

PRÁCTICA

4

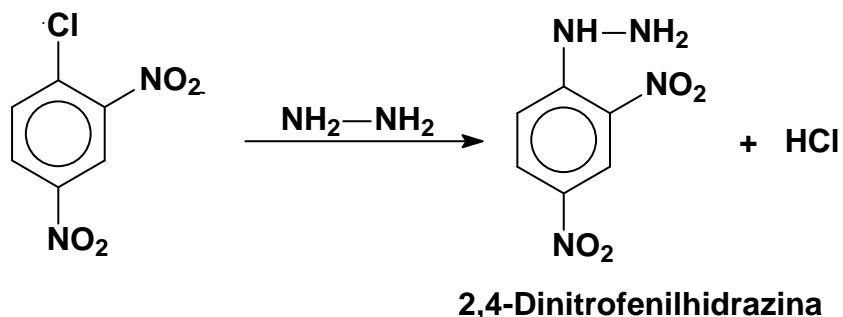
SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA:

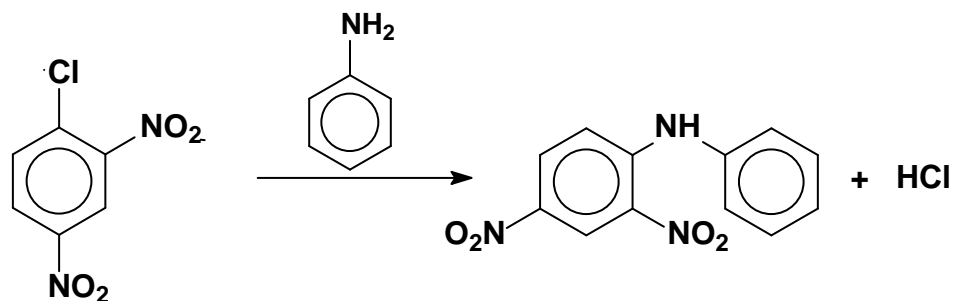
SÍNTESIS DE 2,4-DINITROFENILHIDRAZINA Y 2,4-DINITROFENILANILINA

I. OBJETIVOS

- Obtener la 2,4-dinitrofenilhidrazina y la 2,4-dinitrofenil anilina, mediante reacciones de sustitución nucleofílica aromática.
- Analizar las características de los compuestos aromáticos susceptibles de reaccionar a través de reacciones de sustitución nucleofílica aromática.
- Buscar la aplicación de estos compuestos.

II. REACCIONES





2,4-dinitrofenilalanina

	2,4-Dinitroclorobenceno	Hidrato de hidracina	Anilina	2,4-Dinitrofenilhidrazina	2,4-Dinitrofenil-anilina
Masa molar (g/mol)					
Densidad (g/mL)					
Punto de fusión o ebullición (°C)					
Masa (g)					
Volumen (mL)					
Cantidad de sustancia (mol)					

III. MATERIAL

Agitador de vidrio	1	Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2
Anillo de hierro	1	Parrilla de calentamiento con agitación	1
Baño de agua eléctrico	1	Pinzas de tres dedos con nuez	1
Barra de agitación magnética	1	Pipeta graduada de 10 mL	1
Büchner con alargadera	1	Portaobjetos	2
Cámara para cromatografía	1	Probeta graduada de 25 mL	1
Embudo de filtración rápida	1	Recipiente de peltre	1
Espátula de acero	1	Termómetro -10 a 400 °C	1

inoxidable			
Manguera para Kitazato	1		Vaso de pp de 100 mL 2
Matraz Kitazato	1		

IV. REACTIVOS

2,4-Dinitroclorobenceno	0.5 g	Etanol	30.0 mL
Hidrato de hidrazina	0.7 mL	Anilina	0.5 mL

V. INFORMACIÓN

Los nucleófilos pueden desplazar a los iones haluro de los haluros de arilo, sobre todo si hay grupos *orto* o *para* respecto al haluro que sean fuertemente atractores de electrones. Como un grupo saliente del anillo aromático es sustituido por un nucleófilo, a este tipo de reacciones se les denomina **sustituciones nucleofílicas aromáticas (S_NAr)**.

VI. PROCEDIMIENTO

SÍNTESIS DE 2,4-DINITROFENILHIDRAZINA

En un matraz erlenmeyer de 50 mL disuelva 0.5 g del 2,4-dinitroclorobenceno en 5 mL de etanol al 96 % tibio. 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 minutos. Enfríe y filtre al vacío, el precipitado se lava en el mismo embudo con 3 mL de agua caliente y luego con 3 mL de alcohol tibio. Seque al vacío, pese y calcule el rendimiento. Determine punto de fusión y realice una cromatografía en capa fina para determinar la pureza del producto.

SÍNTESIS DE 2,4-DINITROFENIL ANILINA

Coloque en un matraz erlenmyer de 50 mL, 10 mL de etanol, 0.5 g de 2,4-dinitroclorobenceno y 0.5 mL de anilina sin dejar de agitar.

Caliente la mezcla de reacción en baño maría durante 15 minutos sin llegar a la ebullición y agitando constantemente. Enfríe y filtre el sólido

formado con ayuda del vacío. Recrystalice de etanol, filtre y seque el producto, pese y calcule el rendimiento. Determine punto de fusión y realice una cromatografía en capa fina para determinar la pureza del producto.

VII. ANTECEDENTES

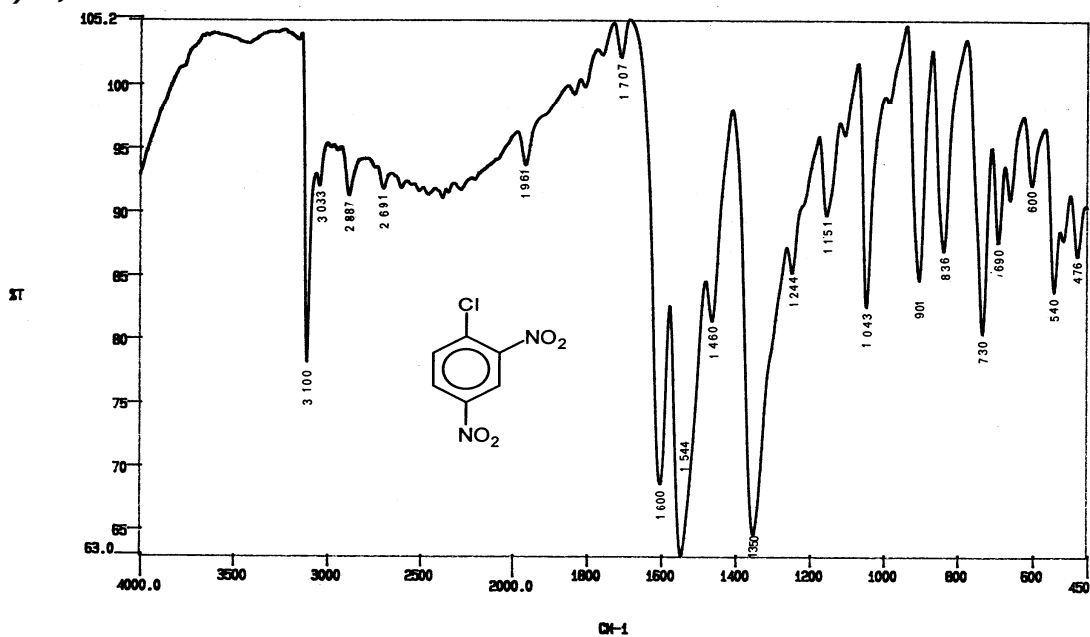
- 1) Sustitución nucleofílica aromática, condiciones necesarias para que se efectúe.
- 2) Comparación de estas condiciones con las que se requieren para efectuar una sustitución electrofílica aromática.
- 3) Utilidad de la sustitución nucleofílica aromática.
- 4) Diferencias con la sustitución nucleofílica alifática.
- 5) Toxicidad de reactivos y productos.

VIII. CUESTIONARIO

- 1) ¿Qué sustituyentes facilitan la sustitución nucleofílica aromática (S_NAr)? Explique su respuesta.
- 2) ¿Cómo se pueden preparar los haluros de arilo? Escriba las reacciones correspondientes.
- 3) ¿Por qué la anilina es menos reactiva que la hidrazina en la S_NAr ? ¿A qué lo atribuye?
- 4) Escriba las estructuras resonantes del 2,4-dinitroclorobenceno y proponga el mecanismo de la sustitución nucleofílica aromática que se lleva a cabo en la práctica.
- 5) Escriba la fórmula de tres compuestos que puedan ser susceptibles de sufrir una sustitución nucleofílica aromática, fundamente su elección.
- 6) ¿Por qué el 2,4-dinitroclorobenceno es irritante a la piel, a las mucosas y a los ojos?
- 7) Asigne las bandas principales a los grupos funcionales presentes en los espectros de IR siguientes.

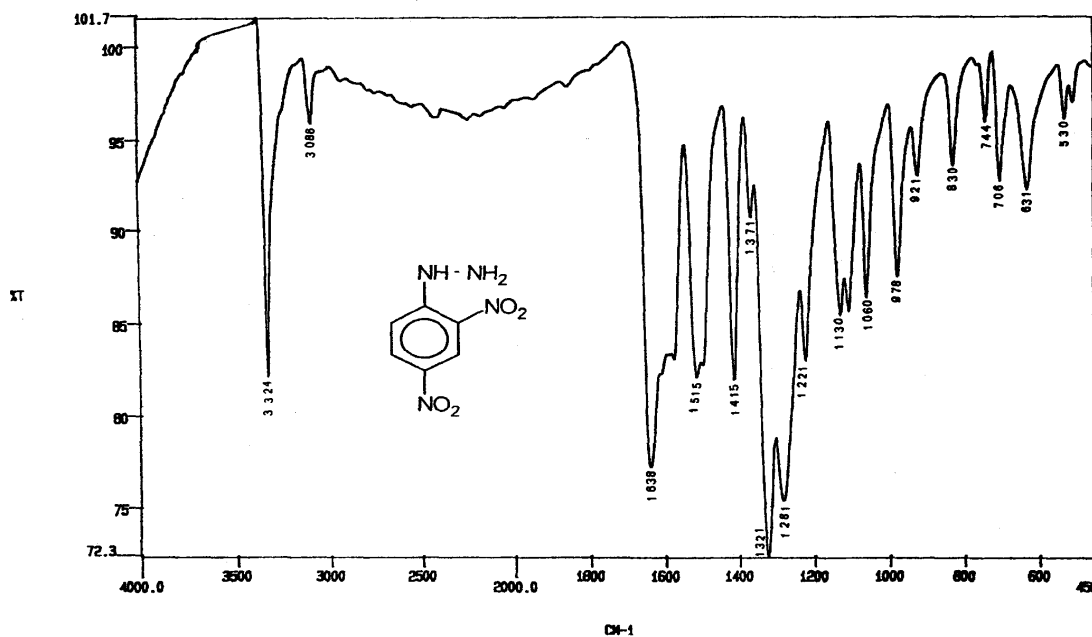
ESPECTROS DE IR.

a) 2,4-Dinitroclorobenceno



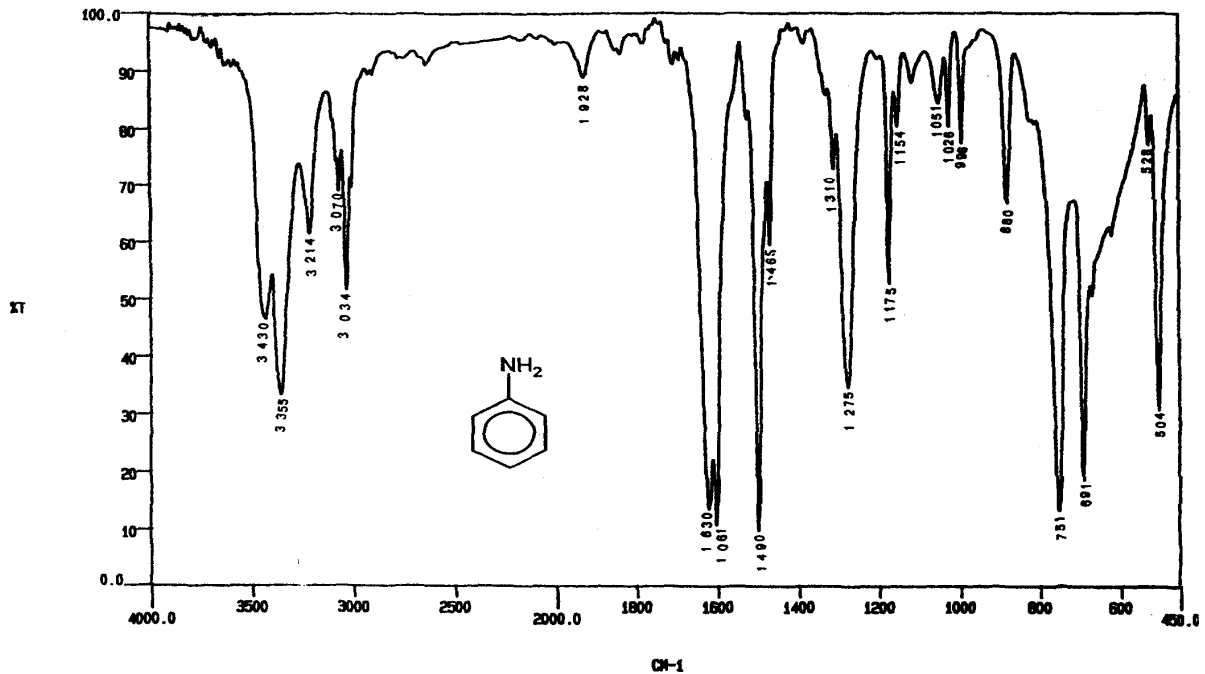
Espectro de IR del 2,4-Dinitro Clorobenceno

b) 2,4-Dinitrofenilhidrazina



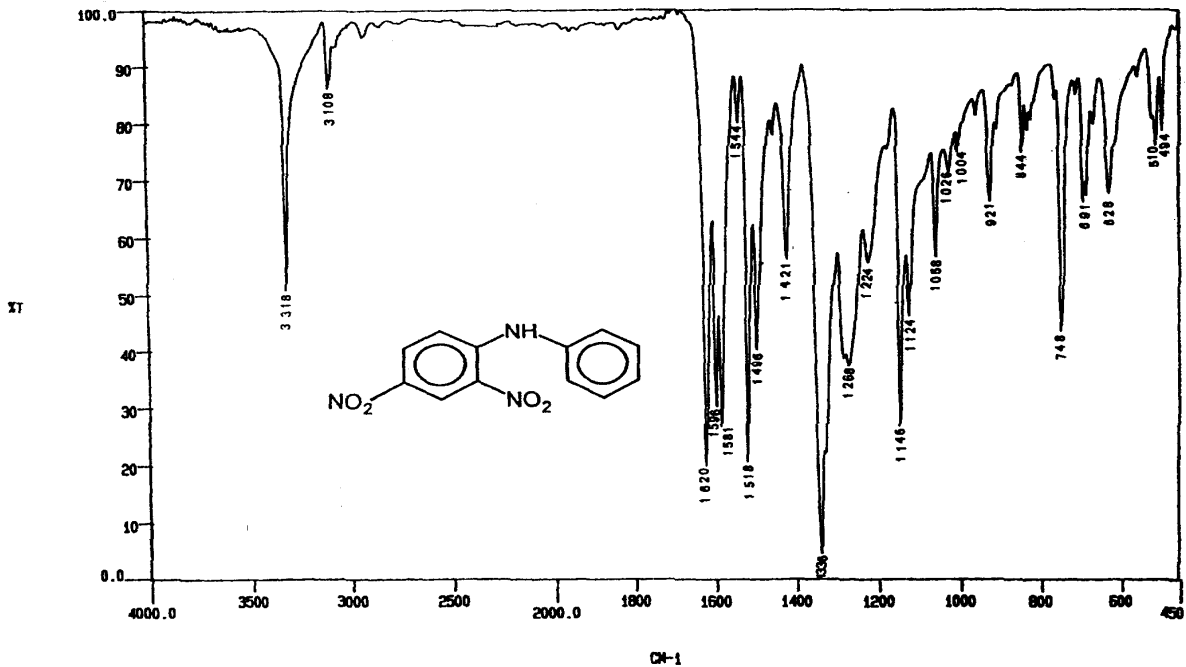
Espectro de IR de 2,4-Dinitro Fenilhidrazina

c) Anilina



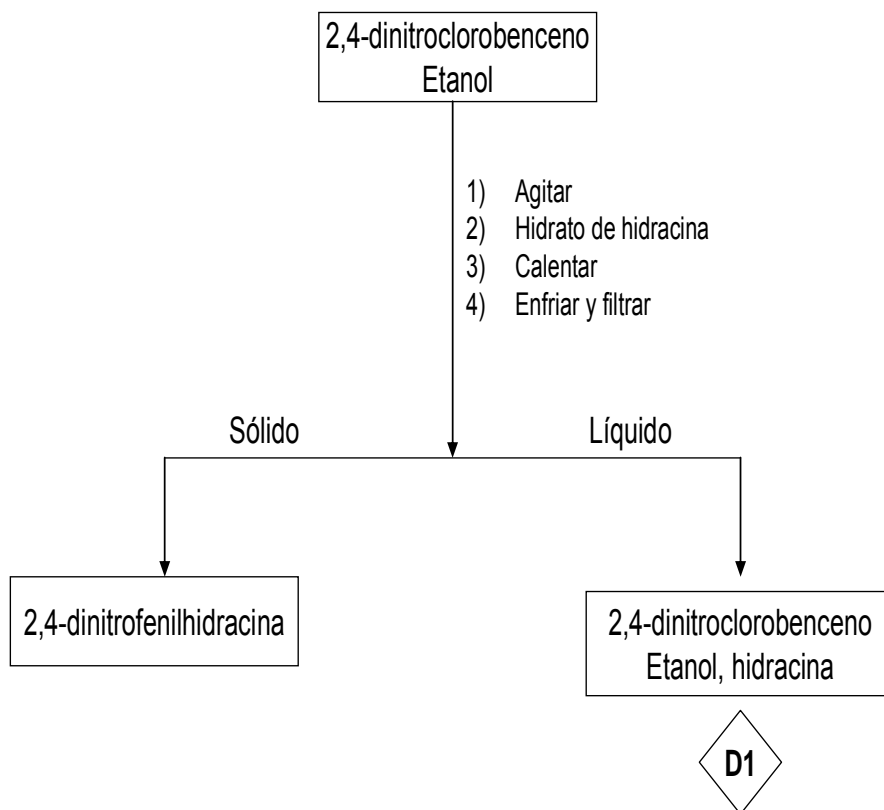
Espectro de IR de la Anilina

d) 2,4-Dinitrofenililina



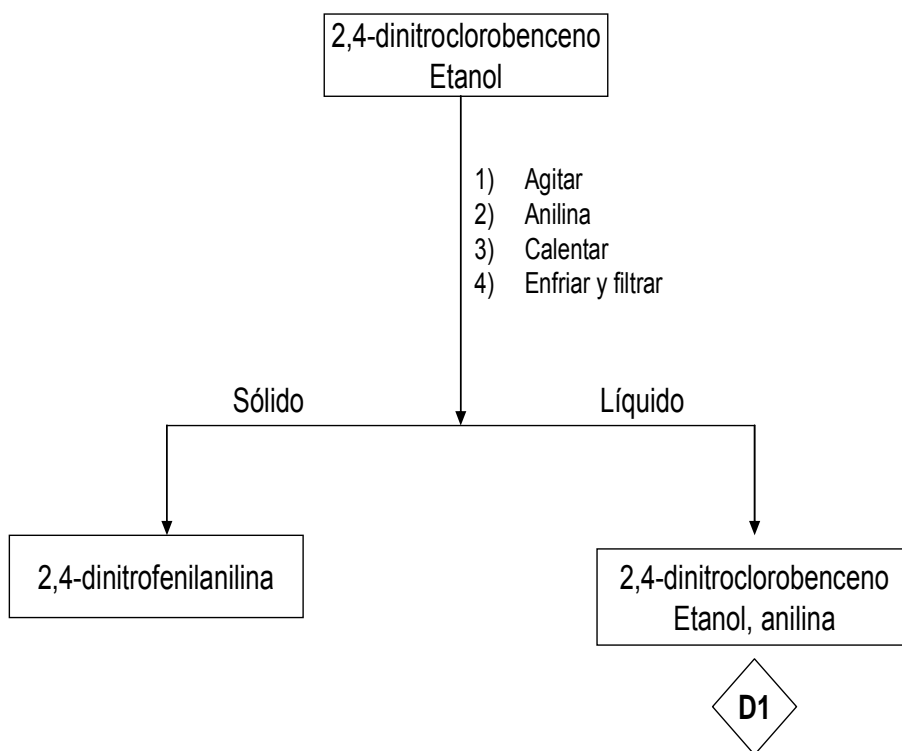
Espectro de IR de 2,4-Dinitro Fenililina

Obtención de 2,4-dinitrofenilhidracina



D1: ¡residuo tóxico! Puede contener 2,4-dinitroclorobenceno, se adsorbe por vía oral, cutánea o respiratoria. El hidrato de hidracina es corrosivo y puede causar cáncer en animales. Evite usar exceso de este reactivo cuando haga la mezcla de reacción. Guarde el desecho para enviar a incineración. Si la hidracina (o sus derivados) no está mezclada con otros residuos, puede tratarse con hipoclorito de sodio.

Obtención de 2,4-dinitrofenilánilina



D1: el residuo puede contener compuestos tóxicos e irritantes. Manéjese en la campana. La solución puede absorberse sobre carbón activado hasta la eliminación del color. La solución incolora contiene etanol, si la cantidad es grande, puede recuperarse por destilación. Si es muy poca, puede desecharse por el drenaje. El residuo del carbón activado se confina para incineración.

IX. BIBLIOGRAFÍA

- 1) A. I. Vogel.
Elementary Practical Organic Chemistry, Part 1, Small Scale Preparations.
2nd edition, 3rd reimpression, Longman, London, UK (1970).
Página 308.

- 2) R. T. Morrison y R. N. Boyd.
Química Orgánica.
Fondo Educativo Interamericano, México (1992).

- 3) E. S. Gould.
Mecanismos y Estructura en Química Orgánica.
Holt, Rinehart and Winston, USA (1959). Página 452.

- 4) P. Y. Bruice.
Organic Chemistry.
Prentice-Hall, USA (1995). Páginas 614-618, 929.

- 5) F. A. Carey y R. J. Sundberg.
Advanced Organic Chemistry.
Plenum Press, USA (1990). Páginas 579-587.

- 6) G. K. Helmkamp y H. W. Johnson Jr.
Selected Experiments in Organic Chemistry.
Freeman and Co., London, UK (1964). Página 108.

- 7) L. Wade Jr.
Química Orgánica.
Prentice-Hall, Hispano-americana, México (1993). Páginas 202-203, 795.