

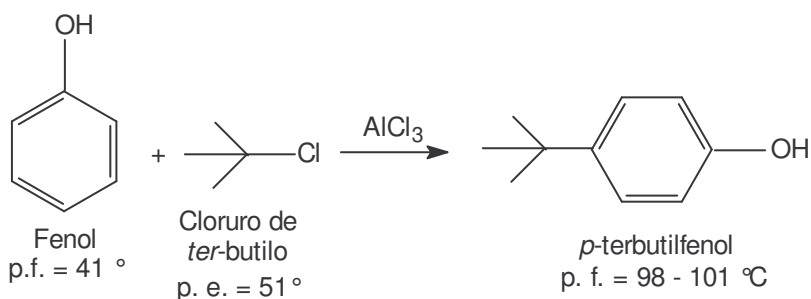
EXPERIMENTO IX

ALQUILACIÓN DE FRIEDEL Y CRAFTS OBTENCIÓN *p*-TERBUTILFENOL

OBJETIVOS

- Ilustrar la reacción de alquilación de Friedel y Crafts.
- Sintetizar el *p*-terbutilfenol a partir de fenol con cloruro de terbutilo.

REACCIÓN



MATERIAL

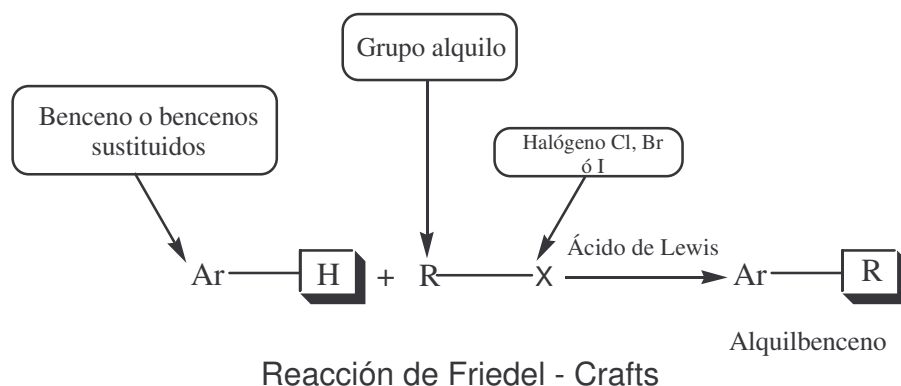
Matraz bola Quickfit	1	Probeta graduada 25 mL	2
Matraz Erlenmeyer 50 mL	2	Tapón de corcho monohoradado	2
Resistencia eléctrica	1	Manguera de hule p/conexión	1
Recipiente de peltre	1	Kitasato 250 mL c/manguera	1
Pinzas de 3 dedos c/nuez	2	Buchner c/alargadera	1
Vaso precipitados 250 mL	2	Tubo p/cloruro de calcio	1
Agitador de vidrio	1	Tubo de ensayo	1
Espátula Cr-Ni	1	Embudo de filtración rápida	1
Tapón p/matraz 50 mL	1	Matraz Erlenmeyer 125 mL	1
Refrigerante c/mangueras	1	"T" de destilación	1
Embudo de separación c/tapón Quickfit	1	Colector	1

SUSTANCIAS

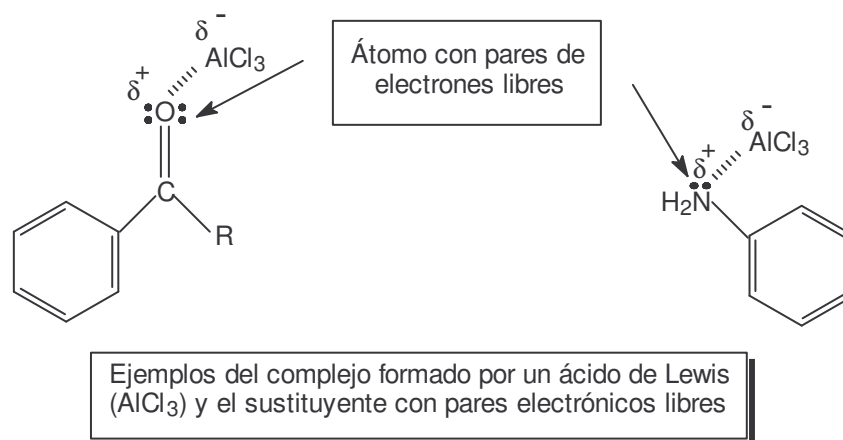
Terbutanol	12 mL	Cloruro de calcio anhidro	10 g
HCl conc.	50 mL	Fenol	4.5 g
Sulfato de sodio anhidro.	30 g	NaOH (lentejas)	10 g
Éter de petróleo	20 mL	Cuerpos de ebullición	
Cloruro de sodio anhidro.	0.5 g		

INFORMACIÓN: SÍNTESIS DE *p*-TERBUTILFENOL. ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

En 1877 en la Universidad de París un equipo franco-americano formado por los químicos Charles Friedel y James M. Crafts descubrieron un nuevo método para la obtención de alquilbencenos, este método permitió la unión directa de un grupo alquilo a un anillo aromático y fue llamada alquilación de Friedel - Crafts. En esta reacción el benceno y algunos bencenos sustituidos se alquilan al ser tratados con un halogenuro de alquilo en presencia de un catalizador (ácido de Lewis). Por ejemplo el benceno reacciona con bromuro de terbutilo para dar terbutilbenceno.



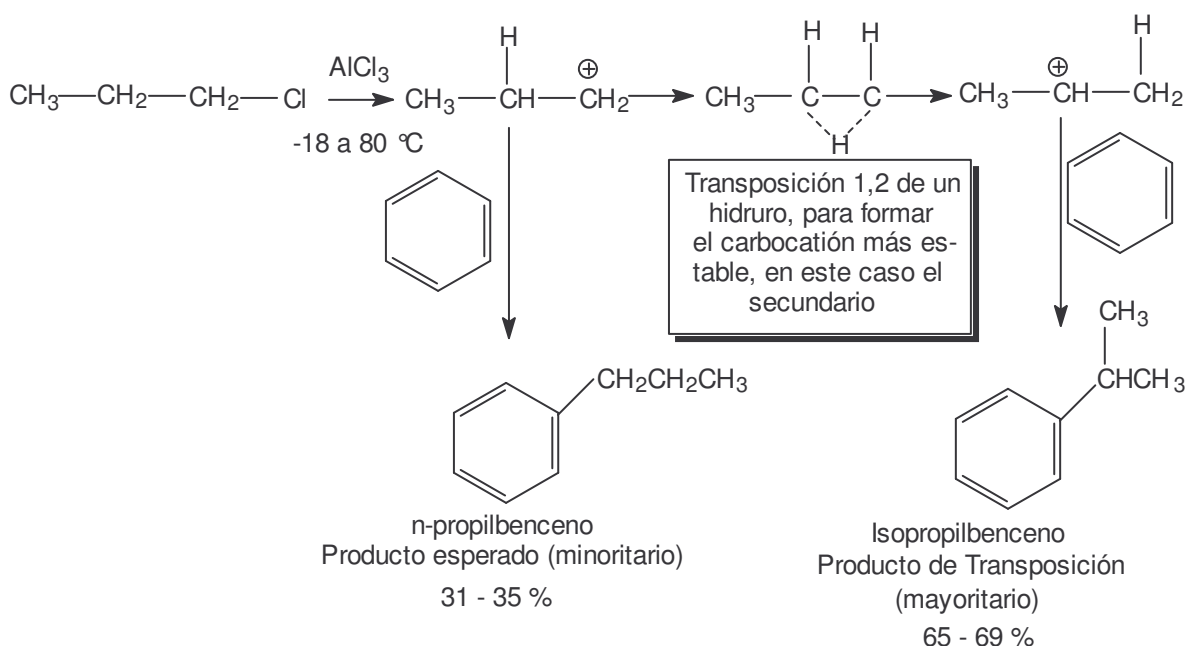
El mecanismo de esta reacción es el de una típica *sustitución electrofílica aromática* con algunas restricciones. Los bencenos sustituidos que se prefieren para esta reacción, son aquellos que tienen sustituyentes electrodonadores. Como consecuencia del uso de un ácido de Lewis como catalizador los sustituyentes no deberán tener átomos con pares de electrones sin compartir, ya que éstos forman un complejo con el catalizador lo cual retarda o inhibe la reacción.



El *electrófilo* real en esta reacción es un carbocatión formado por la disociación del halogenuro de alquilo, por lo que se recomienda usar substratos

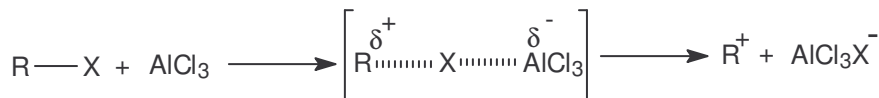
que generen carbocationes que no sufran transposición, tales como: terbutilo, bencilo, metilo, etilo, etc, para evitar obtener mezcla de productos. Un ejemplo ilustrativo, ocurre cuando se hace reaccionar cloruro de n-propilo con benceno, el producto mayoritario, debido a la transposición, es el isopropilbenceno y no el n-propil benceno como era de esperarse.

REACCIÓN DE TRANSPOSICIÓN

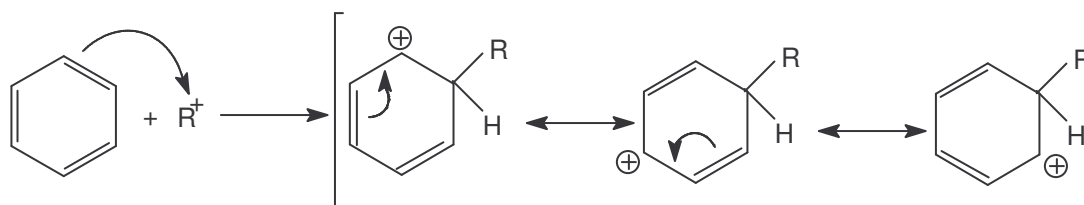


Los ácidos de Lewis más utilizados en esta reacción son el tricloruro de hierro (FeCl_3), Cloruro de aluminio (AlCl_3), ácido fluorhídrico (HF), trifluoruro de boro (BF_3) entre otros. La primera etapa en el mecanismo de reacción es la formación del carbocatión asistida por el ácido de Lewis. El segundo paso es el ataque del anillo aromático hacia el carbocatión formándose el intermediario catiónico que se estabiliza por resonancia llamado complejo sigma. Finalmente el anillo recupera la aromaticidad perdiendo el protón.

MECANISMO DE REACCIÓN



Formación del carbocatión asistida por un ácido de Lewis



Ataque del anillo aromático al carbocatión y formación del intermediario sigma estabilizado por resonancia



Pérdida de un protón para recuperar la aromaticidad

PROCEDIMIENTO

a) Obtención del cloruro de terbutilo

En un matraz Erlenmeyer de 125 mL mezcle 12 mL de terbutanol y 36 mL de HCl concentrado (despacio y con PRECAUCIÓN). Agite la mezcla esporádicamente durante 20 min. Agregue 5g de cloruro de calcio con el fin de lograr una mejor separación de las fases. Agite bien hasta lograr la disolución del cloruro de calcio y transfiera la mezcla a un embudo de separación, separe la fase acuosa (INFERIOR) y lave el cloruro de terbutilo con 15 mL de agua. Pase el cloruro de terbutilo a un vaso de precipitados y seque con cloruro de calcio anhidro, decante el producto a una probeta seca y calcule el rendimiento (es conveniente mantener el cloruro de terbutilo en el vaso con cloruro de calcio hasta el momento en que se utilice para la reacción).

b) Obtención de p-terbutilfenol

Monte un aparato como el que se muestra en la figura 1. En el matraz de 125 mL (seco) mezcle 1 g de fenol con 1.5 mL de cloruro de terbutilo y agite hasta disolución del fenol. Sumerja el matraz de reacción en un baño de hielo y agregue 0.1 g de cloruro de aluminio anhidro (PRECAUCIÓN la reacción es violenta). Saque el matraz del baño de hielo y agite, la reacción se inicia de inmediato (controle el desprendimiento de HCl con el baño de hielo). Después de 30 min., la mezcla empieza a solidificarse y cesa el desprendimiento de HCl. Agregue 5.5 mL de agua (en la campana) y pulverice el sólido formado. Filtre al vacío y seque durante 5 min. Transfiera el sólido a un vaso de precipitados y recristalice de etanol, determine el punto de fusión y el rendimiento.

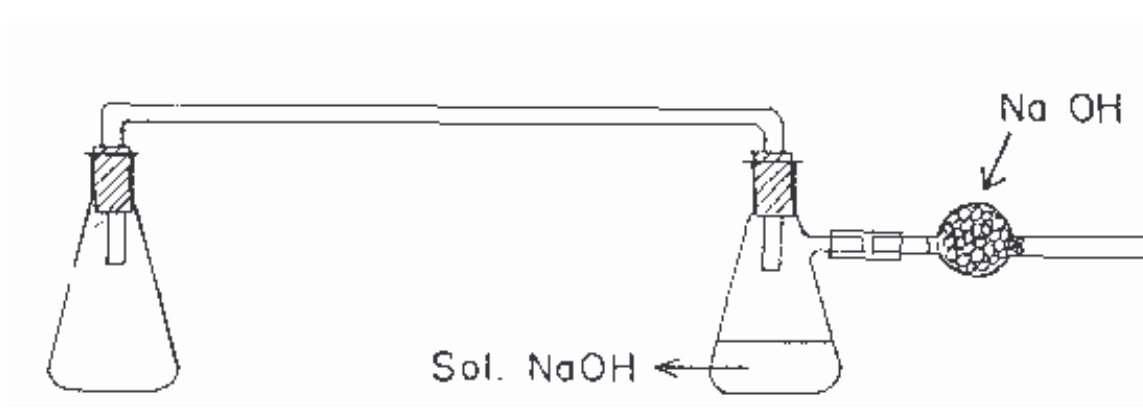


Figura 1

ANTECEDENTES

- Condiciones de la reacción de Friedel y Crafts.
- Efecto de los sustituyentes sobre el anillo aromático.
- Describa el mecanismo de su reacción con los reactivos que se utilizan e identifique de donde sale el gas HCl.
- Limitaciones de las reacciones de alquilación.
- Análisis de la técnica.
- Propiedades de reactivos y productos.

CUESTIONARIO

1. ¿Cuál es la razón de tener el material seco? Explique en caso necesario con reacciones.
2. ¿De donde proviene el ácido clorhídrico que se desprende durante la reacción?
3. Con base en sus cálculos estequiométricos y en su mecanismo de reacción, explique la relación molar entre el tricloruro de aluminio y el fenol.
4. ¿Cuál es la relación molar entre el cloruro de terbutilo y fenol?
5. Además del terbutilfenol ¿podría obtener otros productos?
6. Si utilizara tolueno en lugar de fenol ¿qué producto obtendría? Explique si la relación molar de tolueno-tricloruro de aluminio, debería ser la misma.
7. ¿Podría utilizar clorobenceno en lugar de cloruro de terbutilo? Sí, ¿por qué? No, ¿por qué?

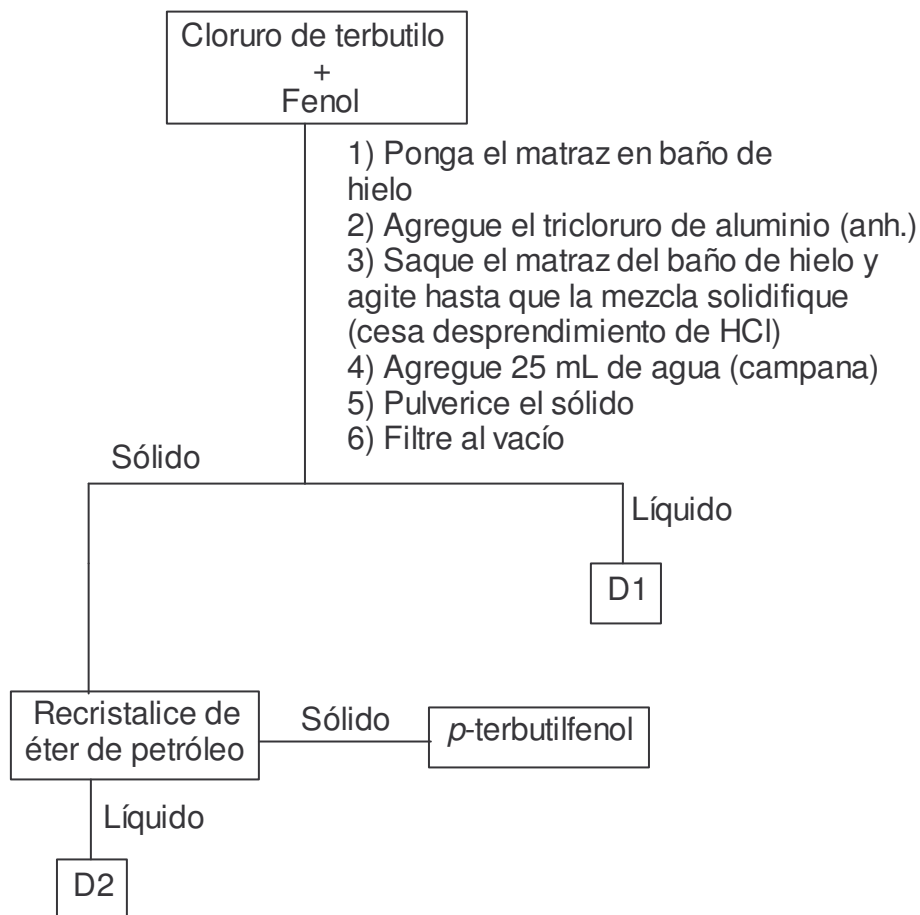
BIBLIOGRAFÍA

James A. Moore y L. D. Dalrymple. *Experimental Methods in Organic Chemistry*. W. B. Saunders, 2da. Edición. Estados Unidos, 1976.

T. L. Jacobs, W. E. Trucer y G. R. Robertson. *Laboratory Practice of Organic Chemistry*. McMillan Publishing Company, 5ta. Edición. Estados Unidos, 1974.

The Merck Index. Merck & Co., Inc., 12va. Edición. Estados Unidos, 1996.

OBTENCIÓN DE *p*-TERBUTILFENOL



D1: Neutralizar y desechar al drenaje con abundante agua
D2: Éter de petróleo para incinerar.