra al vacío y el filtrado se concentra por calentamiento, aproximadamente a 65 ml por calentamiento sobre la llama. Si el concentrado es coloreado se clarifica con carbón activado recalentando la solución a ebullición por unos minutos y filtrando.

Acidular con ácido clorhídrico concentrado, hasta obtener prueba positiva frente al papel litmus y agregar 15 ml de ácido en exceso. Dejar enfriar la solución a temperatura ambiente y aislar el precipitado por filtración al vacío, recrystalizar con una mezcla etanol-agua si es necesario.

b) OXIDACION DEL CICLOHEXENO.REACCION:MECANISMO:

PROCEDIMIENTO:

Disolver cuidadosamente 30 ml de ácido sulfúrico concentrado en 30 gr de hielo picado contenidos en un erlenmeyer de 250 ml.

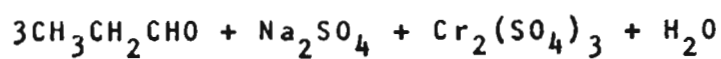
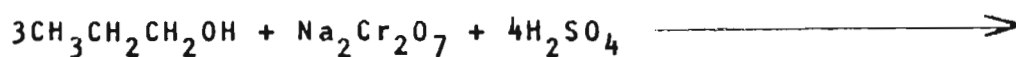
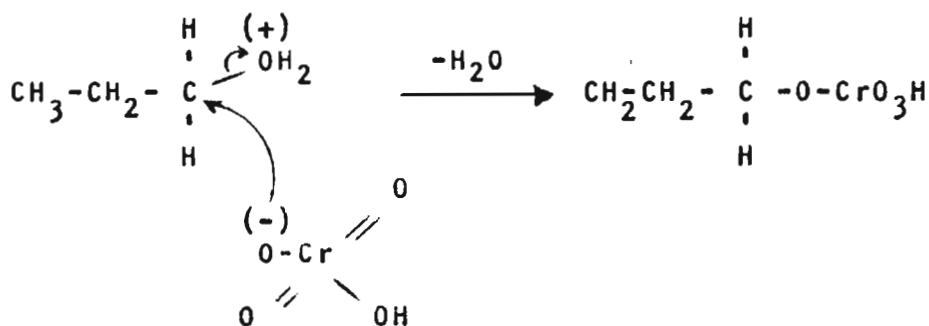
Añadir a la solución 4 ml de ciclohexeno, agite la mezcla hasta que se disuelva el hidrocarburo. Colocar el erlenmeyer en un baño de hielo y después agregar, gota a gota, agitando con un termómetro y manteniendo siempre la temperatura entre 25° y 60°C, una disolución preparada con 9 gr de dicromato de sodio en 10 ml de agua.

Terminada la adición, la suspensión verdosa se calienta en B. M. durante 10 minutos.

El contenido se vierte en 30 gr. de hielo y la mezcla se coloca en un baño de hielo durante 30 minutos, los cristales se filtran al vacío se lavan con 2 ml. de agua helada y se recristalizan en la mínima cantidad de agua caliente.

8.4 SINTESIS DEL PROPIONALDEHIDO

(OXIDACION DEL ALCOHOL n-PROPILICO)

REACCION:MECANISMO:

PROCEDIMIENTO:

Disolver 50 gr de dicromato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 265 ml de agua. Agregar cuidadosamente con enfriamiento y agitación 35 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Adaptar a un frasco de 3 bocas de 500 ó 1000 ml un termómetro en la boca central, cuyo bulbo se sumerja en el líquido, en una boca lateral adaptar un embudo de separación y en la otra un tubo Claisen, cuya sección recta se anula con un tapón y el otro extremo se conecta a un termómetro y condensador, mediante tubo Y, el claisen tiene la ventaja de servir parcialmente como una columna de fraccionamiento. Desconectar el frasco de reacción e introducir dentro de él 30 gr (37.3 ml, 0.5 moles) de alcohol n-propílico y unas perlas de ebullición. Montar el frasco asegurándolo sobre un anillo y sostenido por una malla de alambre y conectar el aparato de destilación.

Agregar con sumo cuidado la solución acidificada de dicromato al embudo (la llave debe estar cerrada), conectar como frasco colector un pequeño erlenmeyer en un baño de hielo.

Calentar el alcohol n-propílico, justamente hasta que los vapores alcancen la parte baja de la columna de fraccionamiento. Entonces verter la solución de dicromato en un curso de 20 minutos, a una velocidad tal que la temperatura en el líquido permanezca abajo de 75°C , pero puede ser necesario calentar la mezcla con una llama pequeña ocasionalmente, de acuerdo que la temperatura baje de 65°C .

Después que toda la solución de dicromato ha sido agregada, continuar el calentamiento por 15 minutos aproximadamente con una llama suave, coleccionar todo el destilado proveniente por debajo de 80°C , registrado por el termómetro en la cabeza del destilador. Estas dos fases del destilado consisten de una capa superior de aldehído con una considerable cantidad de alcohol n-propílico, y una pequeña capa inferior de agua. Transferirlo a un pequeño embudo separador y drenar el agua. Agregar 4 gr de sulfato de magnesio anhídrido, directamente al aldehído en el embudo, y rotar la mezcla ocasionalmente.

Cuando el líquido está seco, lo cual se indica por el desaparecimiento de la turbidez, decantarlo a través de la boca del embudo, filtrarlo si es necesar-

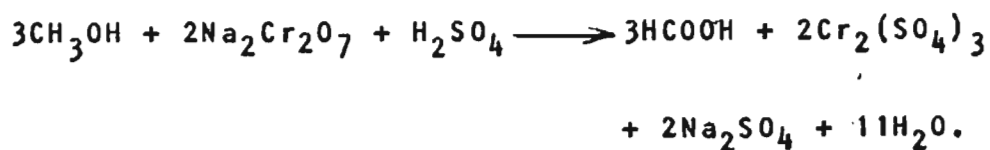
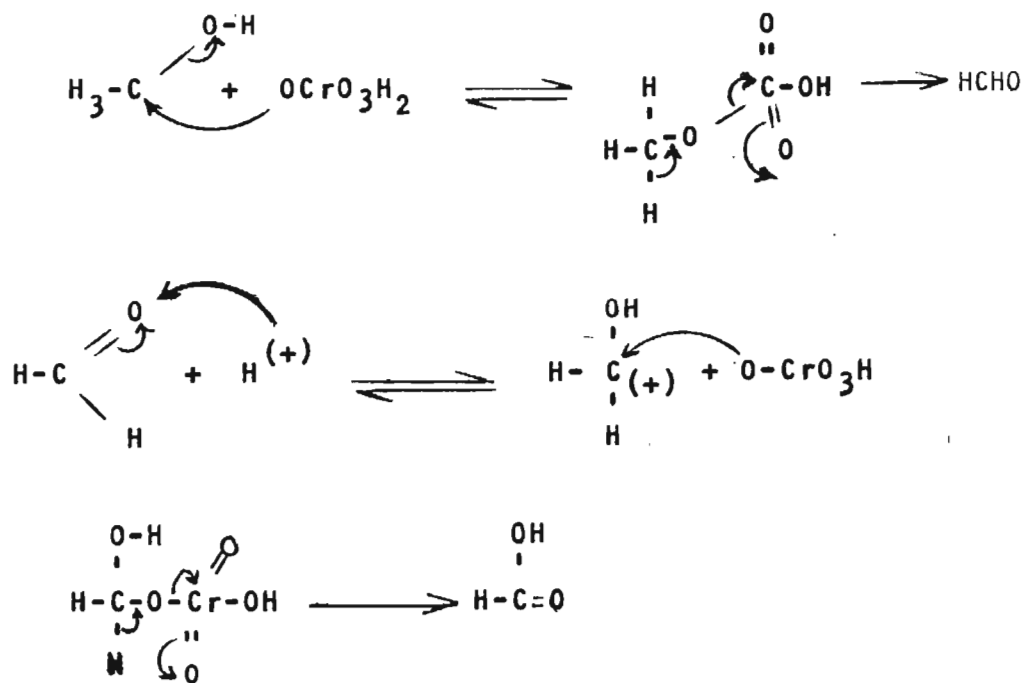
rio. Destilarlo a través de una pequeña columna de fraccionamiento, usando como colector un pequeño frasco, pesado previamente, colocado en un baño de hielo.

Colectar como propionaldehído toda la fracción que destila arriba de 54°C . El punto de ebullición a 760 mm del propionaldehído puro es de 49°C . Usar el propio aldehído para pruebas y preparación de derivados.

8.5 SINTESIS DEL ACIDO FORMICO.

a) OXIDACION DEL METANOL

b) DESCOMPOSICION DEL ACIDO OXALICO

A) OXIDACION DEL METANOLREACCION:MECANISMO:

PROCEDIMIENTO:

En un balón de 200 ml se colocan 50 ml de agua y 16 gr de dicromato de sodio.

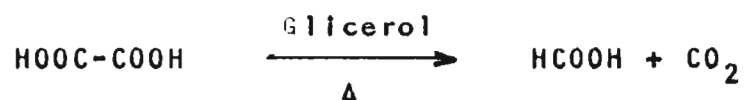
Tan pronto como el sólido se disuelve, se añaden 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y se adapta un condensador para reflujo.

Agregar 10 ml de metanol en porciones de 1 ó 2 ml a través del condensador dejando que se desarrolle la reacción exotérmica antes de agregar la siguiente porción. Agitar el balón frecuentemente y cuando ya no se desarrolla más calor monte un sistema de destilación simple y recoja de 25 a 30 ml. de líquido.

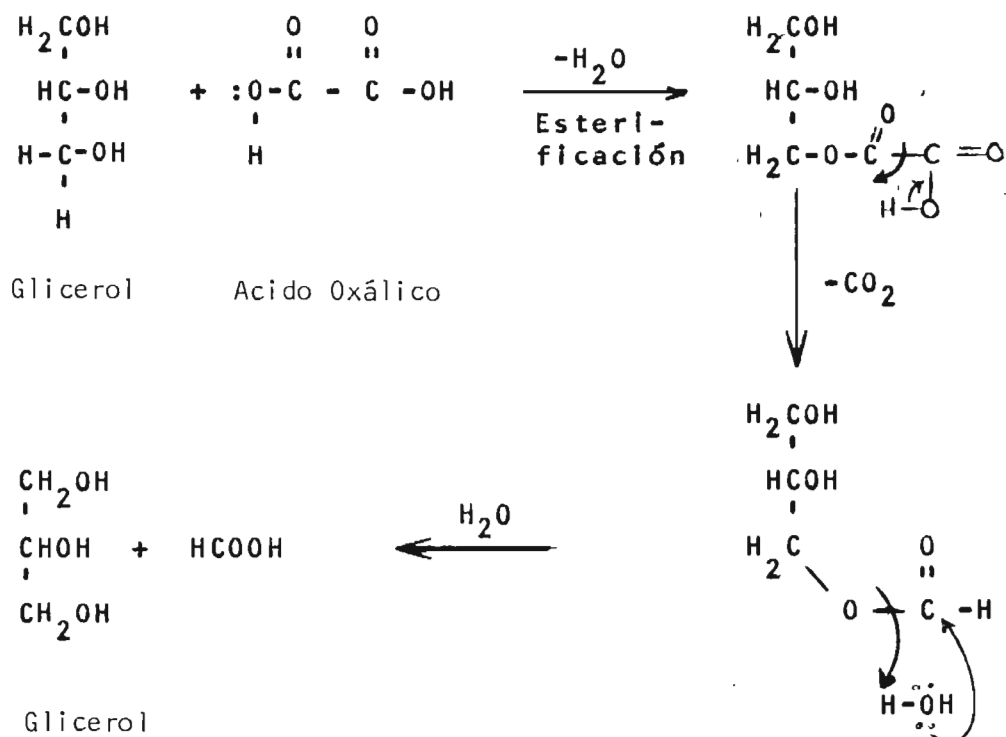
El destilado contiene una solución de ácido fórmico.

B) DESCOMPOSICION DEL ACIDO OXALICO

REACCION:



MECANISMO:



PROCEDIMIENTO:

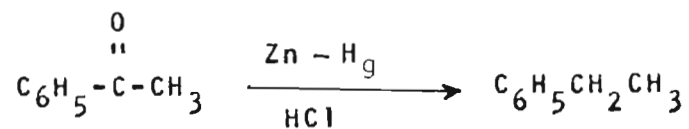
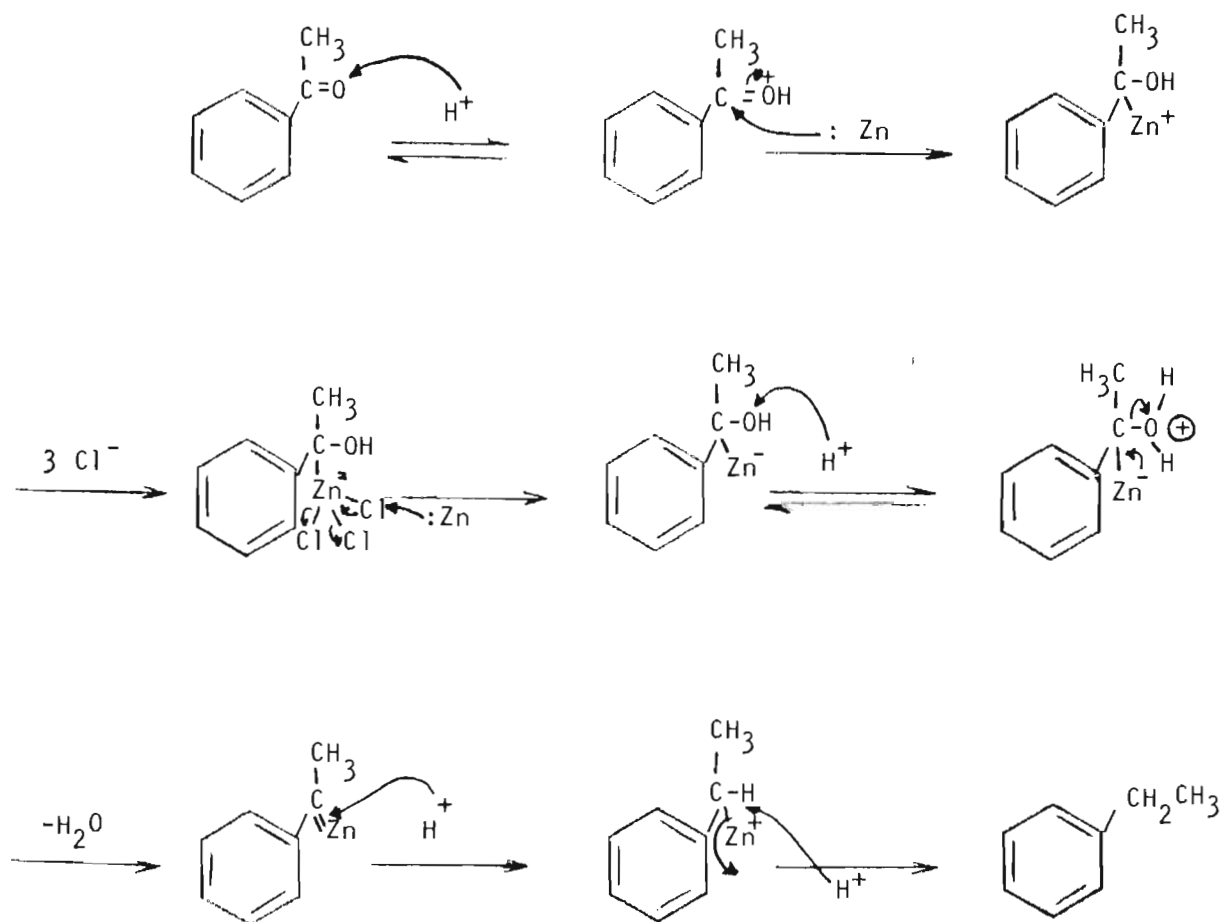
Colocar 30 ml de glicerol en un balón de 200 ml y calentar hasta 180-185°C para evaporar el agua presente. Dejar enfriar el líquido hasta 100°C y agregar 25 gr de ácido oxálico previamente deshidratado.

Adaptar un tubo Claisen al balón; en la Sección recta colocar un termómetro de tal forma que el bulbo quede sumergido y en el otro extremo adaptar un condensador.

Calentar suavemente el balón agitando frecuentemente para obtener una mezcla uniforme. Elevar la temperatura hasta 110-115°C y mantenerla allí por 7 minutos; - la evolución del dióxido de carbono comienza a los 90°C y gran cantidad del gas se desprende en el rango de temperatura antes indicado. Finalmente aplique suficiente calor para -- aumentar la temperatura hasta 130°C en un intervalo de 15 minutos. Durante este período destilan cerca de - 12 ml de ácido fórmico acuoso (aprox. 50 %).

Se interrumpe la destilación, se enfría el sistema a 90°C y se agregan otros 25 gr de ácido oxálico anhidro. Se aplica calor de la misma manera y se colecta una cantidad adicional de ácido fórmico acuoso, finalizando la destilación cuando la temperatura alcanza a los 140°C. El porcentaje de rendimiento puede lograrse por titulación con hidróxido de sodio al 10 %.

8.6 SINTESIS DEL ETILBENCENO A PARTIR DE LA ACETOFENONA.

REDUCCION DE CLEMMENSEN.REACCION:MECANISMO:

PROCEDIMIENTO:

En un balón de 250 ml se colocan 30 gr de Cinc, 2 gr de Cloruro de mercurio, 2 ml de ácido clorhídrico concentrado y 35 ml de agua.

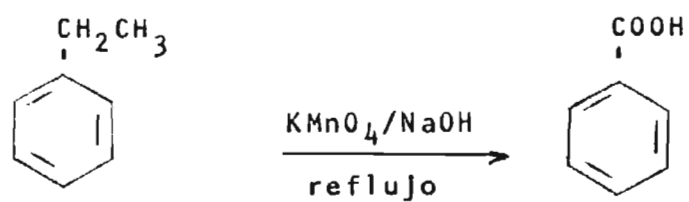
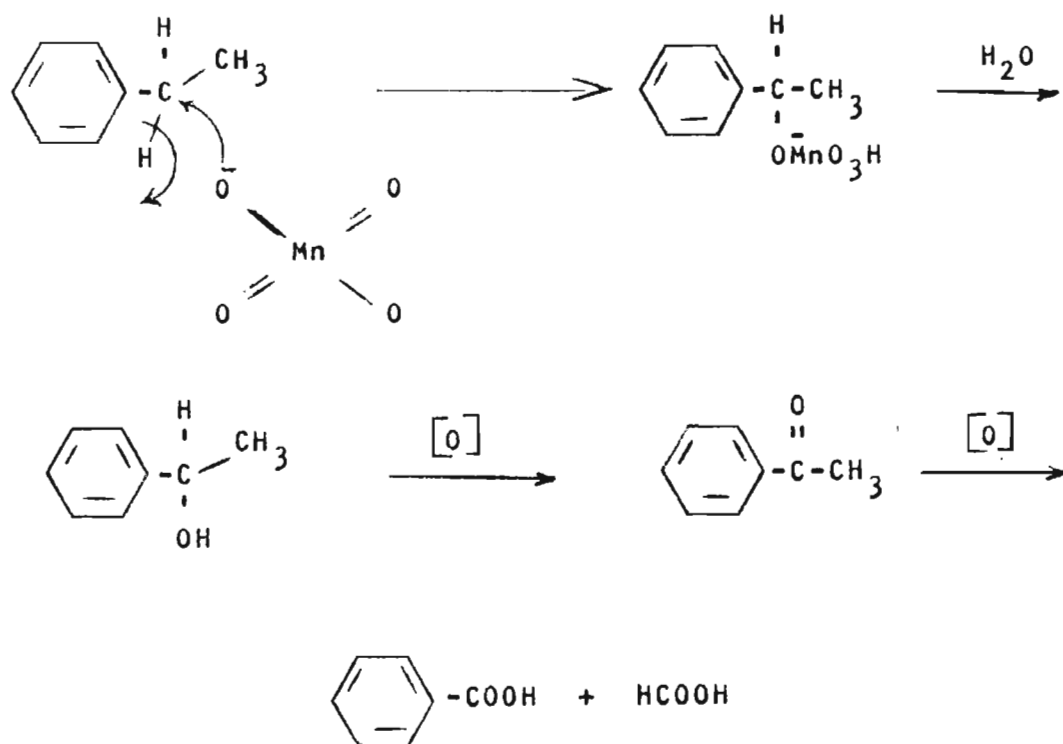
La mezcla se agita durante cinco minutos, se deja reposar, y se decanta la solución acuosa con cuidado.

Inmediatamente se añaden 35 ml de agua, 5 ml de ácido acético glacial y 35 ml de ácido clorhídrico concentrado y 18 gramos de acetofenona (la cetona requerida). Reflujar la mezcla por 3 horas. Cada hora se agregan 10 mililitros de ácido clorhídrico concentrado.

Se separan las dos capas y se hacen extracciones parciales de la capa acuosa con cloruro de metileno, en 3 porciones de 15 ml y se juntan los extractos con el producto. Se lava primero con 15 ml. de NaOH al 5%, y luego con 15 ml. de H₂O. Se seca la mezcla agitándola con 5 o 10 gr. de sulfato de magnesio anhidro.

Se decanta cuidadosamente, se separa el cloruro de metileno por destilación y el producto se recoge entre 134 y 135°C.

8.7 SINTESIS DEL ACIDO BENZOICO A PARTIR DEL ETILBENCENO.

REACCION:MECANISMO:

PROCEDIMIENTO:

En un balón de 500 ml se colocan 0.071 mol de permanganato de potasio, 120 ml de agua, 1.5 ml de hidróxido de sodio 3 N y 0.016 mol de etilbenceno. Adaptar un condensador y reflujar durante 2 horas calentando suavemente para evitar una ebullición violenta.

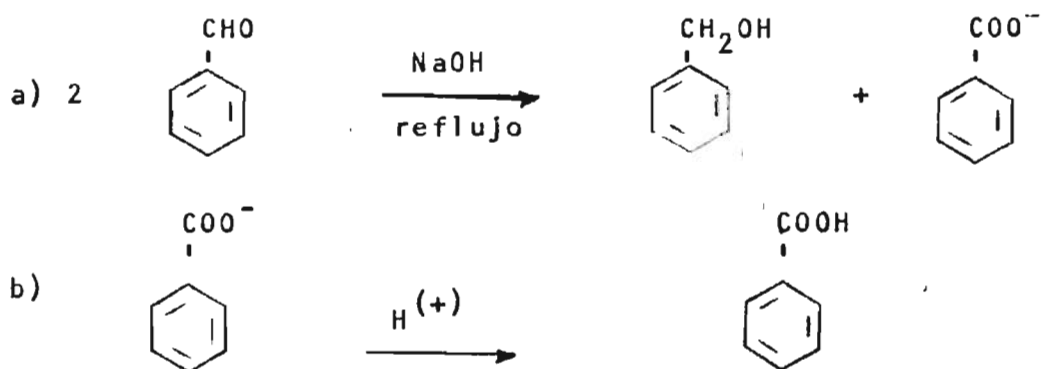
Hacer una prueba para el permanganato no convertido colocando una gota de solución caliente sobre un trozo de papel filtro, observando si se forma un anillo púrpura al rededor de la mancha café del bióxido de manganeso, lo que indica permanganato remanente. Si la prueba es positiva destruir cualquier exceso de permanganato añadiendo pequeñas cantidades de bisulfito de sodio a la mezcla hasta que la prueba de la mancha sea negativa. Agregue 2 gr de papel filtro a la mezcla para promover la rápida filtración; el bióxido de manganeso finamente disperso en el medio tiende a tapar los poros del papel filtro.

Filtrar la mezcla al vacío, lavar el residuo del frasco de reacción con dos porciones de 10 ml de agua caliente, concentrar el filtrado hasta un volumen de 30 ml. aprox. por destilación simple, y si el concentrado es turbio, se clarifica por filtración a gravedad.

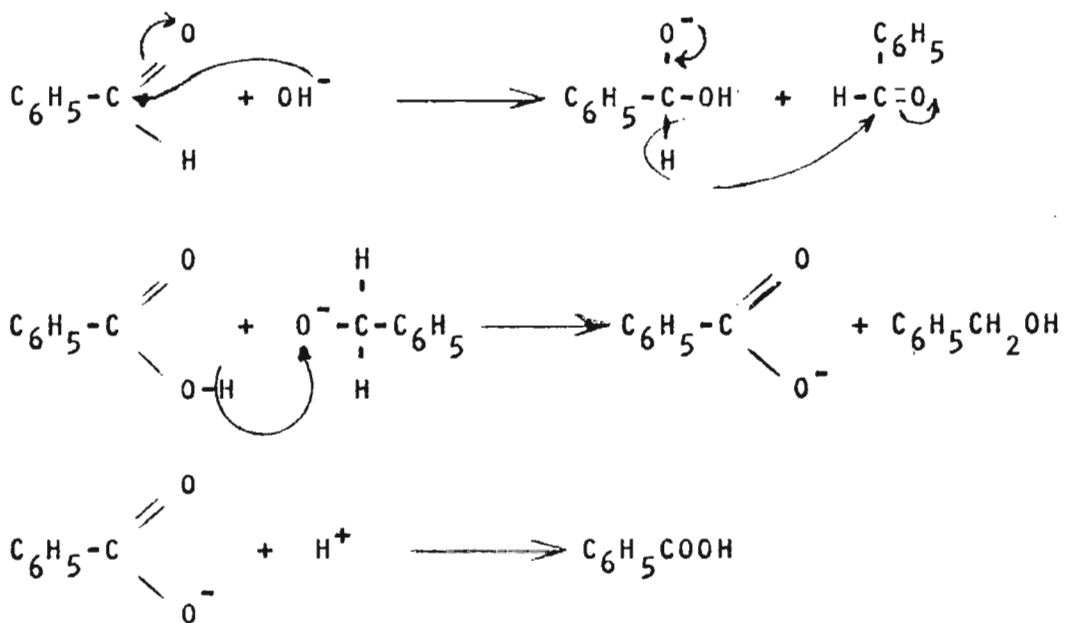
Acidular la solución acuosa con ácido clorhídrico concentrado hasta que no precipite más ácido benzoico (aproximadamente 5-10 ml HCl). Enfriar esta mezcla en un baño de hielo, separar el producto por filtración - al vacío, purificarlo por sublimación o recrystalizando en agua caliente, secarlo y determinar su punto de fusión.

8.8 SINTESIS DEL ALCOHOL BENCILICO Y EL ACIDO BENZOICO.
(REACCION DE CANNIZZARO).

REACCION:



MECANISMO:



PROCEDIMIENTO:

En un balón de fondo redondo de 200 ml se colocan 45 ml de hidróxido de sodio al 25 % diluidos a 60 ml, se agregan 20 ml de benzaldehído recién destilado, unas perlas de ebullición y se refluja por una hora.

Se enfría la mezcla de reacción, y si el benzoato de sodio precipita se añade agua suficiente para disolverlo. El contenido se pasa a un embudo de separación y se extrae el alcohol bencílico con tres porciones de 25 ml de benceno. Se juntan los extractos bencénicos y se secan con 2 gr de sulfato de sodio anhidro. Después de 15 minutos se filtra y se destila el benceno por medio de un B. M.

Se separa el benceno destilado y se continúa la destilación hasta recoger una fracción entre 198°-205°C.

La solución acuosa de benzoato se trata con ácido clorhídrico concentrado hasta reacción ácida para precipitar todo el ácido benzoico, el cual se separa por filtración y se purifica por recristalización con agua utilizando carbón activado para decolorar el sólido (en caso que se necesite).

PROCEDIMIENTO:

En un balón de 1 litro se colocan 20 ml de nitro-benceno y 50 gramos de estaño granulado. Se preparan 90 ml de ácido clorhídrico concentrado y se agrega una primera porción de 10 ml. en la mezcla estaño - nitro benceno. Una reacción exotérmica se inicia rápidamente y el frasco debe colocarse en un baño de hielo para evitar la pérdida de material por ebullición. Evitar el excesivo enfriamiento; las reacciones de reducción se desarrollan más rápidamente a elevada que a baja temperatura. El contenido del frasco debe mantenerse a temperatura alta pero abajo del punto de ebullición de la mezcla.

Tan pronto como la reacción disminuye, se agrega otra porción de 10 ml de ácido, se agita el frasco fuertemente y se enfría lo suficiente para evitar la ebullición, continuando la adición en esta forma hasta que todo el ácido se ha agregado; luego se coloca el sistema de reacción en un baño de vapor por espacio de 20 minutos, y en este período se prepara una solución de hidróxido de sodio disolviendo 40 gr de base en 200 ml de agua destilada y se enfría a 30°C.

Terminado el tiempo del baño de vapor, se enfría la mezcla reaccionante en agua helada, hasta una temperatura no --

mayor de 50°C. Adaptar condensador de reflujo y mantener en baño permanente, (la temperatura no debe ser mayor de 50°C). Añadir una pequeña porción de hidróxido de sodio, agitar bien el frasco, y enfriar de modo que no escapen vapores. Añadir sucesivamente pequeñas porciones de solución alcalina enfriando el frasco lo requerido, hasta que todo el hidróxido haya sido introducido.

Agitar el frasco fuertemente y probar una gota de la mezcla frente al papel litmus; y, si no está alcalina, se le agrega más hidróxido de sodio. Se monta un aparato de destilación y se destila por arrastre de vapor, y se colectan de 225 a 250 ml. de destilado, al cual se le añaden de 40 a 50 gr. de cloruro de sodio, y se agita hasta que todo el sólido se disuelve.

Se coloca el destilado en una ampolla de separación y se procede a separar la anilina; la fase acuosa se trata con 15 ml. de tetracloruro de carbono para extraer otra cantidad de anilina y se junta con la fase orgánica, se agregan 5 grs. de hidróxido de sodio sólido y se agita para eliminar agua.

Se monta un aparato de destilación simple, se decanta la solución de anilina en el balón y se destila, descártense las fracciones obtenidas entre 70-90°C. Recójase en un frasco seco y previamente pesado la fracción que destila entre 180-186°C, que es anilina.

A P E N D I C E

TABLA I

OXIDACION DE DOBLES ENLACES

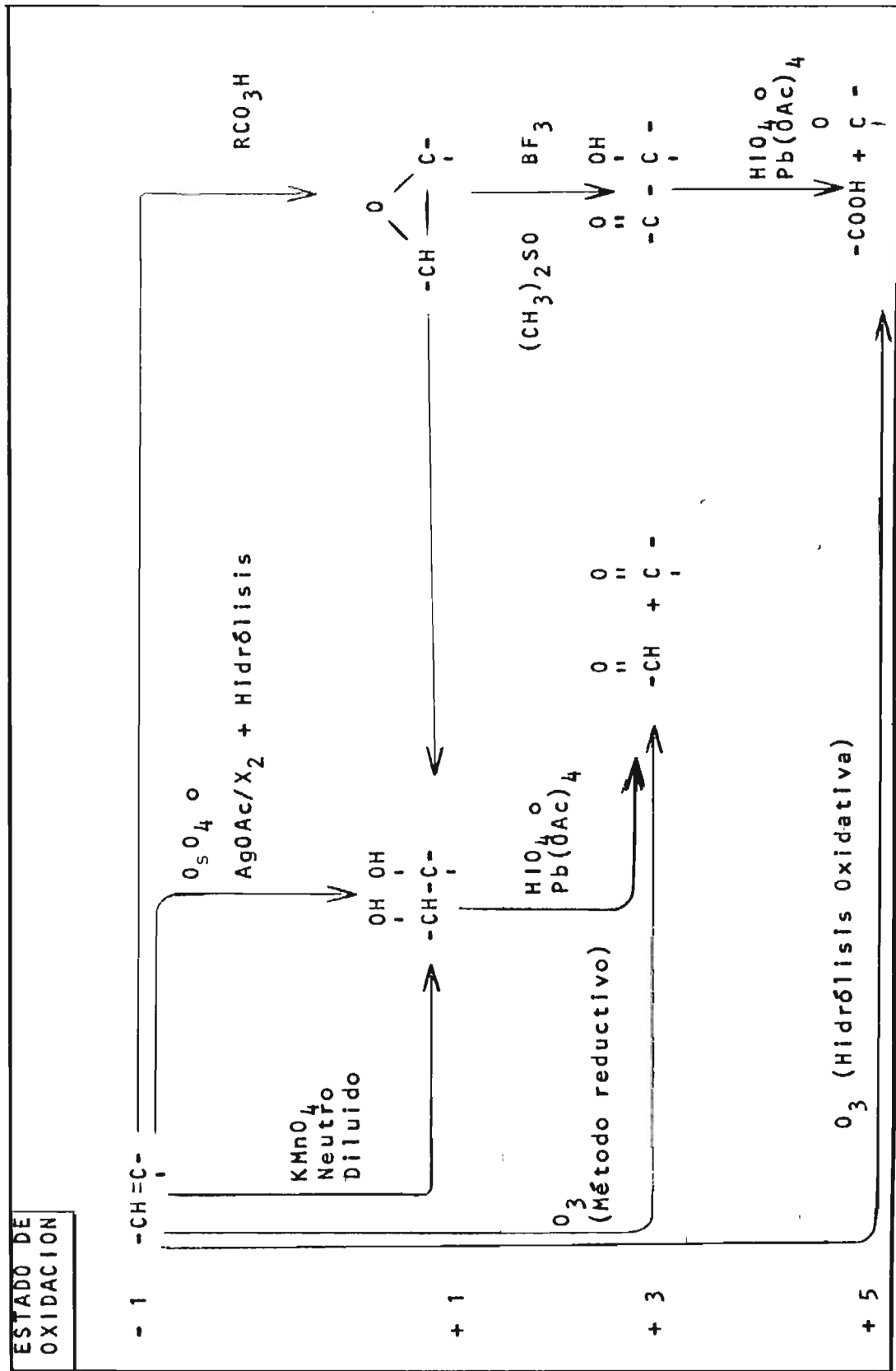


TABLA II

ESTADOS DE OXIDACION DEL CARBONO EN COMPUESTOS ORGANICOS.

ESTADO DE OXIDACION	COMPUESTO	PRIMARIO	SECUNDARIO	TERCIARIO	CUATERNARIO
- 4	CH ₄				
- 3		RCH ₃			
- 2	CH ₃ OH		R ₂ CH ₂		
- 1		RCH ₂ OH		R ₃ CH	
0	CH ₂ O		R ₂ CHOH		R ₄ C
+ 1		RCHO		R ₃ COH	
+ 2	HCOOH		R ₂ CO		
+ 3		RCOOH			
+ 4	CO ₂				

TABLA III
AGENTES OXIDANTES COMUNES UTILIZADOS EN QUIMICA ORGANICA

O_2	$H_5N^+ - OSO_3$	t-BuOCl	CrO_2Cl_2
O_3	$R_3N^+ - O^-$	Ag_2O	OsO_4
H_2O_2	SO_3	HgO	IO_4^-
t-BuO-OH	$(CH_3)_2S^+-O^-$	$Hg(OAc)_2$	Deshidrogenación (-2H)
RCOOH	SeO_2	$Pb(OAc)_2$	Pt
HNO_3	Cl_2	$FeCl_3$	Pd
RO-NO	Br_2	$Fe(CN)_6^-$	S
$C_6H_5-\overset{+}{N}_2$	I_2	MnO_2	Se (calor)
H_2NCl	NBS (N-bromo succinamida)	MnO_4^{2-}	Cloranil
		CrO_3	$(t-BuO)_3AlR_2CO$

TABLA IV

REDUCCION DE DIVERSOS GRUPOS FUNCIONALES A TRAVES DE
HIDROGENACION CATALITICA.

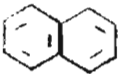
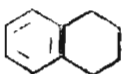


S U S T R A T O	P R O D U C T O
RCOCl	RCHO (muy fácil)
RNO ₂	RNH ₂
RC≡CR	RCH=CHR
RCHO	RCH ₂ OH
RCOR	RCHOHR
RCH=CHR	RCH ₂ CH ₂ R
RCOR	RCHOHR
ArCH ₂ OR	ArCH ₃ + ROH
RC≡N	RCH ₂ NH ₂
	
RCOOR'	RCH ₂ OH + R'OH
RCONHR'	RCH ₂ NHR'
	 (más difícil)
RCOO ⁻	Inerte

TABLA V

REDUCCION DE DIVERSOS GRUPOS FUNCIONALES CON LiAlH_4 EN
ETER.

S U S T R A T O	P R O D U C T O
RCHO	RCH_2OH (Muy fácil)
RCOR	RCHOHR
RCOCl	RCH_2OH
Lactona	Diol
$\begin{array}{c} \text{RCH} - \text{CHR} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	RCH_2CHOHR
RCOOR'	$\text{RCH}_2\text{OH} + \text{R}'\text{OH}$
RCOOH	RCH_2OH
RCOO^-	RCH_2OH
$\text{RC}\equiv\text{N}$	RCH_2NH_2
RNO_2	RNH_2
ArNO_2	$\text{ArN}=\text{NAr}$ (Más fácil)
$\text{RCH}=\text{CHR}$	Inerte

El LiAlH_4 es un reactivo muy fuerte, por lo que su selectividad es menor que con otros hidruros metálicos.

TABLA VI

REDUCCION DE DIVERSOS GRUPOS FUNCIONALES CON DIBORANO.

S U S T R A T O	P R O D U C T O
RCOOH	RCH ₂ OH (Muy fácil)
RCH=CHR	(RCH ₂ CHR) ₃ ^B
RCOR	RCHOHR
$\begin{array}{c} \text{RCH} - \text{CHR} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$	RCH ₂ CHOHR
RCOOR'	RCH ₂ OH + R'OH (Más difícil)
RCOCl	Inerte

TABLA VII

REACTIVIDAD DE VARIOS GRUPOS FUNCIONALES CON ALGUNOS HIDRUROS METALICOS Y A TRAVES DE HIDROGENACION CATALITICA

REACCION	NaBH ₄ en Etanol	NaBH ₄ + LiCl en Diglyme	NaBH ₄ + AlCl ₃ en Diglyme	NaBH ₄ + BF ₃ en Diglyme	LiAlH ₄ en THF	LiAlH ₄ en éter	AlH ₃ en THF	Hidrogenación Catalítica
RCHO → RCH ₂ OH	+	+	+	+	+	+	+	+
RCOR → RCHOHR	+	+	+	+	+	+	+	+
RCOCl → RCHO ↙ ↘ RCH ₂ OH	+	+	+	+	+	+	+	+
Lactona → diol	+	+	+	+	+	+	+	+
RCOOR' → RCH ₂ OH + R'OH	-	+	+	+	+	+	+	+
RCOOH → RCH ₂ OH	-	-	+	+	+	+	+	-
RCOO ⁻ → RCH ₂ OH	-	-	-	-	-	+	-	-
RC≡N → RCH ₂ NH ₂	-	-	+	+	+	+	+	+
RNO ₂ → RNH ₂ ↙ ↘ RN=NR	-	-	-	-	-	+	-	+
RCH=CHR → RCH ₂ CH ₂ R	-	-	+	+	+	-	-	+

TABLA VIII
REACTIVIDAD DE GRUPOS FUNCIONALES CON AGENTES REDUCTORES

GRUPO	PRODUCTO	H ₂ /cat	LiAlH ₄	NaBH ₄	BH ₃ o R ₂ BH	Li; Na	Otros
$>C=C<$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \end{array}$	✓	X	X	✓	X	
-C≡C-	-CH=CH-	(Rápida) (cis)	X	X	(cis)	(trans)	
R-X Primario Secundario Terciario Ariilo	R-H	✓	✓	X	X	✓	Bu ₃ SnH
		✓	X	X	X	✓	Bu ₃ SnH
C-S-	C-H	Solamente Raney Ni	X	X	X	✓	
R-OH- R-OR'	R-H	X	X	X	X	X	
$\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ -\text{OR} \\ \\ -\text{NR}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{C}-\text{H} + \text{RDH} \\ \\ \text{R}_2\text{NH} \end{array}$	✓	X	X	X	✓	
$\begin{array}{c} \\ \text{C} - \text{CH} \\ \quad / \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{OH} \end{array}$	✓	✓	X	✓	✓	
R-NO ₂	R-NH ₂	Rápido	✓ ⁺	X	X	✓	Sn; Zn/H ⁺
R-CHO	R-CH ₂ OH	✓	✓	✓	✓	✓	Bu ₃ SnH
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	Lenta	✓	✓	✓	✓	Bu ₃ SnH
C=N-OH	CH-NH ₂	Lenta	✓	X	X	✓	Sn; Zn/H ⁺
R-COOH	R-CH ₂ OH	X	✓	X	Rápida	X	
R-COOR'	R-CH ₂ OH	X	✓	X	Lenta	✓	
R-COCl	ROCHO	Rápida	LiAlH(t-BuO) ₃	X	X	X	Bu ₃ SnH
R-CO-N	R-CH ₂ -N	X	✓	X	X	X	
R-CN	R-CH ₂ NH ₂	✓	✓	X	✓	✓	

+ Nitrocompuestos dan productos complejos.

TABLA IX
METODOS DE REDUCCION

GRUPO FUNCIONAL Y PRODUCTO DESEADO	METODO DE REDUCCION	
$\begin{array}{c} >C=C< \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} -CH-CH- \\ \quad \end{array}$	Hidrogenación Catalítica de baja presión (Pt/H ₂ , Pd/H ₂ , Ni/H ₂)
$R-C\equiv C-R$	$\begin{array}{c} R \quad R \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad H \end{array}$	H ₂ + Catalizador de Lindlar (Pd + sal metálica pesada + Quinolina).
$R-C\equiv C-R$	RCH ₂ -CH ₂ R	Igual para dobles enlaces.
RCOOH	RCH ₂ OH	LiAlH ₄ en éter.
RCOOR'	RCH ₂ OH	LiAlH ₄ en éter, Na en etanol o hidrogenación catalítica a alta presión.
RCONH ₂	RCH ₂ NH ₂	LiAlH ₄ en éter.
RC≡N	RCH ₂ NH ₂	LiAlH ₄ en éter a hidrogenación catalítica a alta presión.
ArNO ₂	ArNH ₂	Fe + H ₃ O ⁺ o LiAlH ₄ en éter
RNH-NHR	RNH ₂	SnCl ₂ + HCl
RN=NR	RNH ₂	SnCl ₂ + HCl
ArNO ₂	ArNHNHAr	Zn + NaOH; Mg + CH ₃ OH
RCOCl	RCHO	Reducción Rosenmund (H ₂ /Pd sobre BaCO ₃ + Azufre envenenado) LiAl (o-t-Bu) ₃ en éter.
$\begin{array}{c} >C=O \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} >CHOH \\ \end{array}$	LiAlH ₄ en éter, NaBH ₄ en metanol o hidrogenación catalítica a alta presión.
Aldehído o Cetona		
$\begin{array}{c} >C=O \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} >CH-NH_2 \\ \end{array}$	NH ₃ + Pt + H ₂ (Aminación Reductiva)
$\begin{array}{c} >C=O \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} >CH-NHR \\ \end{array}$	RNH ₂ + Pt + H ₂
$\begin{array}{c} >C=O \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} >CH-N \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad R \end{array}$	R ₂ NH + Pt + H ₂ (Los rendimientos son bastante variables en esta reacción.)
$\begin{array}{c} >C=O \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} >CH_2 \\ \end{array}$	Reducción de Clemensen (Zn/Hg) + HCl o Reducción de Wolff-Kishner NH ₂ NH ₂ + NaOH

TABLA X
OXIDACION DE ALCANOS CON ACIDO CROMICO

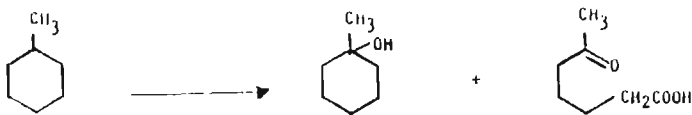
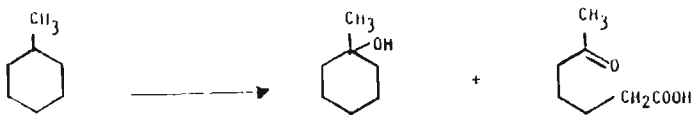
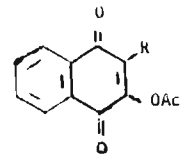
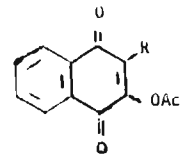


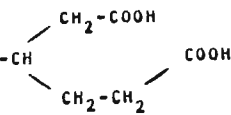
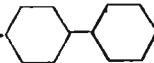
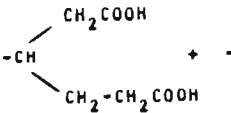
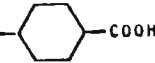
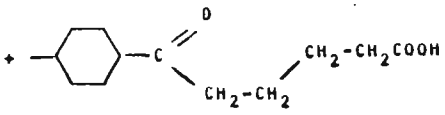
S U S T R A T O	P R O D U C T O
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CH} \longrightarrow$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{COH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}_3$ $+ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
	
	
$\text{R}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow$	$(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH}$
$\text{R}-(\text{CH}_2)_3$  \longrightarrow	$(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$
$\text{R} = $  \longrightarrow	
$\text{R} = $  \longrightarrow	 $+$  $+$ 
$\text{R} = $ $\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ \longrightarrow	$\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$ $+$ $\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$

Tabla X - Continuación.

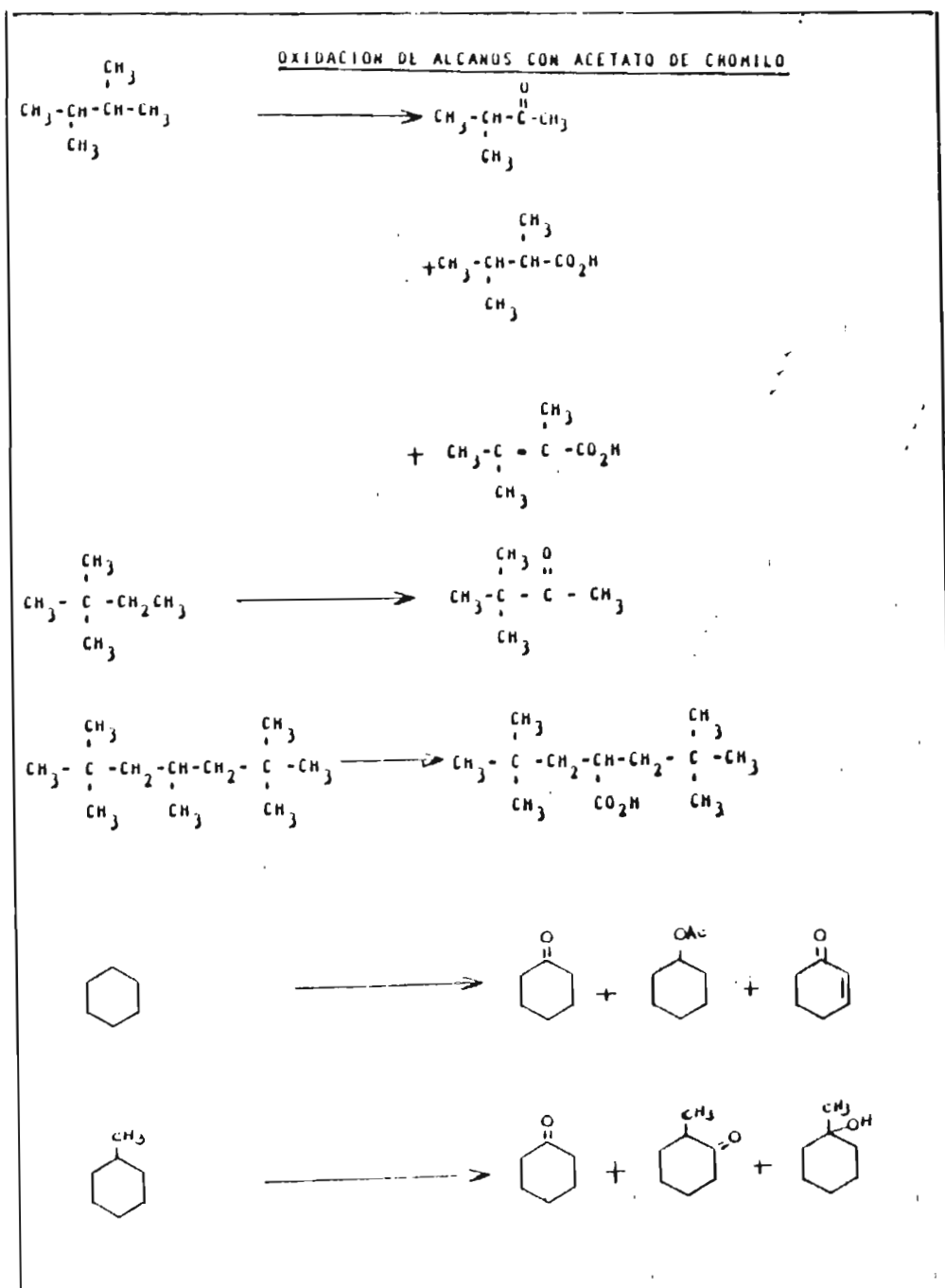


Tabla X - Continuación.

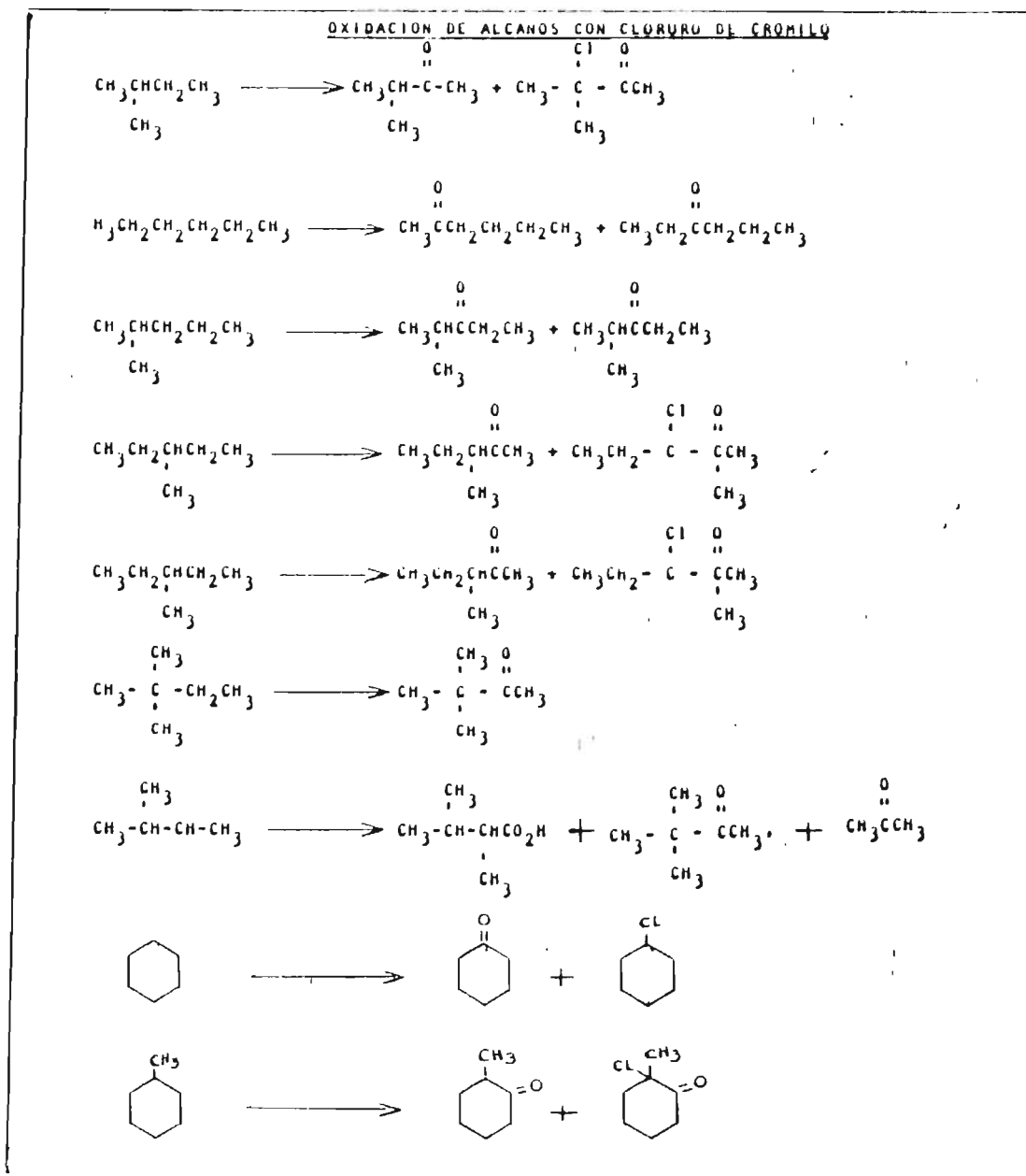


TABLA XI
DIHIDROXILACION DE ALCANOS CON PERMANGANATO.

S U S T R A T O	P R O D U C T O	C O N D I C I O N E S
1,2-Dimetilciclohexano	Cis-1,2-Dimetilciclopentano-1,2-diol	Acetona acuosa
Ciclohexano	Cis-Ciclohexano-1,2-diol	Etolol acuoso
Acido Cinnámico	Benzaldehído Acido Fenilglicérico	Solución acuosa neutra, 100°C
Cinnamato de metilo	Acido Fenilglicérico	Etolol acuoso -40°C
3-Metil-1-buteno	3-Metilbutano-1,2-diol	Solución acuosa neu- tra
Dietilacetal de acro- leína	Dietilacetal de gliceraldehído	Solución acuosa, 5°C
Acido Olefco	Acido dihidroxiesteárico	Solución acuosa dilui- da, 0-10°C
2,5-Dimetoxi-2,5-dihí- drofurano	2,5-Dimetoxi-3,4-dihidroxi-2,5- dihidrofurano	Etolol acuoso, MgSO ₄ , 0°C
Oxido de mesitilo	2-Metilpentano-2,3-diol-4-ona	Acetona, 20-25°C

TABLA XII

OXIDACION DE ALQUENOS CON ACIDO CROMICO EN MEDIO ACIDO ACUOSO.

S U B S T R A T O	P R O D U C T O S
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{HCO}_2\text{H} + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH} + \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HCO}_2\text{H} + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3 + \text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH} + \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{CHCO}_2\text{H}$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3 + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{CCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{O} + \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{C} = \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{C} - \text{CCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

TABLA XIII

OXIDACION DE ALCOHOLES PRIMARIOS Y SECUNDARIOS CON PERMANGANATO.

S U S T R A T O	P R O D U C T O	C O N D I C I O N E S
$C_6H_5OCH_2CH_2CH_2OH$	$C_6H_5OCH_2CH_2CO_2H$	$MgSO_4$, Ac. 15-25°C
0 " $C_6H_5CNHC(CH_3)_2CH_2OH$	0 " $C_6H_5HC(CH_3)_2CO_2H$	NaOH, Ac. 40°C
$C_2H_5CH(CH_2)_4CH_2OH$ CH ₃	$C_5H_5CH(CH_2)_4CO_2H$ CH ₃	H_2SO_4 , Ac. 25°C
$CH_3(CH_2)_3CHCH_2OH$ C ₂ H ₅	$CH_3(CH_2)_3CHCO_2H$ 0 C ₂ H ₅	NaOH acuoso 20-25°C
$n-C_4H_9CHOHC_6H_5$	$n-C_4H_9CC_6H_5$ 0 " C_2H_5	HOAc glacial, 25-30°C
$iso-C_3H_7CHOHC_6H_5$	$iso-C_3H_7CC_6H_5$ 0	HOAc glacial 25-30°C
$t-C_4H_9CHOHC_6H_5$	$t-C_4H_9CC_6H_5$ 0	HOAc glacial 25-30°C (a)
$C_6H_5CHOHCO_2H$ (C_6H_5) ₂ CHOH	$C_6H_5CCO_2H$ 0 " C_6H_5 (C_6H_5) ₂ C=O	NaOH Acuoso (b) NaOH acuoso

(a) El benzaldehído es el mayor producto en ese caso.

(b) El benzaldehído es el mayor producto en solución ácida.

TABLA XIV

OXIDACION DE ALDEHIDOS AL CORRESPONDIENTE ACIDO CARBOXILICO CON PERMANGANATO

ALDEHIDO	CONDICIONES
$(C_6H_5)_2C(CH_3)CHO$	Na_2CO_3 acuoso
$CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CHO$	$NaOH$ acuoso
$CH_3(CH_2)_5CHO$	H_2SO_4 acuoso $T < 20^\circ C$
$3,4-CH_2O_2C_6H_3CHO$	Solución acuosa $70-80^\circ C$

TABLA XV

GRUPOS FUNCIONALES COMUNES REDUCIDOS POR HIDRURO DE LITIO
Y ALUMINIO

GRUPO	FUNCIONAL	PRODUCTO
	>C=O	>CH-OH
	$-\text{CO}_2\text{R}$	$-\text{CH}_2\text{OH} + \text{ROH}$
	$-\text{CO}_2\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{OH}$
	$-\text{CONHR}$	$-\text{CH}_2\text{NHR}$
	$-\text{CONR}_2$	$-\text{CH}_2\text{NR}_2$
		o
		$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{NR}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \right] \longrightarrow -\text{CHO} + \text{R}_2\text{NH}$
	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{CH}_2\text{NH}_2$
		o $\left[-\text{CH}=\text{NH} \right] \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} -\text{CHO}$
	>C=NOH	>CH-NH_2
	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{NO}_2 \text{ (alifático)} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \\ \end{array}$
	ArNO_2	$\text{ArNHNHAr} \text{ o } \text{ArN=NAr}$
	$-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	
	o	$-\text{CH}_3$
	$-\text{CH}_2\text{Br}$	
	$\text{CHOCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2 \end{array}$
	o >CH-Br	
	$\begin{array}{c} \diagdown \\ -\text{CH} - \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{OH} \end{array}$

TABLA XVI

OXIDACION DE SALES DE NITROALCANOS A COMPUESTOS CARBONILOS CON PERMANGANATO

S U S T R A T O	P R O D U C T O
1-Nitrobutano	Butiraldehdo
Ciclobutilnitrobutano	Ciclobutilcarboxaldehdo
2,2-Dimetil-1-nitrobutano	Trimetilacetaldehdo
Nitrociclohexano	Ciclohexanona
1-Nitrodecalina	1-Decalona
Nitrociclobutano	Ciclobutanona
2,2-Dimetil-3-nitrobutano	ter-Butilmetilcetona
2-Nitrobutano	Metiletilcetona

BIBLIOGRAFIA

- BABOR, Ibarz, Química General Moderna. Editorial Marín, S. A., Barcelona, España, 1979.
- BRESLOW, Ronald, Mecanismos de Reacciones Orgánicas. Versión Española., Editorial Reverté, S. A., Barcelona, España. 1967.
- BREWSTER, Ray Q., Vander Werf, Calvin A. Mc. Ewen, William E., United Experiments in Organic Chemistry. 2a. Ed. D. Van Nostrand Co. Inc. Canadá. 1964.
- BRIEUX, Jorge A., Mecanismo de las Reacciones Orgánicas. (Monografía). O. E. A. ? Unión Panamericana, Washington D. C., E. U. A., 1968.
- CARRUTHERS, W., Some Modern Methods of Organic Synthesis; 2a. Edic., Cambridge University Press, Gran Bretaña, Londres. 1978.
- CASON, James. Química Orgánica Moderna. Vimo, S. A., de Ediciones. 1a. Ed., España. 1975.

CORWIN, Alsoph H. and BURSEY, Maurice M., Elements of Organic Chemistry. Adison-Wesley Publishing Co. 1a. Ed. U. S. A. 1966.

DOMINGUEZ, Xorge A., Experimentos en Química Orgánica, Edit. Limusa Wiley, S. A. México. 1965.

FESSEDEN, Ralph J.; FESSENDEN, Jan S.; The Basis of Organic Chemistry. Allyn and Bacon, Inc. Boston. 1971.

FISHEL, Derry h., FORT, Raymond C., Modern Experimental Organic Chemistry. 1a. Ed. McMillan Co. U. S. A. 1971.

GRAHAM SOLOMONS, T. W., Organic Chemistry. 2a. Edition. John Willey and Sons Inc. U. S. A. 1980.

HENDRICKSON, James B., CRAM Donald J. and HAMMOND, George S., Organic Chemistry. McGraw Hill Book Co. 3a. edición. U. S. A. 1970.

HOUSE, Herber O., Moder Synthetic Reactions. 2a. Ed. W. A. Benjamin, Copyrigh. U. S. A. 1972.

KAPLAN, Lloyd A., Reduction of Nitroaromatic Compounds whit Sodium Borohydride, J. Am. Chem.

Soc., Vol 86, March 5, 1964, No. 4, pág. 741.

KENCTH L. Rinehart, Jr., Oxidación y Reducción de Compuestos Orgánicos. Edit. Alahambra, S. A. 1a. Ed. española. España, 1977.

MARCH, Jerry. Advanced Organic Chemistry. International Student Edition Mc Graw Hill, Kogakusha Ltd. Japón, 1968.

MASTERTON-SLOWINSKI, Química General Superior. Edit. Interamericana, S. A., 1a. Edición en español, México, 1968.

MENGER, Frederick M., Goldsmith, David J., Mandel, Leon. Química Orgánica. Fondo Educativo Interamericano, S. A., Versión española. 2a. Ed. U.S. A. 1976.

MERRITT, Richard F. and oth., Oxidation with oxygen Difluoride, J. Am. Chem. Soc., Vol. 86, April 5, 1964, No. 7, pág. 1392.

MORRISON, Robert T. Thornton, BOYD, Robert Nelson; Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano, S. A. 3a. Edición Español. E. U. A., 1976.

- MOORE, James A., DALRYMPLE, David L., Experimental Methods In Organic Chemistry, W. B. Saunders Company, 1a. Edic. U. S. A., Philadelphia, Pa. 1971.
- NECKERS, C. Douglas, DOYLE, Michael P., Química Orgánica. CECSA, 1a. Ed. México. 1980.
- MOLLER, Carl R., Química Orgánica, Editorial Interamericana, S. A. de C. V., 3a. Ed. México. 1968.
- NORMAN, R. O. C., Principles of Organic Synthesis, 1a. Edición, Methuen and Co., Ltd. Willmer - Brothers Ltd. Inglaterra, 1968.
- O'CONNOR, Davis y Otros, Chemistry: Experiments and Principles. D. C. Heath and Company Lexington, Massachusetts U. S. A., 1968.
- PATAI, Saul, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, 1a. Ed. John Wiley and Sons Ltd. England, 1970.
- PETRUCCI, Química General, Fondo Educativo Interamericano, S. A. 1a. Edición en Español, E. U. A., 1977.

PINE, Stanley H., Hendrickson James B., Cram Donald J. and Hammon, Georges, Química Orgánica, Edit. Mc Graw Hill, 2a. Ed. España, 1982.

RICHARDS, John H., CRAM, Donal J., HAMMOND George S. Elementos de Química Orgánica, Mc Graw Hill - Boock, Co. España. 1967.

ROSS, Robertson, G., JACOBS, Thomas L.; Laboratory Practice of Organic Chemistry. 4a. Ed., 2a. Printing Mc Millan Co. N. Y. U. S. A. 1963.

ROYSTON, M. Roberts; JOHN, C. Gilbert, Lynn B. Rowdewald, Alan S. Wingrove An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry, Holt, Rinehartand Winston Inc. 2a. Ed. U. S.A. 1974.

SHECHTER, Harold; Studies of Oxidation of Benzylamines with Neutral Potassium Permanganate and the Chemistry of the Products There of. J. Am. Chem. Soc., Vol 86; May 5, 1964, No. 9, Pág. 1701-1706.

SLABAUGH y PARSONS, Química General, Edit. Limusa-Wiley S. A., 1a. Edición, México, 1968.

- STOWELL, John C., Carbanions In Organic Syntheses, 1a. Ed. Editorial John Willey and Sons, U. S. A. 1979.
- STREITWIESER, A., HEATHCOCK, C.; Química Orgánica, Editorial Interamericana, 1a. Edición, México, 1979.
- SUGA T. and MATSUURA, T., Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes With t-butyl Chromate, - Bull. Chem. Soc., Japán, 38, 1503. (1965).
- SWINEHART, James S., Organic Chemistry and Experimental Approach Meradeth Corporation. U. S. A. 1969.
- TRAYNELYS, J. Vicent; The Selective Oxidation of Arilcarbinols to Aldehydes, Journal of Am. Chem. Soc. Vol. 86, Jan 20, 1964, No. 2, - pág. 298.
- VOGEL, A. I., Practical Organic Chemistry, Logmas S. Green. 3a. Ed. Londres. 1967.
- WATERS, W. A., Mecanismos de Oxidación de Compuestos Orgánicos, 1a. Ed. Ediciones Grijalbo, S. A., España, -- 1967.

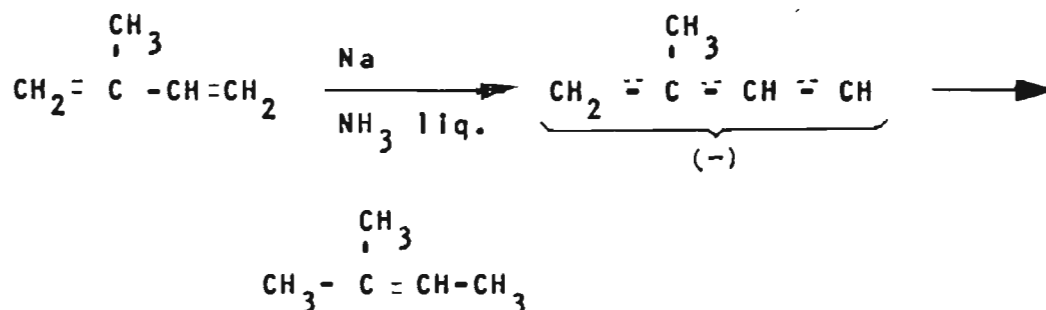
WIBERG, Kenneth B., Oxidation In Organic Chemistry,
Part. A. Academic Press, 1a. Ed. N. Y., U. S.
A.-1965.

ZIATKIS, A. BREITMAIER. E. JUNG, G.; Introducci3n
a la Qu3mica Org3nica. Ed. Espa3ola. McGraw
Hill de M3xico. M3xico, 1978.

sodio y metanol en amoníaco líquido, pero el 2-hexeno no es afectado.

Los dienos conjugados son rápidamente reducibles a los derivados 1,4-dihidro con reactivos metal-amoníaco en ausencia de donadores de protones.

Así, el isopropeno es reducido a 2-metil-2-buteno - por sodio en amoníaco a través de el radical anión:



Los protones requeridos para completar la reducción son provistos por amoníaco.

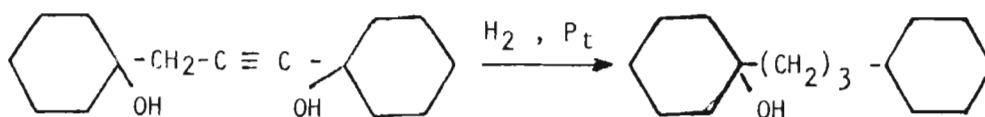
ALQUINOS

REDUCCION CATALITICA

Los enlaces acetilénicos (triples enlaces) pueden ser completamente reducidos a simples enlaces sobre los catalizadores apropiados para la reducción de olefinas. Es muy útil explotar el hecho que los triples enlaces

son reducidos a dobles enlaces más rápidamente que como se reducen éstos últimos.

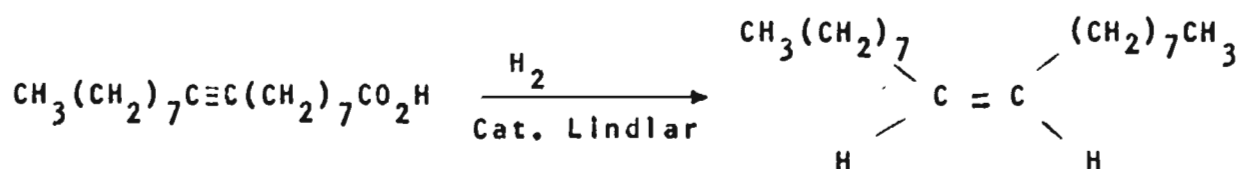
La reducción completa de alquinos a compuestos saturados es fácilmente realizada sobre platino, paladio y níquel-Raney. "Una complicación la cual a veces surge, - particularmente con catalizador Platino, es la hidrogenólisis de grupos Hidroxil propargílicos:"



Desde el punto de vista sintético es más útil la hidrogenación parcial de acetilenos a olefinas. La técnica usualmente adoptada emplea Paladio sobre un soporte de carbonato de calcio parcialmente envenenado (o - desactivado) por adición de acetato de plomo (catalizador de Lindlar) o quinolina. Esto es favorecido por el hecho de que más compuestos acetilénicos electrofílicos son adsorbidos sobre la superficie catalítica, rica en electrones, más fuertemente que la correspondiente olefina, proporcionando un alto rendimiento.

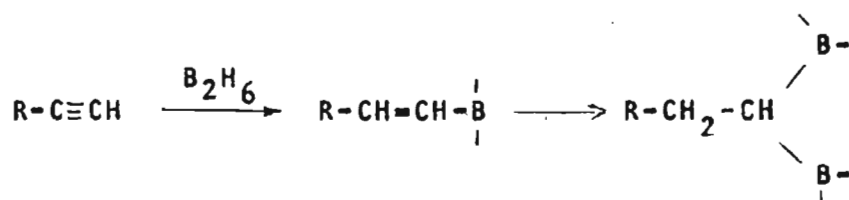
El producto es exclusivamente una cis-olefina, dada la alta estereoselectividad de reacción.

La reducción parcial de acetilenos con catalizador de Lindlar ha sido invaluable en la síntesis de carotenoides o terpenoides (Vit. A, β -caroteno) y muchos otros productos naturales con dobles enlaces cis-disustituídos.



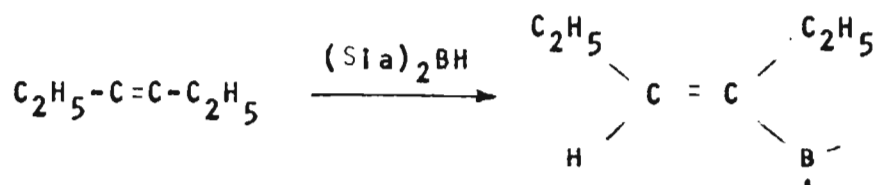
REDUCCION QUIMICA

Hidroboración. La hidroboración de acetilenos se lleva a cabo del mismo modo que en las olefinas. Con alquinos Terminales, la dehidroboración ocurre en grado similar:



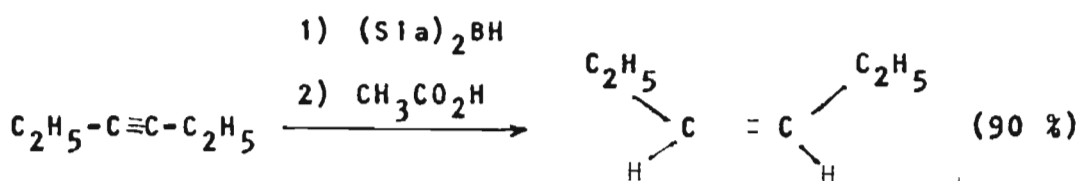
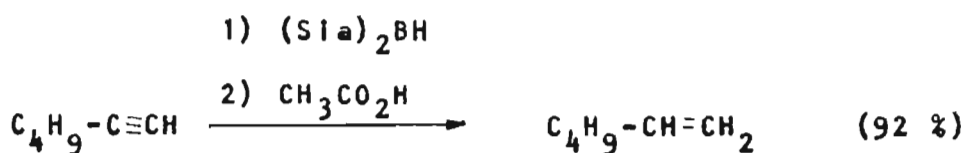
de modo que, en la hidrólisis, ocurre reducción completa. Para prevenir ésto, es mejor usar el diisoborano impedido y más selectivo $(\text{Sia})_2\text{BH}$ el cual permite una monohidroboración cuantitativa de ambos acetile

nos mono y disustituidos, así:



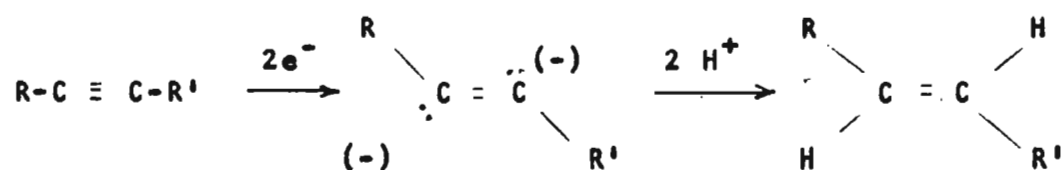
El producto puede ser hidrolizado con ácido acético a temperatura ambiente para dar cis-alquenos específicamente.

La oxidación con peróxido de hidrógeno alcalino da aldehídos y cetonas a partir de acetilenos mono y disustituidos respectivamente. Ejemplos típicos son:

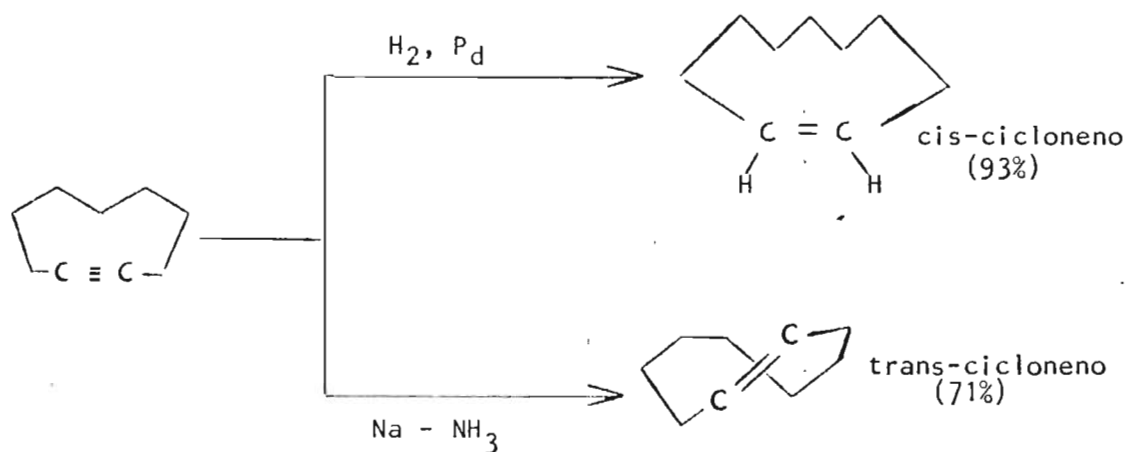


Transferencia de Electrones. Los electrones son transferidos a los acetilenos más rápidamente que a olefinas (dada la gran reactividad de los acetilenos hacia los nucleófilos).

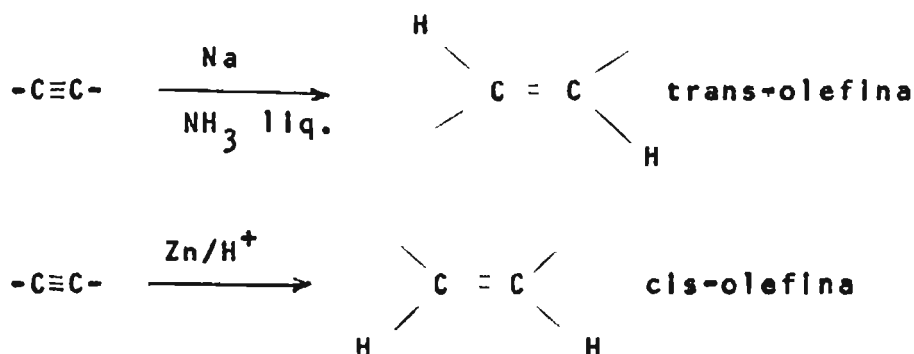
Los mejores reactivos son los sistemas metal-amina y metal-amoníaco; no es necesario agregar donadores de protones. La reducción es selectivamente trans, puesto que las cargas en el dianión asumen optimamente la configuración en la cual están más alejadas:



De modo que este método es complementario a los métodos catalíticos cis-estereoespecíficos. Por ejemplo:



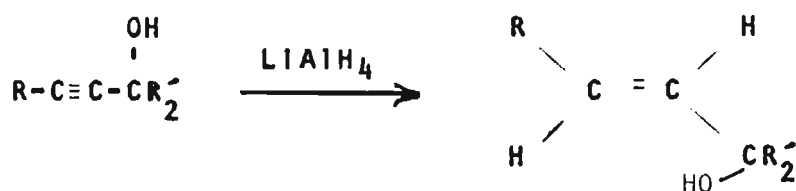
La naturaleza del metal empleado induce a la obtención de una configuración en especial, así tenemos que:



consumiéndose ambos metales en la reacción.

TRANSFERENCIA DE HIDRURO

Recientemente ha sido descubierto el hidruro de diisobutil aluminio (DIBAL) para reducir alquinos a alquenos, pero el hidruro de litio y aluminio solo es efectivo cuando el acetileno presenta un grupo hidroxilo en posición α ; el grupo hidroxilo facilita la reacción a través de la formación de un complejo con aluminio, y el producto es una trans-olefina,



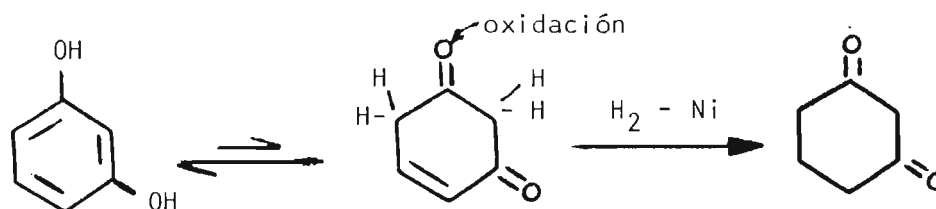
HIDROCARBUROS AROMATICOS

Hidrogenación Catalítica

Los anillos aromáticos pueden ser reducidos en los catalizadores apropiados para las olefinas, pero son requeridas condiciones más vigorosas porque se pierde la energía de estabilización aromática en el proceso, estas condiciones varían de acuerdo a la cantidad de energía de estabilización aromática sacrificada en el proceso, por ejemplo: el naftaleno es reducido a tetralina más fácilmente que la reducción de benceno a ciclohexano.

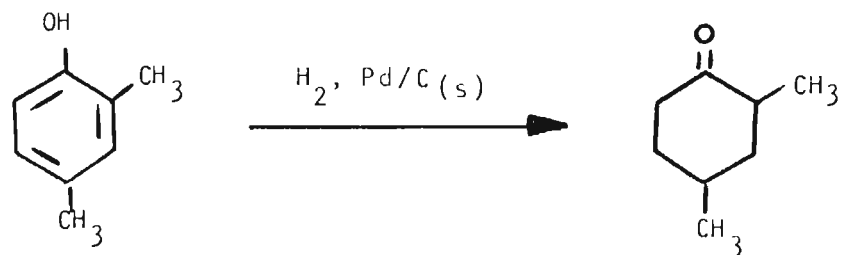
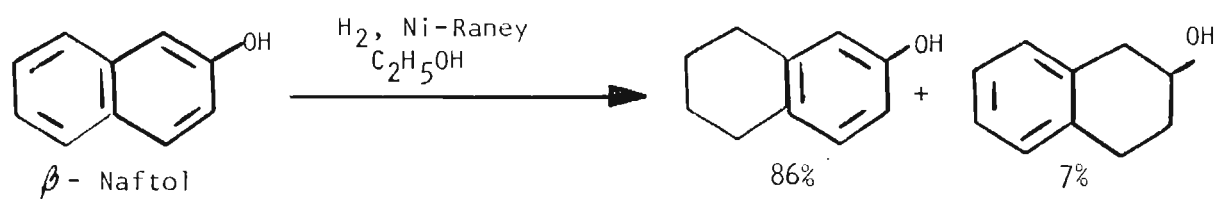
La reducción en condiciones suaves da el producto cis principalmente, pero si el producto es el más estable éste puede ser formado en condiciones vigorosas; - por ejemplo: la reducción de naftaleno en solución sobre platino da principalmente cis-decalina, mientras - que sobre cromito de cobre en la fase gas predomina la trans-decalina.

Aquellos anillos aromáticos los cuales están en equilibrio con proporciones significantes de tautómeros alifáticos (olefínicos) pueden ser reducidos en condiciones apropiadas a olefinas. Por ejemplo: el resorcinol es reducido en el anillo y oxidado en los grupos funcionales, vía di ceto-tautómero, a 50°C y 80 atm. sobre Niquel-Raney:

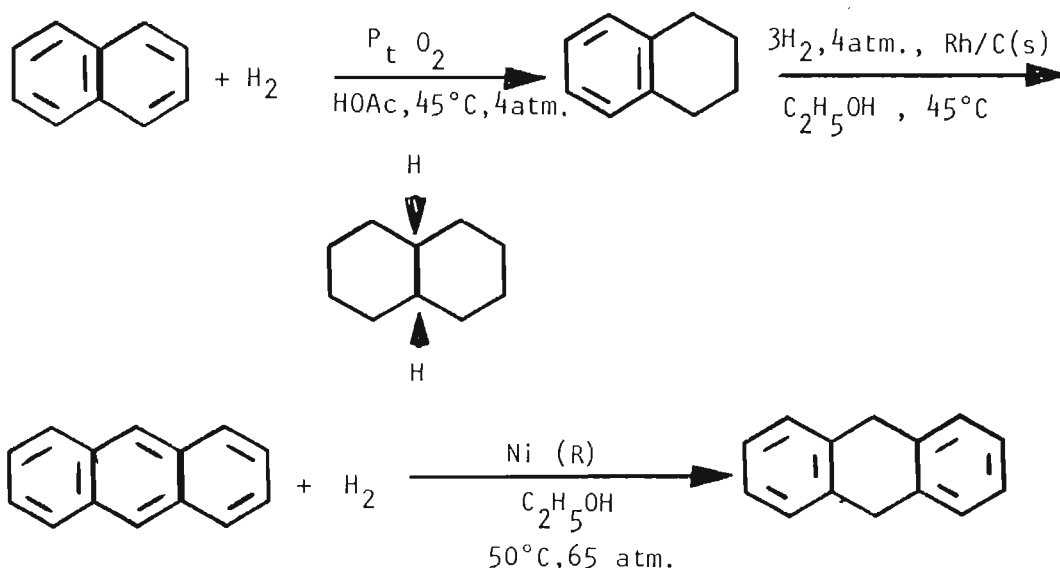


Los catalizadores más comunes usados a temperatura ordinaria son platino y rodio y a altas presiones y temperaturas el Niquel-Raney y el rutenio (150- 200°C, 100- 200 atm.).

Otros ejemplos son:



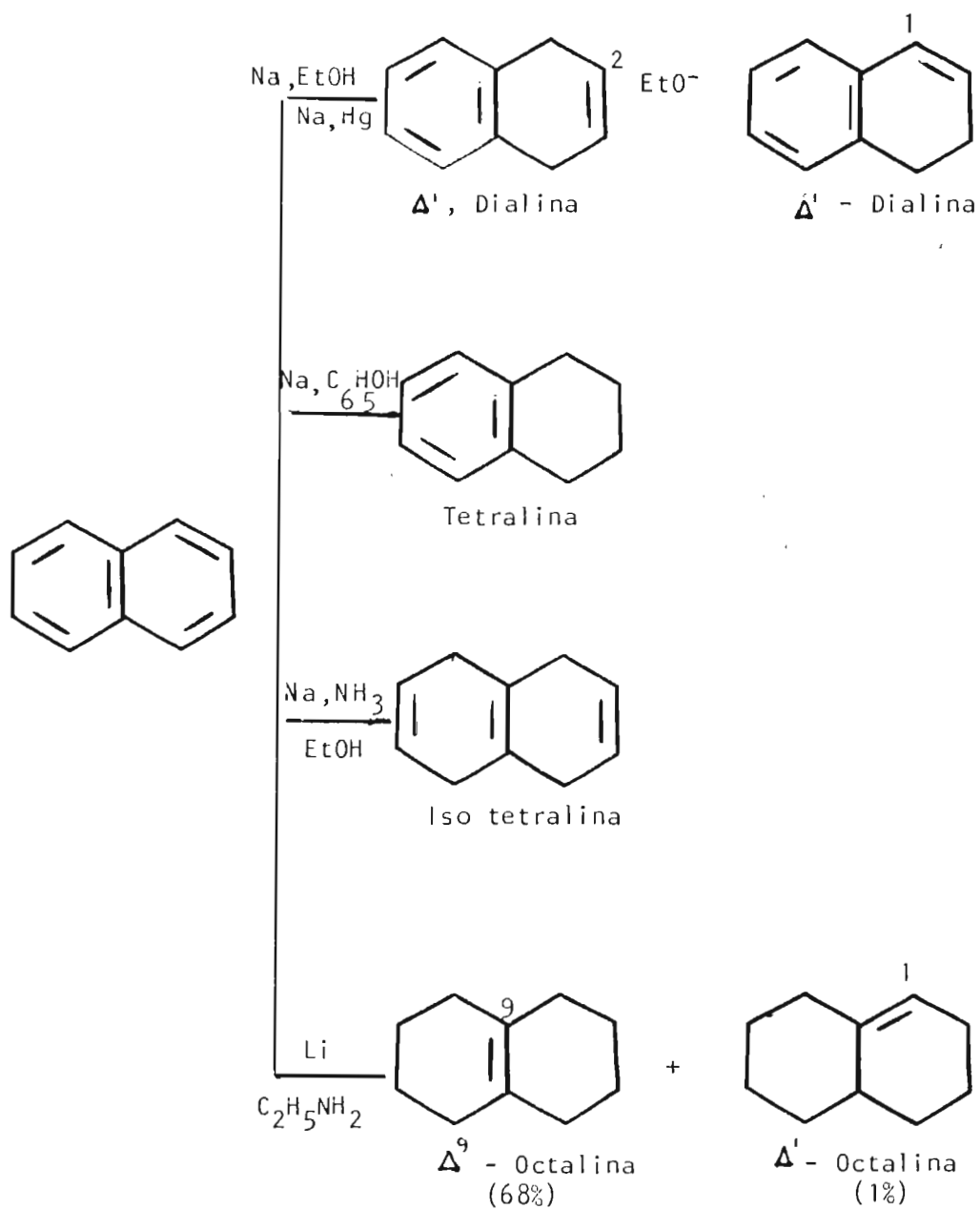
Los derivados del benceno tales como ácido benzoico, fenol o anilina, son reducidos más fácilmente. En sistemas aromáticos con ciclos condensados frecuentemente un anillo se hidrogena un tanto más fácil que los demás, la hidrogenación total se realiza en condiciones más fuertes:



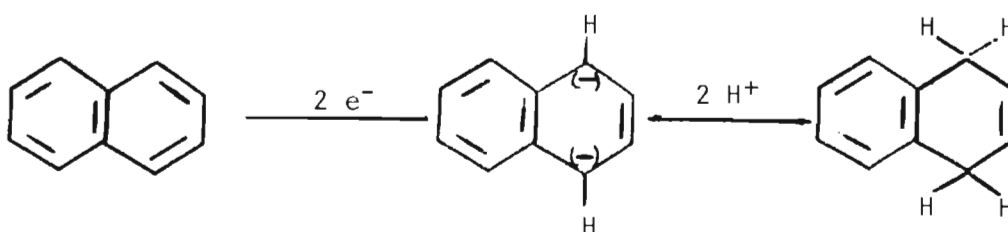
REDUCCION QUIMICA

Transferencia de Electrones. Mientras los métodos catalíticos normalmente reducen los anillos aromáticos a perhidrocompuestos, los reactivos que transfieren electrones pueden ser altamente selectivos. Una amplia

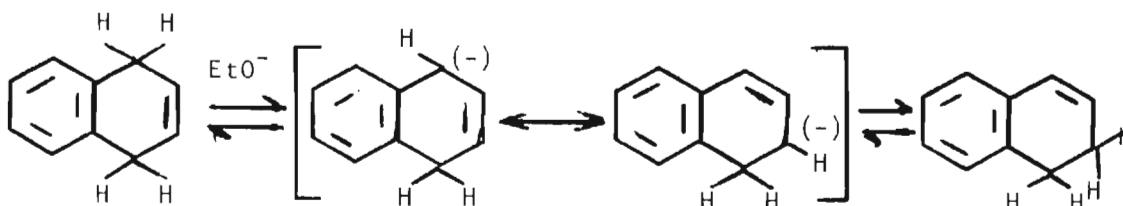
variedad de productos pueden ser obtenidos, dependiendo de las condiciones. La reducción del naftaleno es ilustrativa de este caso:



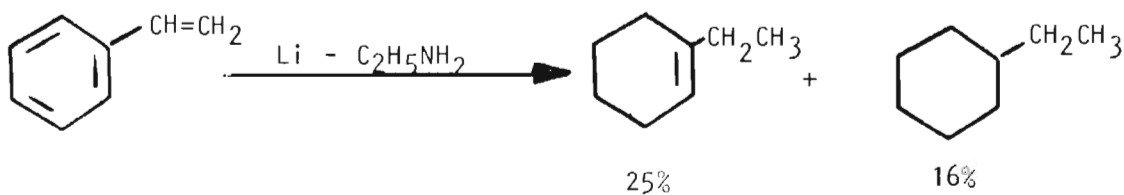
En la primera reacción las condiciones muy suaves dan un dihidrocompuesto. Ocurre una adición 1, 4 a causa de la tendencia de las cargas en el dianión a mantener la máxima separación,



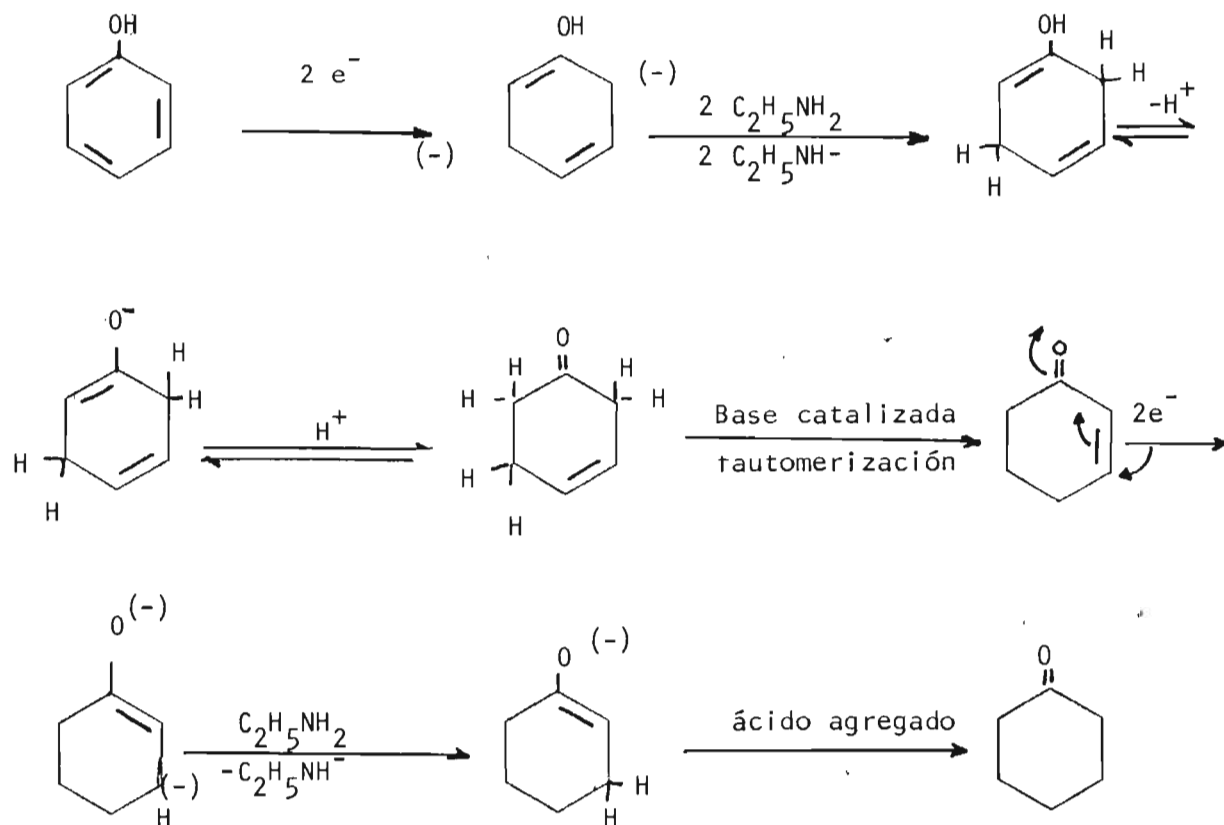
El producto es isomerizado con base al más estable Δ^1 -dialín (conjugado), vfa un anión deslocalizado,



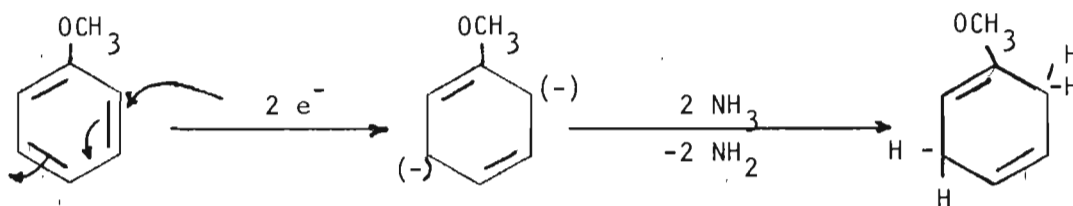
Usualmente son obtenidas mezclas de productos a menos que una fuerte influencia directiva esté presente, por ejemplo:



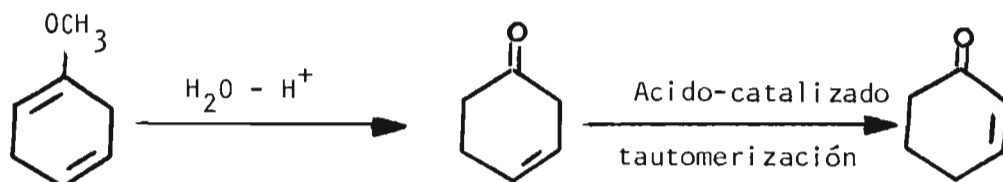
mientras que la reducción del fenol da, después de la acidificación, un 96 % de rendimiento de ciclohexanona:



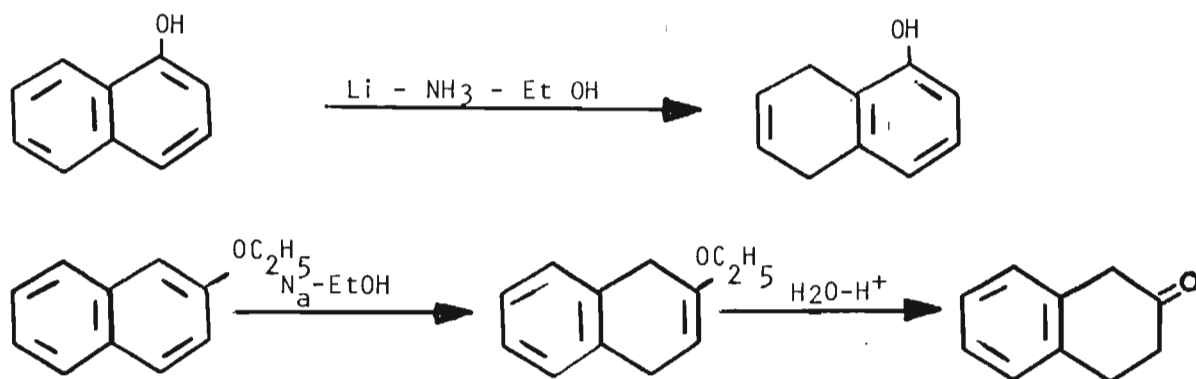
similarmente:



el producto, vinil éter, da ciclohexen-3-ona:

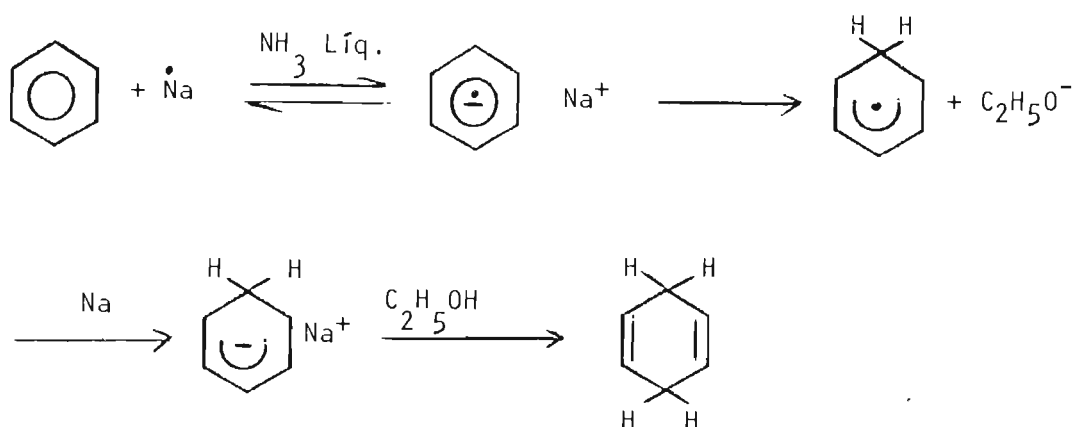


La reducción de α -naftol y etil- β -naftiléter proveen un interesante contraste:

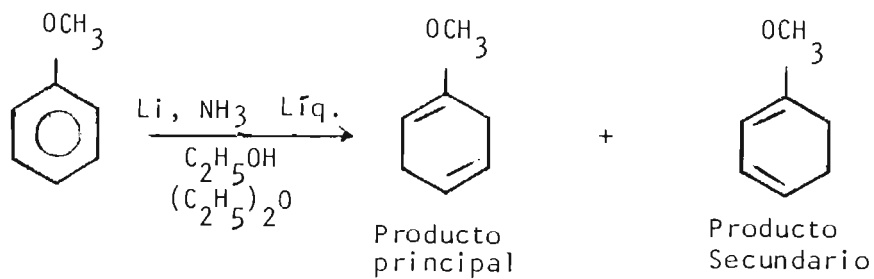


Reducción de Birch. La reducción de Birch puede emplearse con ventajas en muchos compuestos aromáticos, el agente reductor es un metal alcalino (no el catión) disuelto generalmente en amoníaco o aminas alifáticas, usando alcoholes como donadores de protones, a veces

se agregan éteres para diluir fácilmente el sustrato.



Esta reducción no es muy efectiva en los compuestos aromáticos con sustituyentes donadores de electrones o núcleos con impedimento estérico, éstos a veces se reducen usando litio metálico, como el caso del anisol:



CAPITULO No. 4

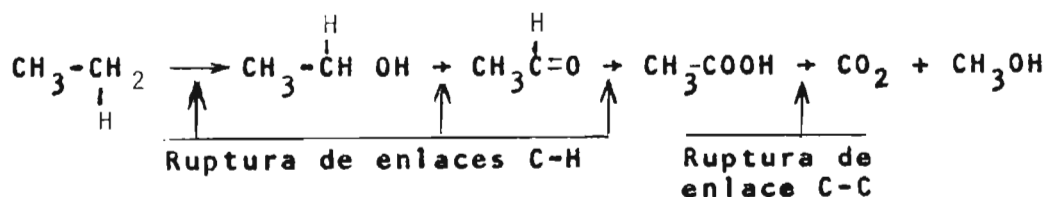
OXIDACION Y REDUCCION DE ALCOHOLES

4.1 OXIDACION

Los alcoholes, aldehídos y cetonas, así como los ácidos carboxílicos presentan números de oxidación intermedios entre los alcanos y el dióxido de carbono. La oxidación del metano (CH₄) a dióxido de carbono, requiere la pérdida neta de ocho electrones y cada pérdida de dos electrones va acompañada de la formación de un derivado oxigenado de alto estado de oxidación.



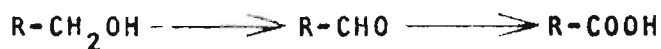
En el metano cada cambio implica el rompimiento de un enlace C-H y la formación de uno C-O. Este proceso se complica en compuestos más complejos como el etano, en donde el proceso que conduce a la formación de CO₂, difiere del anterior, ya que no sólo implica el rompimiento de enlaces C-H sino también de enlaces C-C. Por ejemplo:



Los alcoholes isómeros presentan diferencia en cuanto a su oxidación; por ejemplo: el 1-Propanol se oxida hasta ácido propanoico sólo mediante la ruptura de enlaces C-H. El 2-Propanol puede oxidarse a cetona por ruptura de un enlace C-H; pero para una mayor oxidación se requiere la ruptura de un enlace C-C. La ruptura de enlaces C-H, dá como resultado la retención del esqueleto carbonado; pero cuando hay ruptura de un enlace C-C el esqueleto carbonado también se rompe.

De lo anterior se deduce que:

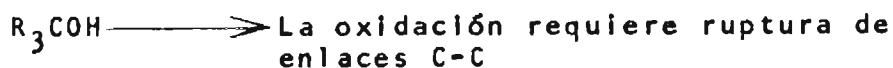
- a) Un alcohol primario retiene su esqueleto de carbonos cuando se oxida hasta ácido carboxílico.



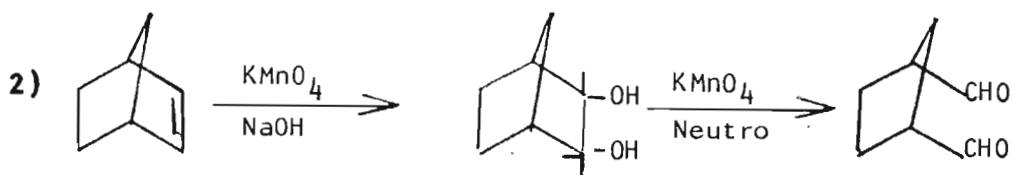
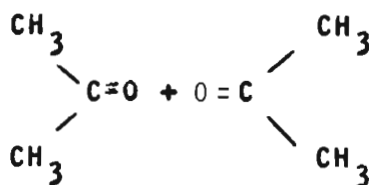
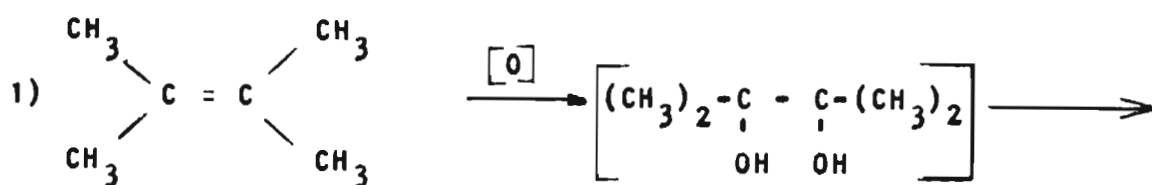
- b) Un alcohol secundario retiene su esqueleto carbonado cuando se oxida a una cetona.



- c) Un alcohol terciario no puede oxidarse sin que se rompa el esqueleto carbonado.



Normalmente resulta difícil aislar los alcoholes como producto de una oxidación, debido a que éstos se oxidan con facilidad en el medio de la reacción, dando lugar a productos más oxidados. Ejemplos:



En general puede concluirse que: Los alcoholes primarios producen aldehídos o ácidos carboxílicos al oxidarse, los secundarios se oxidan a cetonas y, los terciarios se oxidan con dificultad.

MÉTODOS DE OXIDACION DE ALCOHOLES

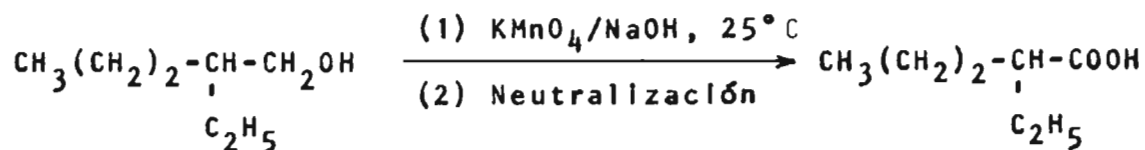
Existe una gran variedad de métodos de oxidación de alcoholes, de los cuales abordaremos los más factibles de realizar en el laboratorio, y algunas reacciones específicas.

OXIDACION CON PERMANGANATO

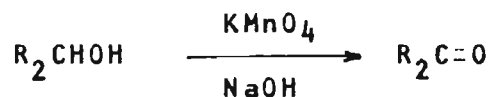
Los alcoholes primarios y secundarios se oxidan con rapidez al reaccionar con permanganato de potasio en medio básico; los terciarios, son estables en estas condiciones. Los alcoholes primarios forman ácidos carboxílicos debido a que el aldehído intermediario se oxida con más rapidez que el propio alcohol, en estas condiciones, siendo imposible aislarlo como producto de la reacción. (Tabla XIII, apéndice).



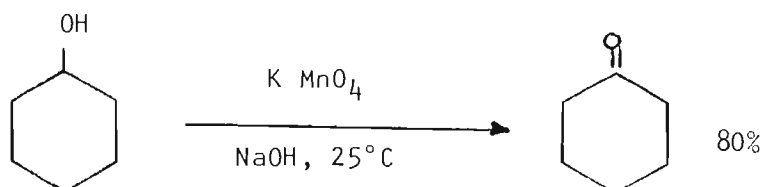
Ejemplo:



Los alcoholes secundarios producen cetonas que son estables a la oxidación adicional.

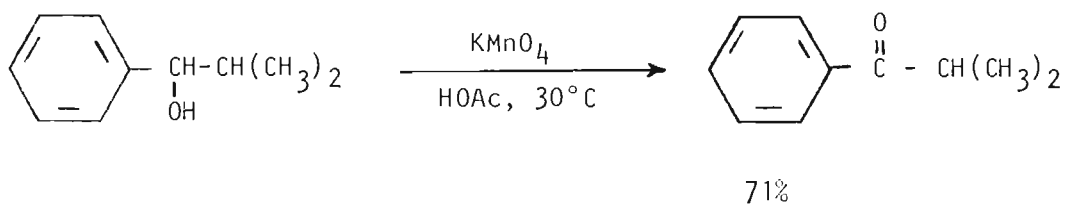


Ejemplo:

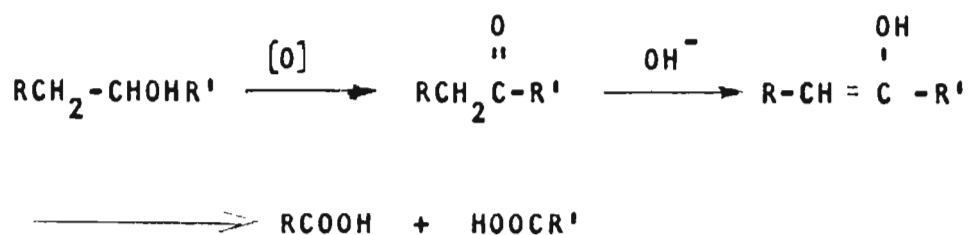


Este tipo de oxidación dá buenos rendimientos, pero la oxidación posterior de la cetona puede acarrear problemas cuando existen hidrógenos alfa (α) que pueden dar lugar a enoles.

Ejemplo:

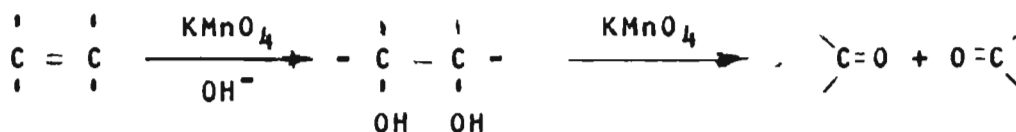


Con oxidación posterior:



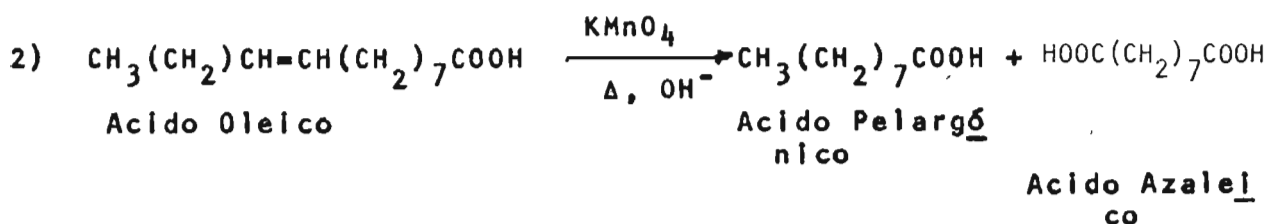
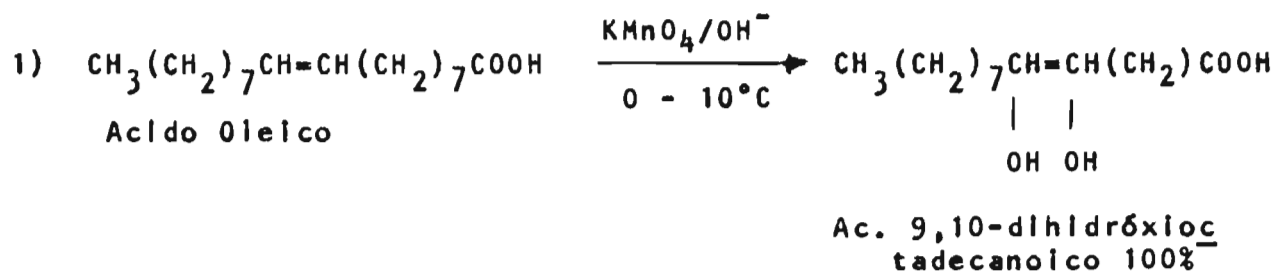
En condiciones básicas el producto derivado del permanganato es MnO_2 .

Los alquenos reaccionan con permanganato en medio básico para producir dioles, los cuales, si no se toman las precauciones debidas pueden seguir oxidándose por medio del ión permanganato. La oxidación de glicoles vecinales implica la ruptura de un enlace C-C y la formación de un compuesto carbonílico que, si es un aldehído, sigue oxidándose hasta ácido carboxílico.



Si el producto deseado es un glicol, las condiciones necesarias son: temperaturas bajas, medio ligeramente básico y adición lenta del permanganato. Para obtener los productos de la ruptura se utilizan temperaturas elevadas y exceso de permanganato en solución básica.

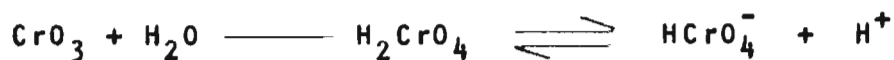
Ejemplos:



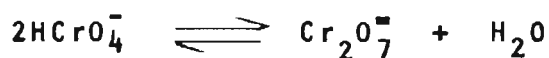
OXIDACION CON ACIDO CROMICO

El reactivo m\u00e1s utilizado para efectuar la oxidaci\u00f3n de un alcohol es el \u00e1cido cr\u00f3mico. Con este t\u00e9rmino se identifican los estados de oxidaci\u00f3n del cromo (VI) tales como: CrO_3 , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Las oxidaciones con \u00e1cido cr\u00f3mico (H_2CrO_4) o i\u00f3n dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) son similares a las del permanganato. El \u00e1cido suele obtenerse por la adici\u00f3n lenta de tri\u00f3xido de cromo (CrO_3) al agua, pues la reacci\u00f3n es muy exot\u00e9rmica.

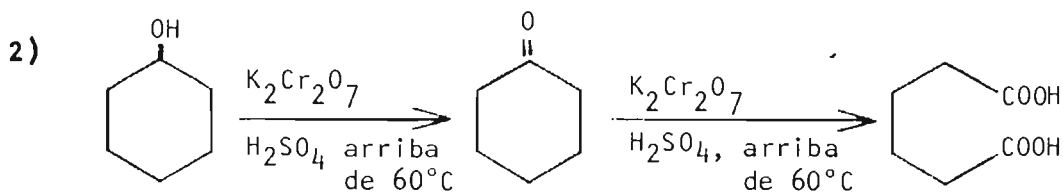
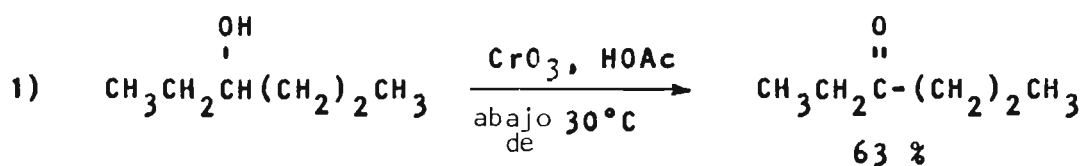


El ión cromato ácido puede dimerizarse al ión dicromato con el cual tiene poca diferencia en sus propiedades oxidantes.



Al igual que en la oxidación con permanganato, las oxidaciones con dicromato de un alcohol secundario a cetona son sencillas, pero deben controlarse las condiciones de reacción para prevenir una oxidación posterior a ácidos.

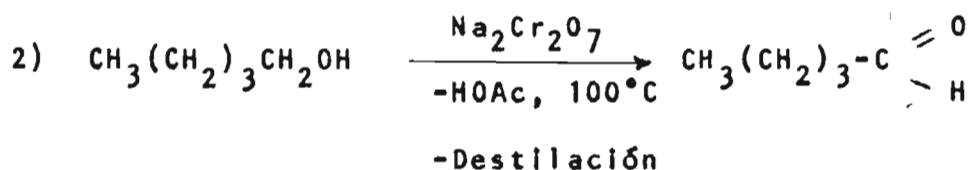
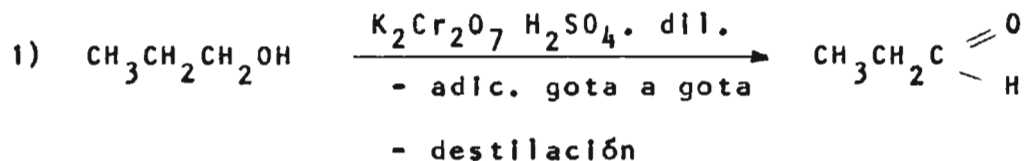
Ejemplos:



Una forma de controlar la oxidación de alcoholes primarios y poder obtener el aldehído como producto, - consiste en la adición lenta, limitada del oxidante (gota a gota) y destilar el aldehído a medida que se produ

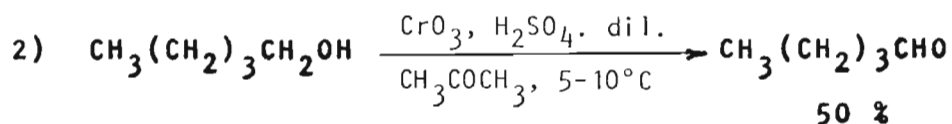
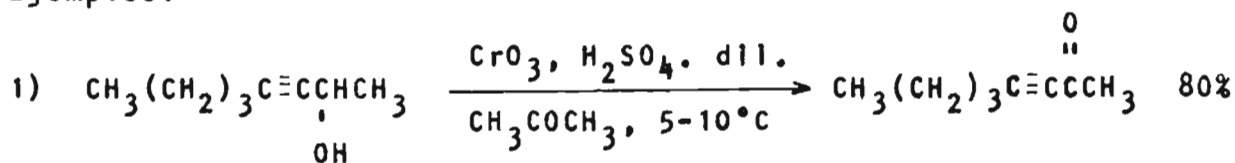
ce para separarlo de la acción del oxidante.

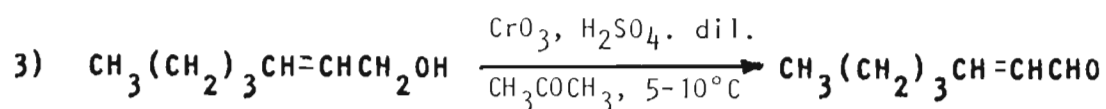
Ejemplos:



El ácido crómico en acetona acuosa (reactivo de Jones) permite la oxidación de alcoholes primarios y secundarios con un mínimo de oxidación; además, la selectividad de este reactivo se manifiesta cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de dobles y triples enlaces.

Ejemplos:





El solvente (acetona), resistente a la oxidación, forma una capa por encima del ácido crómico, disuelve los productos de la reacción y los protege de la oxidación posterior.

Con la piridina el CrO_3 forma un complejo, $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, llamado reactivo de Sarett. Bajo estas condiciones, se obtienen también oxidaciones selectivas.

Ejemplos:



El mecanismo de la oxidación con ácido crómico ha sido muy estudiado, especialmente por Wastheimer y Nicolaier, habiendo obtenido entre sus resultados; la demostración de la existencia de especies de cromo (IV) como intermediarios. También se ha aislado un éster - del alcohol isopropílico, el cual se descompone en piridina proporcionando acetona.

El mecanismo resultante de estas observaciones implica la formación de un éster crómico del alcohol, que