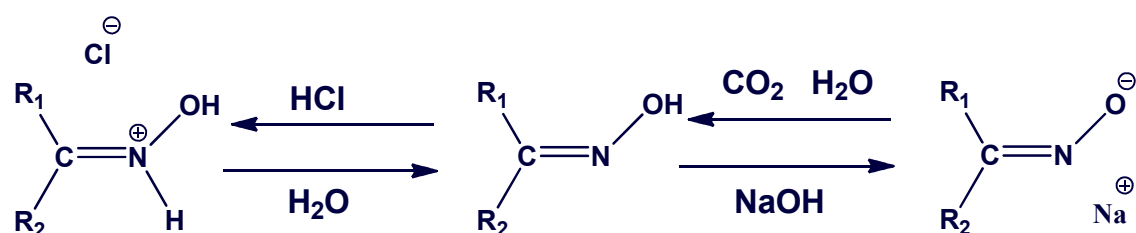


OXIMAS. TRANSPOSICIÓN DE *BECKMANN*

El término **oxima** es la contracción de las palabras 'oxígeno' y 'amina'.

Las oximas son los derivados más importantes de la hidroxilamina (H_2NOH). Se preparan por reacción de la hidroxilamina con aldehídos o cetonas.

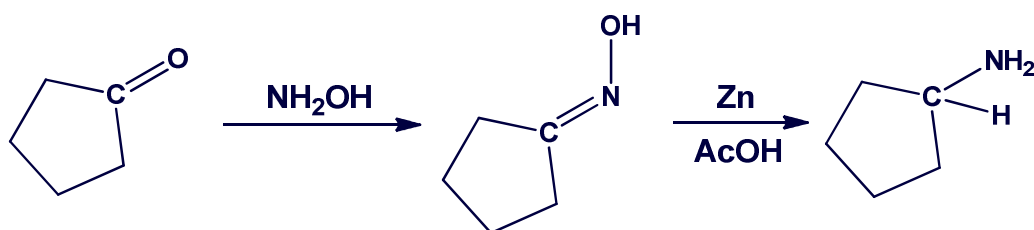
Las oximas son compuestos anfóteros: como álcalis forman sales con ácidos minerales concentrados (reacción hacia la izquierda); y como ácidos muy débiles se disuelven en álcalis acuosos, precipitándolas el dióxido de carbono (reacción hacia la derecha):



La reducción de una oxima hasta amina primaria es una reacción química con múltiples aplicaciones y que puede llevarse a cabo bajo muy variadas condiciones. No obstante suele llevarse a cabo la reducción catalítica con Zn , H_2 , y *Níquel Raney*; y, alternativamente con Zn y ácido acético; o con hidruro de Litio y Aluminio.

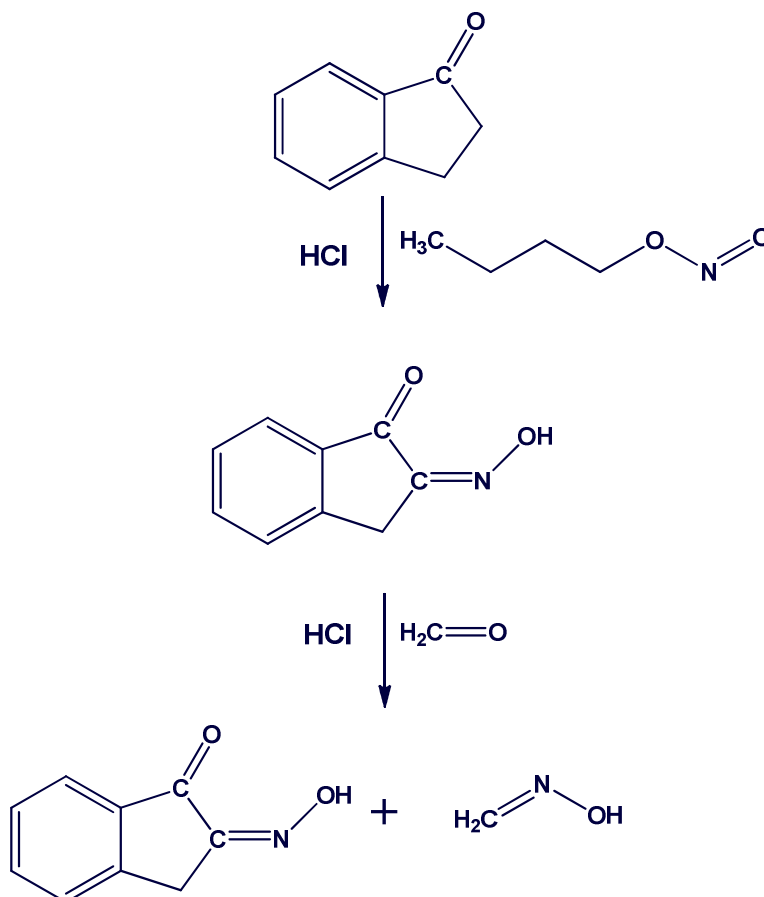
Níquel Raney: aleación $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Al}$, en forma de polvo muy fino que debe su nombre a Murray Raney quien la desarrolló en el año 1926 como catalizador para la hidrogenación de aceites vegetales.

La oxima es una estructura intermediaria, e inestable, en la conversión de una cetona a una amina:



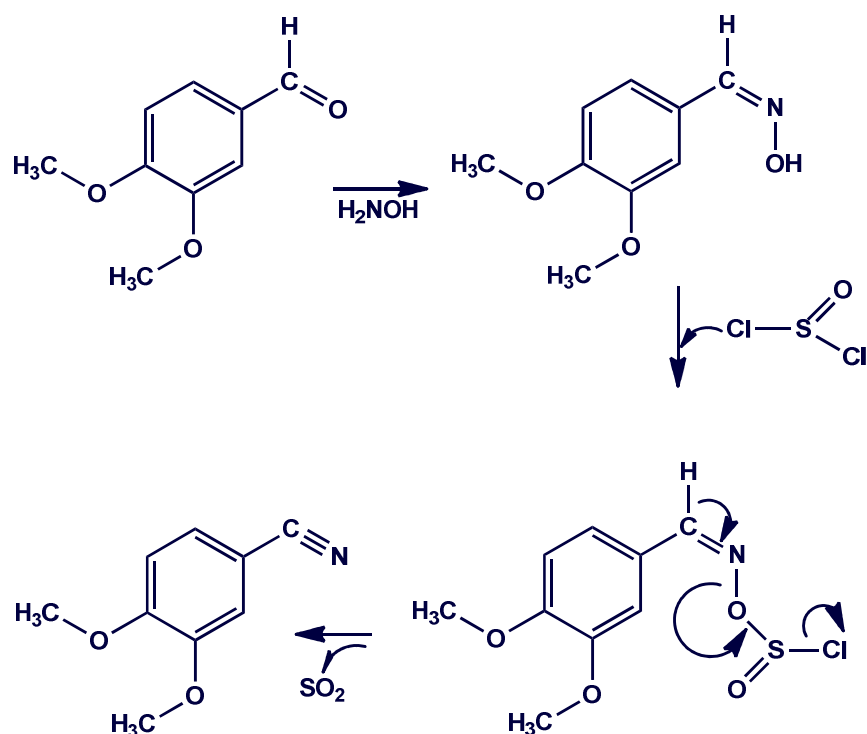
Bajo condiciones de calefacción y en presencia ácidos minerales, las oximas en disolución acuosa se hidrolizan hasta compuestos carbonílicos e hidroxilamina. Para que la hidrólisis progrese se ha de añadir formaldehído, porque, de esta guisa,

la hidroxilamina liberada se combina con el formaldehído añadido para formar una oxima de notable estabilidad.



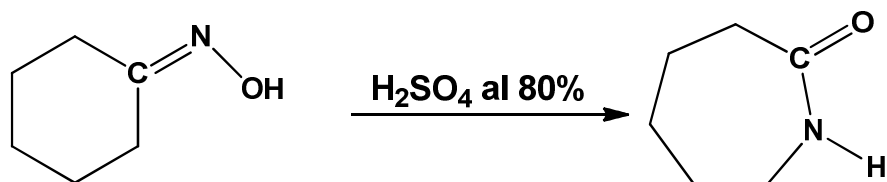
La hidroxilamina reacciona formaldehído (metanal) logrando que la reacción progrese en el sentido deseado.

Las oximas de los aldehídos (aldoximas) se deshidratan hasta nitrilos, usando a tal fin una variedad de reactivos (anhídrido acético o cloruro de tionilo). En esta reacción, los ésteres de la oxima son intermediarios. Esta reacción se usa para lograr la conversión de un aldehído a nitrilo:



Las oximas de las cetonas (cetoximas) sufren una completa transposición hasta amidas. Esta reacción se denomina *transposición de Beckmann*. Los reactivos más usuales para esta reacción son H_2SO_4 , PCl_5 o SOCl_2 (esto es, ácido sulfúrico, ácido polifosfórico o diclorosulfito. Esta reacción fue desarrollada por *Ernst Otto Beckmann*, químico prusiano cuya vida transcurrió entre los años 1853 y 1923.

La conversión de *ciclohexanona* en *caprolactama* representa un ejemplo de *transposición de Beckmann*. Esta reacción es una etapa trascendente en la fabricación de la fibra sintética *nylon-6*®.



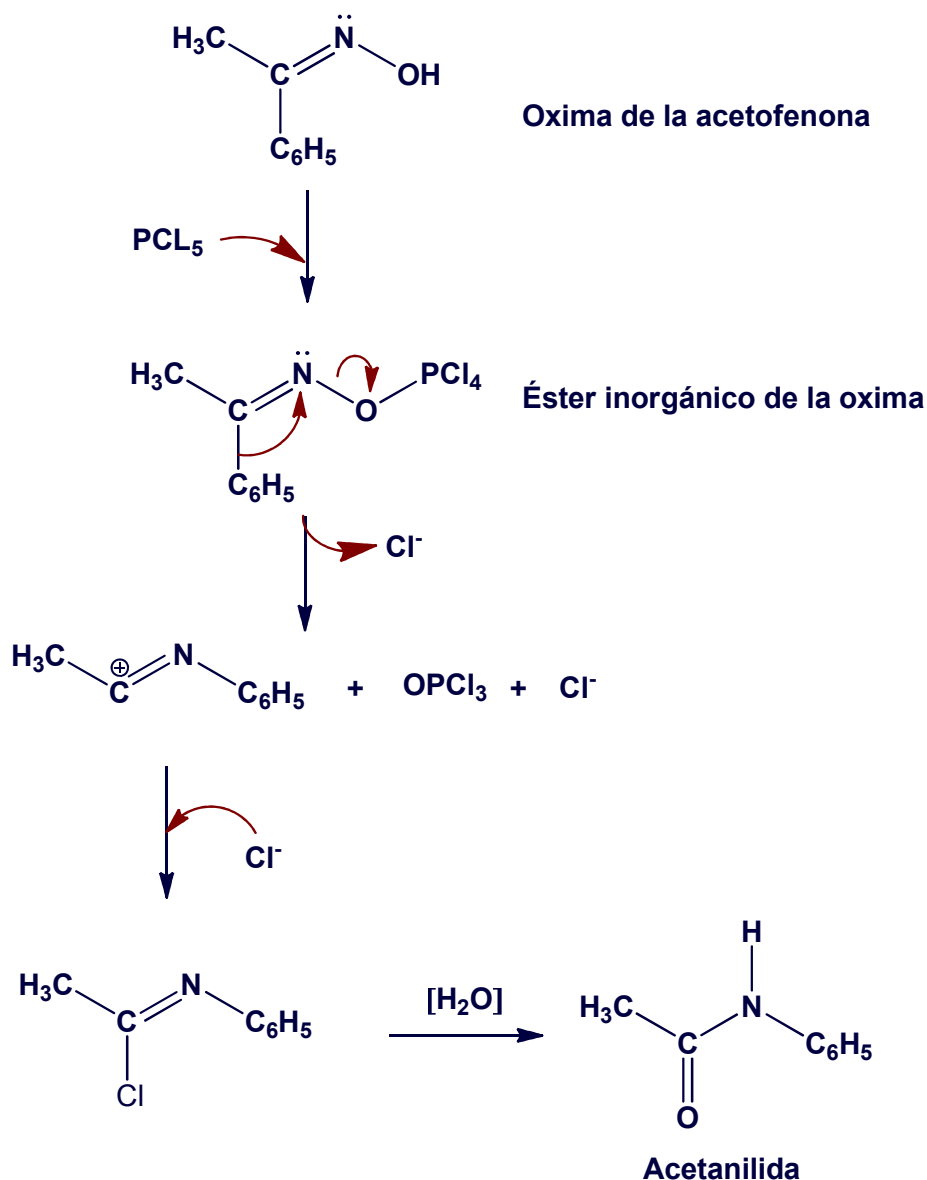
El mecanismo preciso de la transposición de *Beckmann* es como sigue:

1. Esterificación o protonación del grupo hidroxilo.
2. Migración del grupo alquilo o arilo desde el átomo de carbono en posición α en relación al átomo de nitrógeno hasta el propio átomo de nitrógeno.

Simultáneamente se pierde el grupo saliente (que se halla en posición trans en relación al que emigra).

3. Recombinación del grupo saliente con el carbono, ahora con carga positiva neta, para dar lugar a un derivado enólico de la amida.
4. Hidrólisis del derivado enólico de la amida obteniéndose la propia amida.

Durante la transposición de *Beckmann*, el átomo de carbono mantiene su simetría durante la transposición.



Es casi siempre posible aislar las oximas de las cetonas (cetoximas) en dos formas esteroisómeras: *sin* y *anti*.

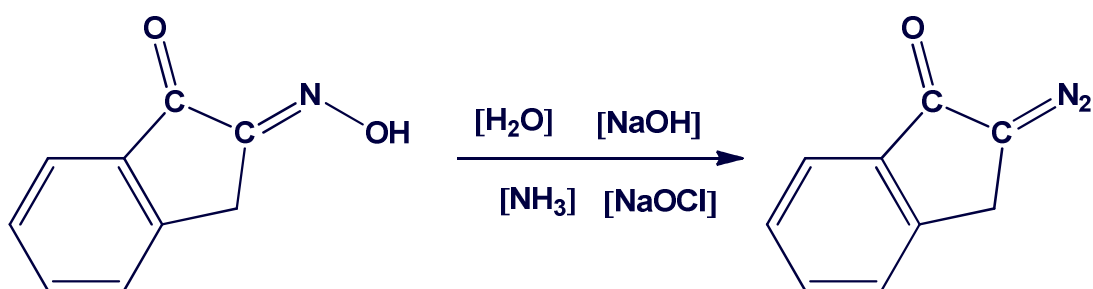
El estereoisómero *sin* es el que tiene el sustituyente más voluminoso y el grupo hidroxilo del mismo lado del doble enlace. Lógicamente el estereoisómero *anti* es aquel en que el grupo mayor y el hidroxilo se hallan en lados opuestos del doble enlace.

En otra nomenclatura, designada con las letras mayúsculas **EZ**, el estereoisómero **Z** es aquel en que el grupo hidroxilo y el grupo de mayor prioridad se hallan en el mismo lado del doble enlace. Si el hidroxilo y el grupo de prioridad más baja se hallan en el mismo lado del doble enlace el estereoisómero se designa como **E**.

En la mayoría de las situaciones, el estereoisómero **Z** coincide con el *sin*; y el **E** coincide con el *anti*.

Cuando se usa el pentacloruro de fósforo (PCl_5) como reactivo, la transposición de *Beckmann* es estereoespecífica. En cambio cuando se usa ácido sulfúrico (H_2SO_4), se produce un equilibrio entre los estereoisómeros *sin* y *anti* (**Z** y **E**).

Las α -oximinocetonas reaccionan con la cloramina (H_2NCl) en disolución alcalina dando lugar a α -diazocetonas. La cloramina, muy inestable, se libera como resultado de la mezcla de amoníaco [NH_3] e hipoclorito sódico [NaOCl]. Este proceso, denominado reacción de *Foster*, representa una sencilla síntesis de α -diazocetonas. Véase el ejemplo siguiente:



Zaragoza, 29 de mayo de 2013

Dr. José Manuel López Tricas

Farmacéutico especialista Farmacia Hospitalaria

Farmacia Las Fuentes

C/Florentino Ballesteros, 11-13

50002 Zaragoza