

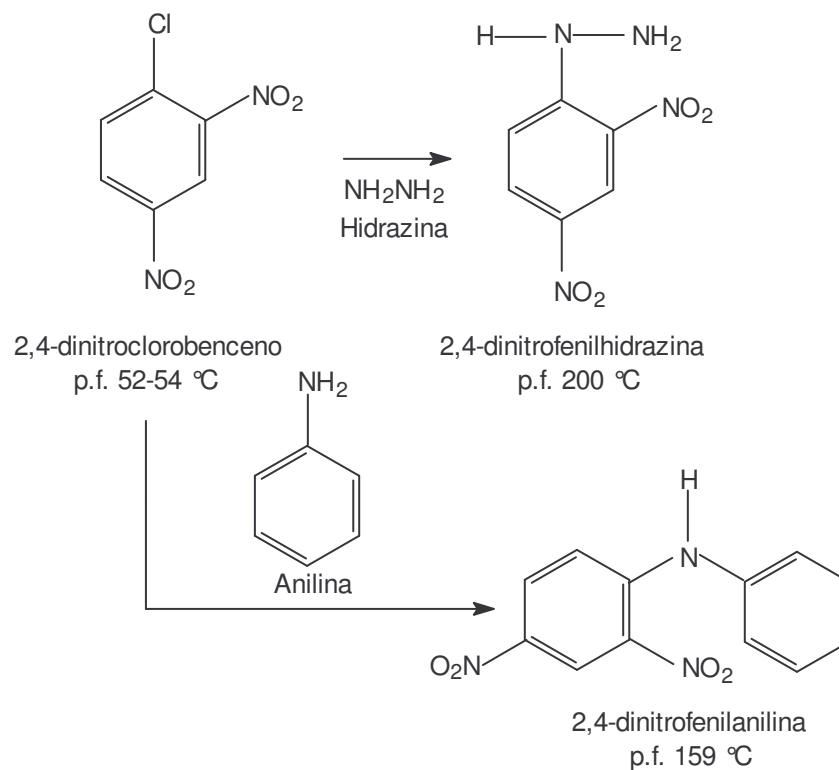
EXPERIMENTO II

SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA OBTENCIÓN DE 2,4 DINITROFENILHIDRAZINA Y 2,4 DINITROFENILANILINA

OBJETIVOS

- Ilustrar una reacción de sustitución nucleofílica aromática.
- Obtener 2,4-dinitrofenilhidrazina y 2,4-dinitrofenilánilina, a partir de la reacción de 2,4-dinitroclorobenceno con hidrazina y con anilina respectivamente.

REACCIÓN



MATERIAL

Agitador de vidrio	1	Espátula	1
Probeta 25 mL	1	Recipiente p/baño	1
Buchner c/alargadera	1	Kitasato 250 mL c/manguera	1
Vaso de precipitados 250 mL	1	Baño de agua eléctrico	1
Pinza de 3 dedos c/nuez	1	Embudo de vidrio	1
Guantes de hule	1	Termómetro de -10 a 400 °C	1
Lentes de protección	1	Pipeta graduada 5 mL	1

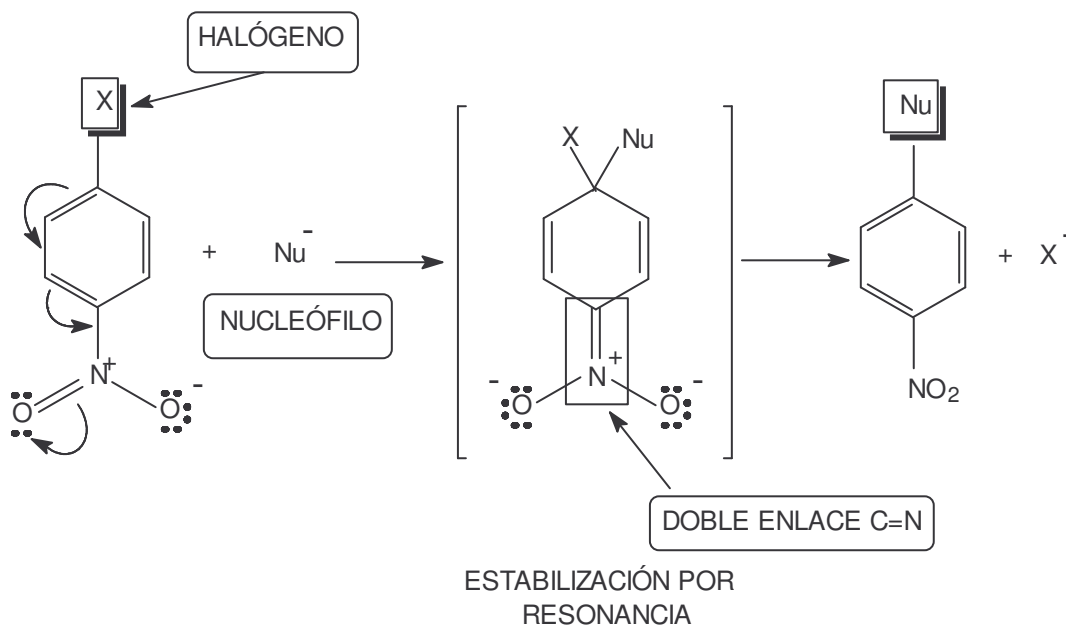
SUSTANCIAS

2,4-dinitroclorobenceno	1 g	Hidrato de hidrazina	0.7 mL (1.5 g)
Etanol 96°	20 mL (16 g)	Anilina técnica	0.5 mL (0.51 g)

INFORMACIÓN: LA OBTENCIÓN DE 2,4-DINITROFENILHIDRACINA Y 2,4-DINITROFENILANILINA, UNA REACCIÓN DE *SUSTITUCION NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA*

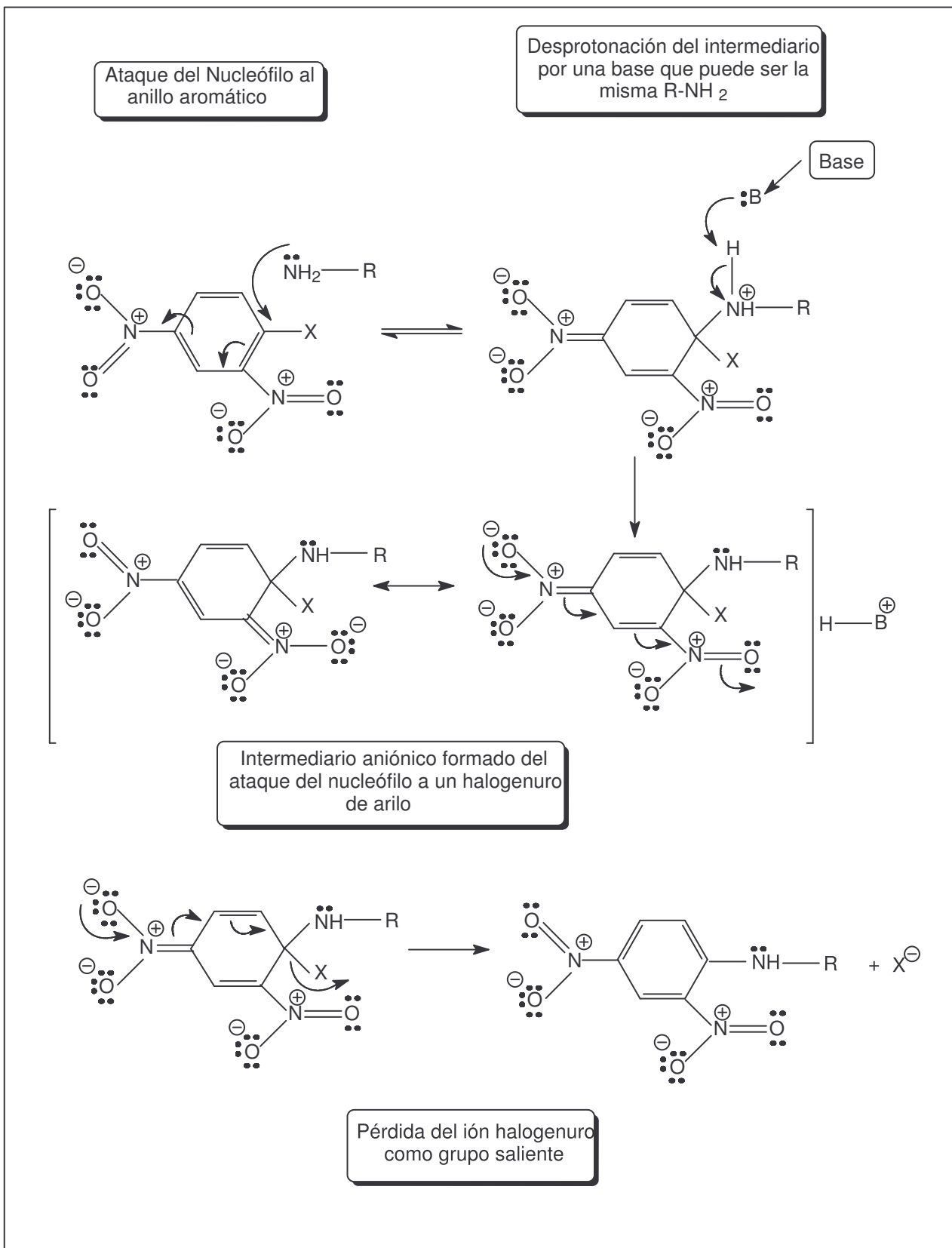
La sustitución de un halógeno por un nucleófilo en un halogenuro de arilo que no tiene grupos electro atractores como sustituyentes es muy difícil. El anillo aromático como ya sabemos es un sistema rico en electrones, lo que le dificulta reaccionar con reactivos que también son ricos en electrones.

Sin embargo cuando hay grupos electro atractores, especialmente grupos nitro en posición *orto* o *para* al halógeno, la sustitución nucleofílica toma lugar con relativa facilidad. Este cambio de reactividad del anillo aromático es debido a que los grupos nitro además de que hacen menos rico en electrones al anillo, estabilizan la carga negativa por efecto inductivo (con el nitrógeno cargado positivamente) y por efecto de resonancia (con un doble enlace C=N).



El mecanismo de la Sustitución Nucleofílica Aromática (S_NAr) puede ser descrita como un proceso de Adición-Eliminación, donde primero se adiciona el nucleófilo y en una segunda etapa se elimina el grupo saliente, el cual normalmente es un halógeno. Esta reacción "no" es una Sustitución Nucleofílica bimolecular (S_N2) donde el nucleófilo entra a 180° con respecto al grupo saliente en un proceso concertado.

MECANISMO DE REACCIÓN



PROCEDIMIENTO

a) 2,4-dinitrofenilhidrazina (p.f. 200 °C)

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL disuelva la cantidad necesaria de 2,4-dinitroclorobenceno en 2.5 mL de etanol. Con agitación constante agregue gota a gota 0.7 mL de hidrato de hidrazina; al terminar la adición caliente la mezcla (sin que hierva) por 10 min. Enfríe y filtre al vacío. El precipitado se lava en el mismo filtro con 3 mL de alcohol tibio 40-50°C, luego con 3 mL de agua caliente. Seque el precipitado al vacío y calcule rendimiento. Determine punto de fusión.

b) 2,4-dinitrofenilnilina (p.f. 159 °C)

Coloque en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, 5 mL de etanol, la cantidad necesaria de 2,4-dinitroclorobenceno y 0.5 mL de anilina sin dejar de agitar.

Caliente la mezcla de reacción en baño maría durante 15 min. (sin llegar a ebullición) con agitación constante. Filtre al vacío el sólido formado, recristalice su producto con etanol y determine el rendimiento práctico.

ANTECEDENTES

- Sustitución nucleofílica aromática, condiciones necesarias para que se efectúe.
- Comparación de estas condiciones con las que se requieren para efectuar una sustitución electrofílica aromática.
- Utilidad de la sustitución nucleofílica aromática.
- Diferencias con la sustitución nucleofílica alifática.
- La cantidad de 2,4-dinitroclorobenceno que deberán reaccionar con 0.7 mL de hidrato de hidrazina es 0.5 g. Haga sus cálculos y explique sus resultados en términos de su reacción del porqué de esta cantidad. Recuerde que el hidrato de hidrazina viene en una presentación al 55 % en hidrazina.
- La cantidad de 2,4-dinitroclorobenceno que deberá reaccionar con 0.5 mL de anilina es 0.5 g. Recuerde además que la anilina es grado técnico. Haga sus cálculos y explique los resultados en términos de su reacción.
- Toxicidad de reactivos y productos.

CUESTIONARIO

1. Escriba la fórmula de tres compuestos aromáticos que puedan sufrir una sustitución nucleofílica aromática, fundamente su respuesta.
2. ¿En qué posición debe encontrarse el grupo saliente con respecto a los grupos atractores de electrones?
3. ¿Qué sustituyentes son buenos grupos salientes y por qué?
4. Explique sus resultados en términos de los cálculos estequiométricos y de la reacción.
5. Mencione los usos de la 2,4-dinitrofenilhidrazina y la 2,4-dinitrofenilnilina.
6. Indique los fabricantes en México de las materias primas de esta reacción.
7. ¿Qué sustancias se encuentran en los efluentes líquidos de la reacción, y cómo deben ser tratados antes de eliminarlos?

BIBLIOGRAFÍA

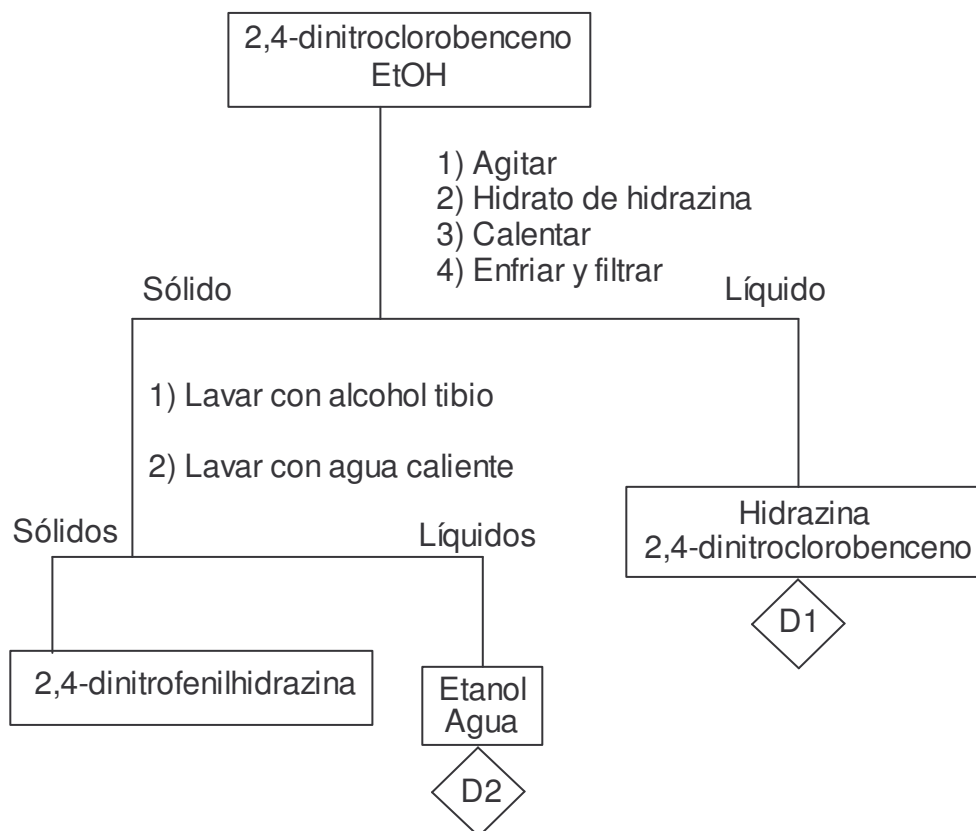
A. I. Vogel. *Elementary Practical Organic Chemistry, Small Scale Preparations*. Longmans, 2da. Edición, Londres, 1970.

G. K. Helmkamp y H. W. Johnson Jr. *Selected Experiments in Organic Chemistry*. Freeman & Co. Inc. Londres, 1964.

R. T. Morrison y R. N. Boyd. *Organic Chemistry*. Prentice Hall, 6ta. Edición. Estados Unidos, 1992.

E. S. Gould. *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*. Holt, Rinehart and Winston. Estados Unidos, 1959.

OBTENCIÓN DE 2,4-DINITROFENILHIDRAZINA

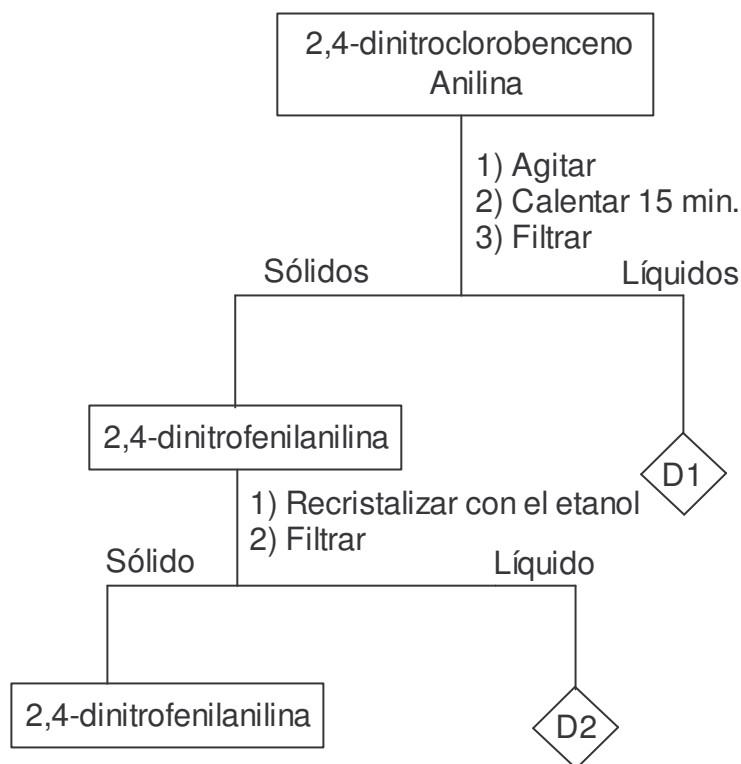


D1 = ¡RESIDUO TÓXICO! Puede contener 2,4-dinitroclorobenceno, se absorbe por vía oral, cutánea y respiratoria. El hidrato de hidrazina es corrosivo y produce cáncer en animales.

Evite usar exceso de este reactivo. Guarde el desecho para mandarlo a incineración.

D2 = También puede contener 2,4-dinitroclorobenceno e hidrazina, por tanto tiene el mismo tratamiento que D1.

2,4 DINITROFENILANILINA



D1 = ¡RESIDUO TÓXICO! Puede contener 2,4-dinitroclorobenceno, se absorbe por vía oral, cutánea y respiratoria. El hidrato de hidrazina es corrosivo y produce cáncer en animales.

Evite usar exceso de este reactivo. Guarde el desecho para mandarlo a incineración.

D2 = También puede contener 2,4-dinitroclorobenceno e hidrazina, por tanto tiene el mismo tratamiento que D1.