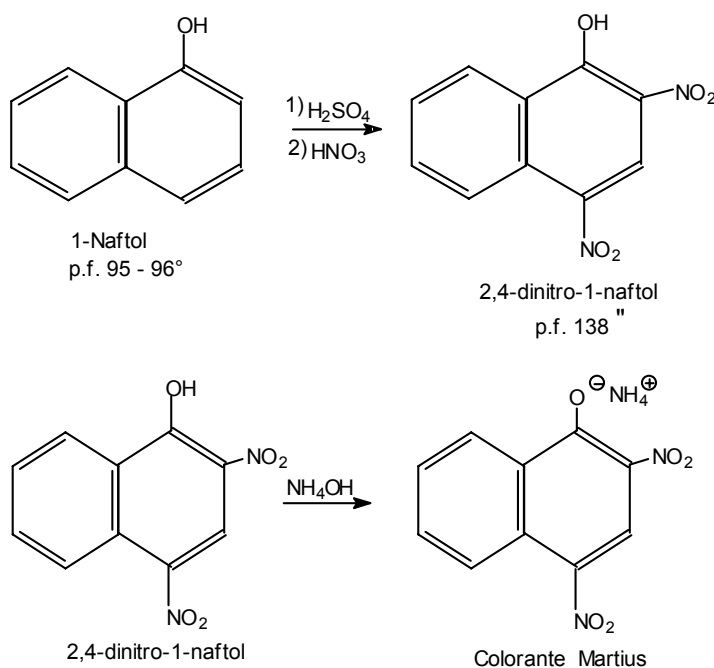


SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA OBTENCIÓN DEL AMARILLO MARTIUS. Experimento Alternativo I.

OBJETIVOS:

- Nitración indirecta del 1-naftol para obtener un compuesto dinitrado, como un ejemplo de la sustitución electrofílica aromática.
- Formar la sal del compuesto dinitrado con hidróxido de amonio para obtener el colorante amarillo Martius.

REACCIÓN:



MATERIAL

Matraces Erlenmeyer de 25 ml	(2)	Recipiente de peltre	(1)
Matraces Erlenmeyer de 50 mL	(2)	Baño María	(1)
Pipetas graduadas de 1mL	(2)	Embudo de vidrio	(1)
Probeta graduada de 25 mL	(1)	Embudo Buchner con alargadera	(1)
Termómetro	(1)	Matraz kitasato con manguera	(1)
Agitador de vidrio	(1)	Vaso de precipitados de 150 mL	(1)
Espátula de cromo-níquel	(1)		

SUSTANCIAS

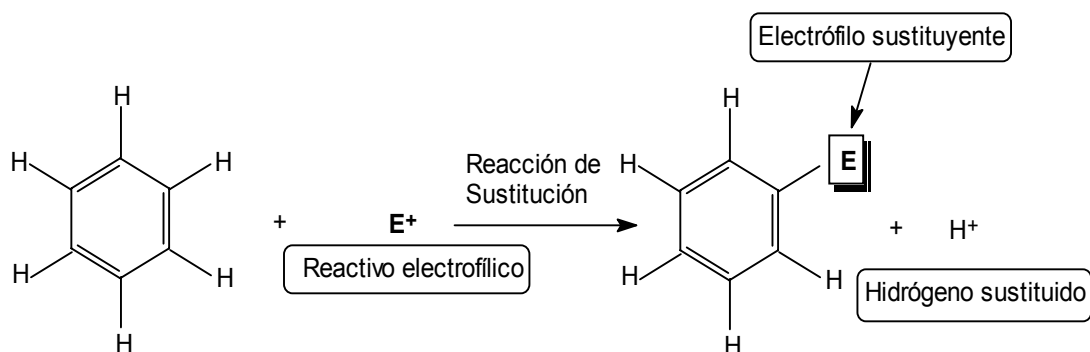
1-Naftol	0.25 g	Hidróxido de amonio concentrado	1.5 ml
Ácido sulfúrico concentrado	0.5 mL	Cloruro de amonio	0.5 g
Ácido nítrico concentrado	0.2 mL	Solución al 2% de NH ₄ Cl	5.0 m

INFORMACIÓN: OBTENCIÓN DEL AMARILLO MARTIUS. SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA. REACCIONES DE SULFONACIÓN Y NITRACIÓN.

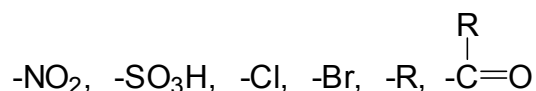
Este experimento fue introducido por Luis Fieser de la Universidad de Harvard hace aproximadamente medio siglo para trabajar en la enseñanza de laboratorio en microescala, obteniendo 7 compuestos diferentes a partir del 2,4 dinitro-1-naftol. Uno de ellos es el amarillo Martius, que se usa como colorante antipolilla para la lana (1g de colorante Martius, pinta 200 g de lana), descubierto en 1868 por Karen Alexander Von Martius.

El 2,4 dinitro-1-naftol es obtenido por la sulfonación de 1-naftol con ácido sulfúrico y posteriormente nitrando el ácido disulfónico obtenido con ácido nítrico en medio acuoso. El intercambio de grupos ocurre con una marcada facilidad. La razón de introducir los grupos nitro de modo indirecto es que el 1-naftol es extremadamente sensible a la oxidación y es parcialmente destruido con la nitración directa.

La reacción de **sulfonación** ocurre a través de una sustitución electrofílica aromática que es una de las mejores formas de introducir grupos funcionales dentro de un anillo aromático. Esta reacción consiste en la sustitución de un hidrógeno del sistema aromático por un electrófilo, y representa la reacción más importante que sufren estos sistemas. Como sabemos el anillo de benceno es un sistema rico en electrones lo cual le permite reaccionar con reactivos deficientes en electrones.



Mediante esta metodología se pueden introducir grupos tales como:



En otras palabras, se puede **nitrar**, **sulfonar**, halogenar, alquilar, y acilar respectivamente.



Los grupos hidroxilo en un anillo aromático tienen un efecto activante y dirigen la sustitución electrofílica en las posiciones *orto* y *para*. Cuando los derivados fenólicos se someten a una reacción de sulfonación, la velocidad de formación del producto es mayor que si se utilizara benceno como tal. Generalmente el producto que se obtiene se encuentra sulfonado en las distintas posiciones orto y para.

Esta reacción procede por el mecanismo típico de una sustitución electrofílica aromática (S_EA), el cual se puede visualizar en tres etapas, principalmente:

- a) formación del electrófilo,
- b) ataque de los electrones π del benceno a este electrófilo y
- c) desprotonación del catión intermediario.

En la reacción de sulfonación el electrófilo reactivo es HSO₃⁺ ó SO₃ neutro, dependiendo de las condiciones de reacción y los reactivos utilizados.

Los anillos aromáticos pueden sulfonarse con óleum o con ácido sulfúrico concentrado. Cuando se utiliza ácido sulfúrico, el electrófilo se genera por deshidratación y es atacado por los electrones de la nube π del sistema aromático para formar un intermediario catiónico el cual se estabiliza por resonancia, se le conoce como complejo de Wheland. Finalmente la desprotonación de este intermediario regenera el sistema aromático.

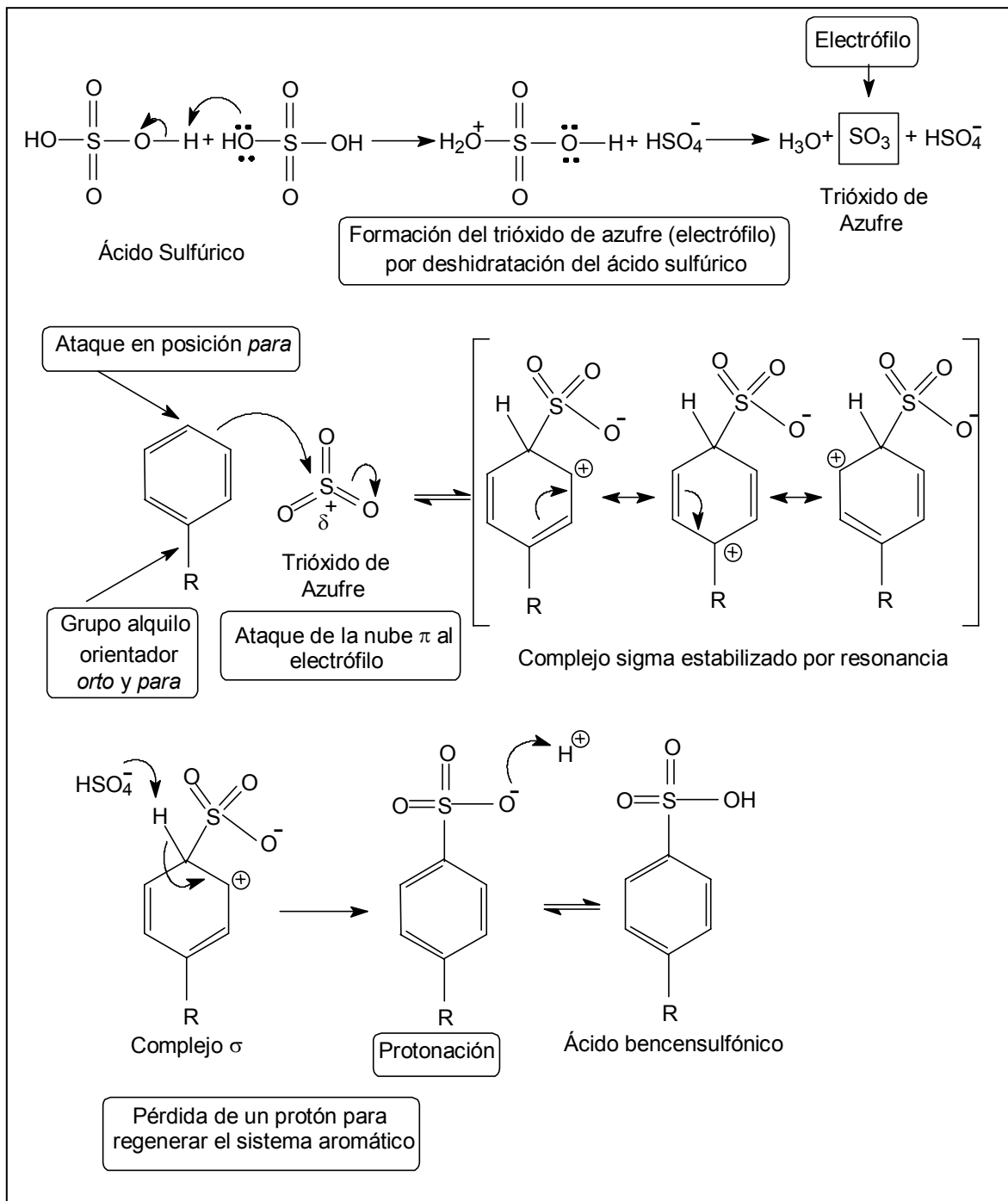
La reacción de sulfonación es **reversible** y se ve favorecida en presencia de ácido fuerte concentrado, pero la desulfonación es favorecida con ácido acuoso diluido.

La reacción de **nitración** de los compuestos aromáticos ocurre, como se dijo antes, a través de una sustitución electrofílica aromática.

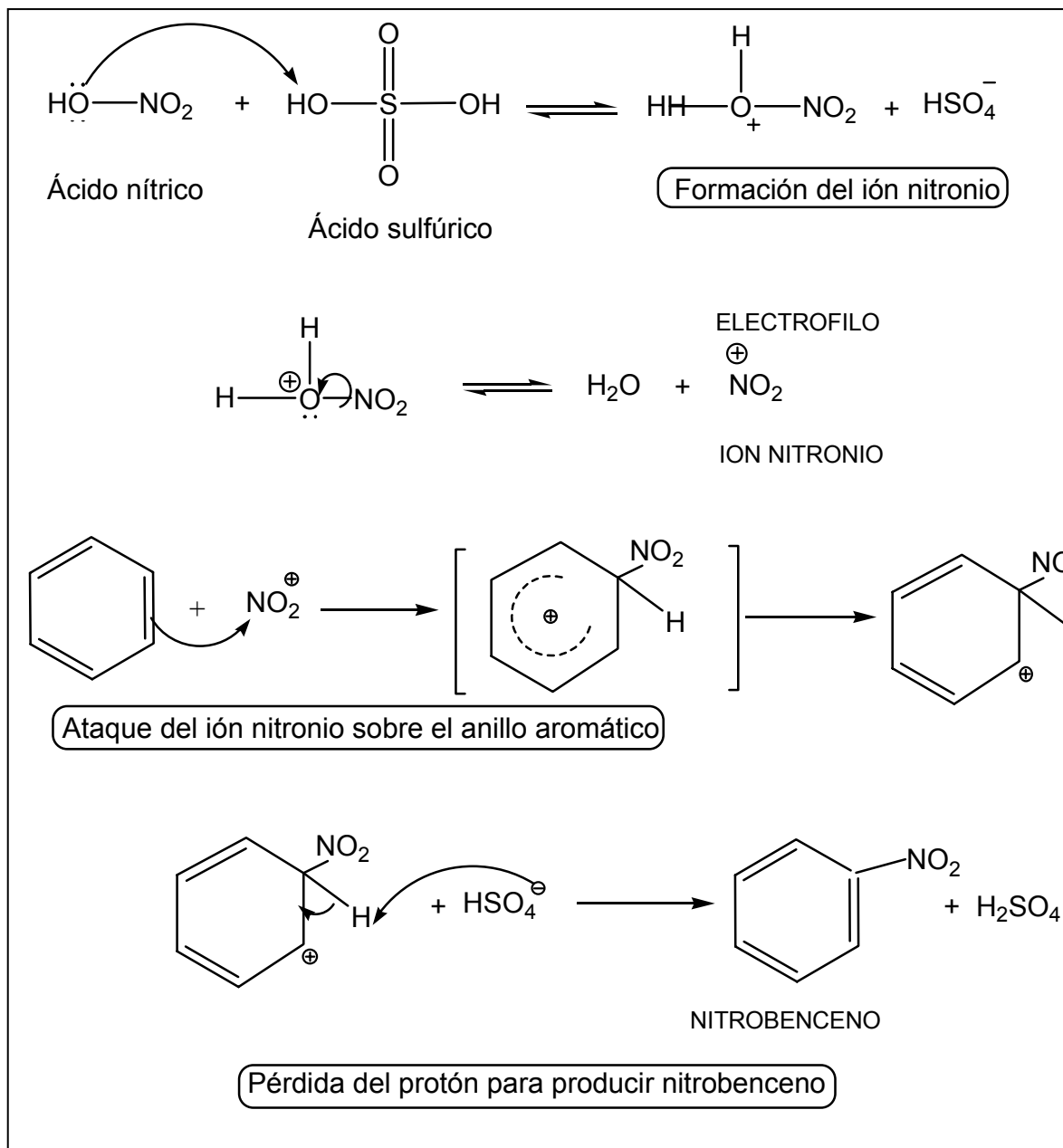
El mecanismo más comúnmente aceptado para la nitración involucra los tres pasos siguientes:

- (1) generación del ion nitronio, NO₂⁺ (electrófilo reactivo)
- (2) ataque del ion nitronio sobre el anillo aromático
- (3) pérdida del protón para producir nitrobenceno ó un nitrobenceno sustituido.

MECANISMO DE REACCIÓN DE LA SULFONACIÓN.



MECANISMO DE REACCIÓN DE LA NITRACIÓN



PROCEDIMIENTO (ESCALA MICRO)

Obtención del ácido naftil-1-hidróxi-2,4-disulfónico

Coloque 0.25 g de 1-naftol en un matraz erlenmeyer de 25 ml, adicione 0.5 mL de ácido sulfúrico concentrado y agite hasta obtener una solución transparente de color rojo. Deje reposar la mezcla de reacción durante 5 minutos aproximadamente. Agregue 1.5 mL de agua destilada fría agitando hasta obtener una mezcla blanca homogénea. (nota 1)

Obtención del 2,4-dinitro-1-naftol.

Enfríe la mezcla de reacción a una temperatura de 10°C en baño de hielo. Adicione gota a gota y con agitación 0.2 mL de ácido nítrico concentrado, cuidando que la temperatura no sobrepase los 15°C (reacción extremadamente exotérmica). Concluida la adición del ácido nítrico, retire la mezcla de reacción del baño de hielo y espere a que llegue a temperatura ambiente. Sin dejar de agitar, caliente la mezcla a baño María hasta que alcance los 50°C y mantenga esta temperatura durante un minuto. Deje enfriar a temperatura ambiente y añada a la mezcla 2 mL de agua, agite hasta obtener una pasta homogénea (nota 2). Filtre al vacío y lave con agua fría el sólido obtenido.

Formación de la sal de amonio.

Transfiera el sólido a un matraz Erlenmeyer de 50 mL y añada 8 mL de agua y 1.5 mL de hidróxido de amonio concentrado. Caliente la mezcla a baño María con agitación hasta la disolución del sólido y filtre la solución caliente por gravedad. Adicione al filtrado 0.5 g de cloruro de amonio, agite y enfríe en baño de hielo; separe el precipitado obtenido (amarillo Martius) por filtración al vacío (nota 3), lávelo primero con una solución de cloruro de amonio al 2 % (aproximadamente 3.0 mL), y después con 2.0 mL de agua fría. Determine el punto de fusión y el rendimiento del producto.

Notas:

- 1) La mezcla de reacción contiene el compuesto disulfonado y no es necesario separarlo para realizar la nitración.
- 2) El color de esta pasta puede ser amarilla verdosa ó verde olivo
- 3) El amarillo Martius es de color naranja opaco.
- 4) El éxito del experimento es mantener la agitación durante todo el tiempo que dura la reacción de sulfonación y de nitración.

ANTECEDENTES

- a) Reacción de sustitución electrofílica aromática.
- b) Efecto de un radical hidroxilo como sustituyente del anillo aromático en una reacción de sustitución electrofílica aromática.
- c) Determine la estequiometría de las reacciones que se llevan a cabo en moles.
- d) Mecanismo de reacción de la obtención del ácido naftil-1-hidroxi-2,4 disulfónico
- e) Mecanismo de reacción de la obtención del 2,4-dinitro-1-naftol.
- f) Colorantes. ¿Qué son y como actúan?
- g) Características CRETIB de los reactivos y productos involucrados.

CUESTIONARIO

1. ¿Qué tipo de colorante obtuvo y para que se usa?
2. Proponga un experimento para ejemplificar el uso del colorante obtenido.
3. Mecanismo de reacción de la obtención del amarillo Martius
4. ¿En qué consiste la reversibilidad de la reacción de sulfonación?
5. ¿Para qué agrega el agua fría después de realizar la reacción de sulfonación?
6. ¿Por qué no se nitra directamente el 1-naftol?
7. ¿Cuáles son las variables más importantes en la reacción?
8. ¿Por qué considera importantes dichas variables?
9. ¿Para qué agrega el cloruro de amonio?
10. ¿Cómo identifica que obtuvo el amarillo Martius?

BIBLIOGRAFÍA

K.L. Williamson. *Macroescale and Microescale Organic Experiments*. D.C. Heath and Company, 2da. edición. Estados Unidos, 1994.

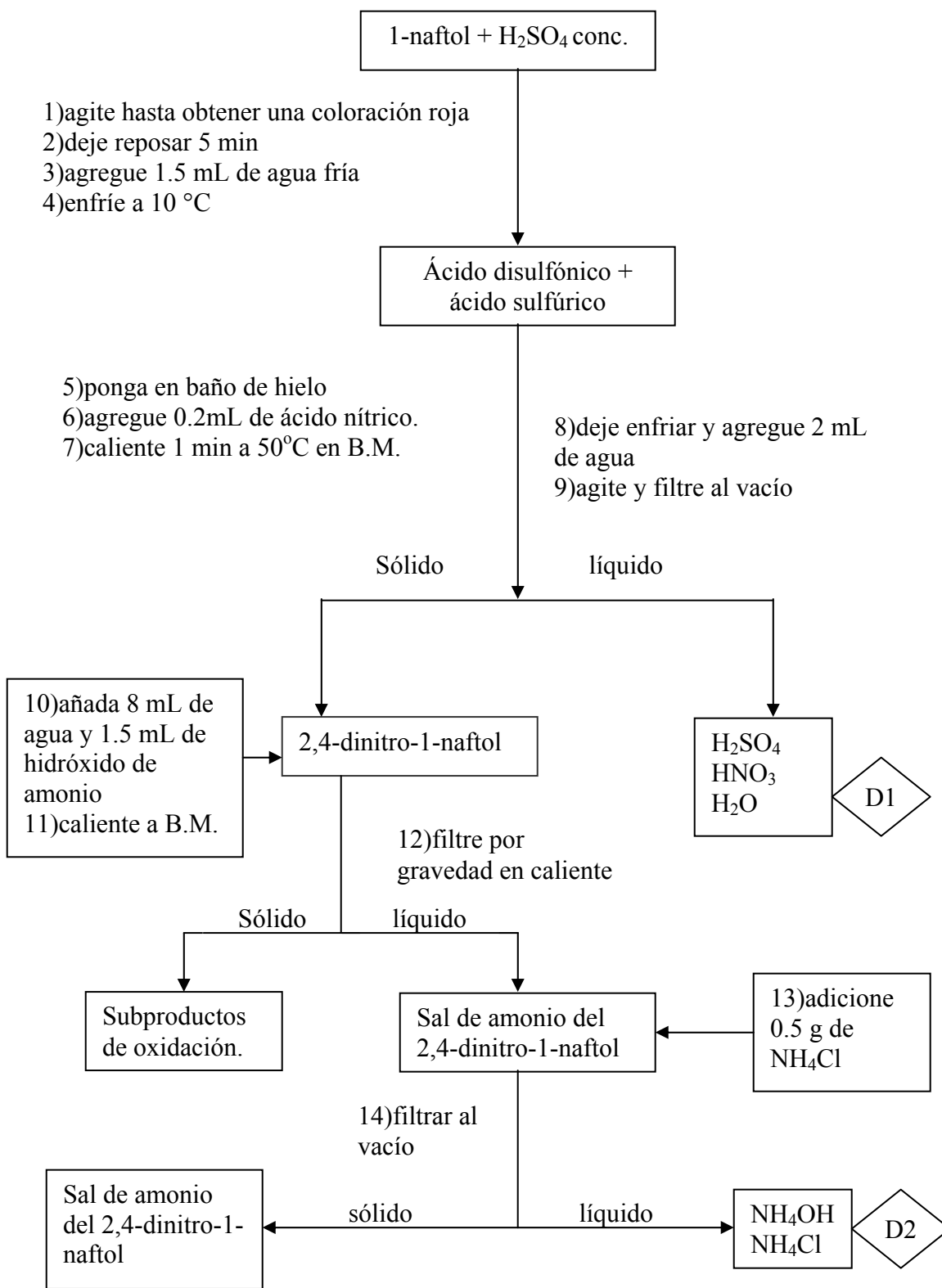
S.H. Pine. *Química Orgánica*. McGraw-Hill, 2da. edición. México, 1988.

A.S. Wingrove. *Química Orgánica*. Harla Harper& Row Latinoamericana. 1ª edición. México, 1981.

<http://www.msds.com>

<http://www.msds.com/doc-magrit/0000000076/0001208972.pdf>

AMARILLO MARTIUS



D1 y D2 se mezclan para neutralizarse entre sí. Determine pH antes de desecharlas.