

PRÁCTICA 1

SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA: NITRACIÓN DE BENCENO

↪ OBJETIVO.

- ✓ Conocer una reacción de sustitución electrofílica aromática y aprender a aplicar los conceptos de la sustitución al desarrollo experimental de la nitración de benceno.
- ✓ Aprender a controlar las condiciones experimentales que favorecen la monosustitución y a utilizar las propiedades de los grupos orientadores a la posición meta del anillo aromático para sintetizar un derivado disustituido.

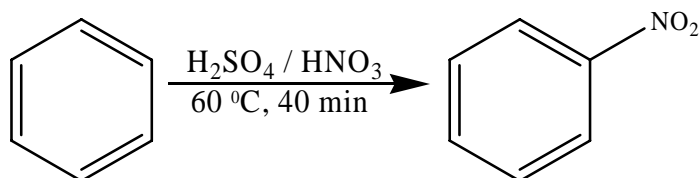
En esta práctica una parte de los alumnos preparará nitrobenzono y la otra m-dinitrobenzono.

↪ GUÍA DE ESTUDIO.

1. Sustitución electrofílica aromática: nitración
2. Reactividad del anillo bencénico en la sustitución electrofílica aromática.
3. Mecanismo de nitración
4. Condiciones experimentales necesarias para realizar la nitración
5. Variaciones de las condiciones experimentales en una nitración y sus consecuencias
6. Ejemplos de agentes nitrantes
7. Influencia de la concentración de los agentes nitrantes y la temperatura en una reacción de nitración
8. Cálculo del rendimiento de la reacción considerando la estequiometría de la misma.

a) OBTENCIÓN DE NITROBENCENO

↪ REACCIÓN



↵ MATERIAL

1 Matraz bola de 2 bocas de 100 ml	1 Espátula.
2 Matraces de 50 ml	1 Termómetro de -10 a 400 °C.
1 Embudo de separación con tapón.	1 Canasta de calentamiento.
1 Probeta de 25 ml	1 Barra magnética.
1 Porta termómetro.	1 Parrilla de agitación
1 "T" de destilación.	1 Elevador
1 Agitador de vidrio.	1 Embudo de filtración rápida.
1 Colector.	1 Trampa de humedad.
1 Recipiente de peltre.	1 Adaptador (tapón de hule con tubo de vidrio)
1 Refrigerante con mangueras.	1 Manguera de 30 cm.
1 Matraz bola de 25 ml	1 Vaso de precipitado de 250 ml
1 Anillo metálico.	1 Regulador

↵ SUSTANCIAS

	Cantidad
Ácido nítrico concentrado	12 ml
Benceno	10 ml
Sulfato de sodio anhidro	5 g
Cloruro de sodio	2 g
Ácido sulfúrico concentrado	15 ml
Hidróxido de sodio	5 g
Cloruro de calcio anhidro	5 g

↵ PROCEDIMIENTO

Coloque en el matraz balón de dos bocas 12 ml de HNO_3 concentrado más una barra magnética. Y adapte en una de las bocas el embudo de separación con 15 ml de H_2SO_4 concentrado. Sumerja el matraz en un baño de hielo e inicie la adición de H_2SO_4 conc., poco a poco y con agitación

Mantenga la temperatura de la mezcla sulfonítrica entre 20°- 30°C. Al término de la adición, coloque un porta termómetro con el termómetro (1)

Retire el baño de hielo y adicione lentamente (2) con agitación vigorosa (3) 10 ml de benceno, cuide que la temperatura de la reacción se mantenga entre 40°-55°C (enfrié exteriormente con un baño de hielo sí es necesario)

Al finalizar la adición del benceno continúe la agitación hasta que cese la reacción exotérmica y en este momento adapte a la boca principal del matraz balón un refrigerante de agua en posición de reflujo. Adapte la canasta conectada a un regulador de calentamiento y esta canasta al matraz balón de dos bocas, caliente hasta alcanzar la temperatura de 60°C por 40 minutos; es conveniente que durante el calentamiento la agitación sea vigorosa para asegurar el contacto entre las dos capas inmiscibles.

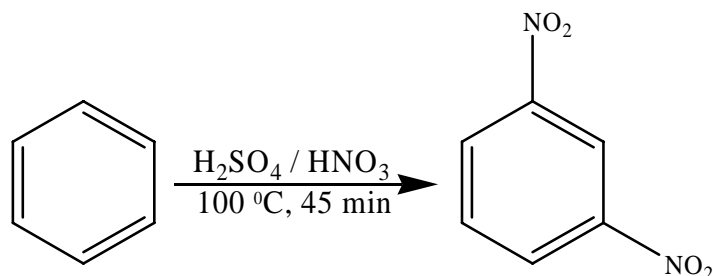
Posteriormente retire el matraz balón del calentamiento, deje enfriar y colóquelo en un baño de agua con hielo hasta tener una temperatura de 20°C (ahora en dos fases, fase superior corresponde al nitrobenzono y la fase inferior a la mezcla sulfonítrica residual, transfírala al embudo de separación y deseche la fase inferior. Lave el nitrobenzono (4) dos veces con 15 ml de agua fría y después con solución de NaOH al 10% (10 ml cada vez), hasta pH 7 (5) y finalmente lave una vez con agua. Seque el nitrobenzono húmedo en un matraz Erlenmeyer de 50 ml con sulfato de sodio o cloruro de calcio anhídrido (6) y transfíralo por decantación a una bola de destilación de 25 ml.

Adapte al matraz bola el equipo necesario para destilar (7) el nitrobenzeno, utilice el refrigerante de aire. El nitrobenzeno tiene un p. eb. De 210-211°C/ 760 mm Hg y 196-197°C/ 585 mm Hg. Colecte la fracción que destila entre 192°-197°C.

Mida el volumen obtenido y calcule el rendimiento.

b) OBTENCIÓN DE m-DINITROBENCENO

↵ REACCIÓN



↵ MATERIAL

Matraz bola de 2 bocas de 100 ml	1 Anillo metálico.
2 Matraces de 50 ml	1 Espátula.
1 Embudo de separación con tapón.	1 Termómetro de -10 a 400 °C.
1 Probeta de 25 ml	1 Recipiente para baño María.
1 Porta termómetro.	1 Vaso de precipitado de 250 ml
1 Embudo Buchner con adaptador de hule	1 Parrilla con agitación.
1 Embudo de vidrio.	1 Barra de agitación magnética.
1 "T" de destilación.	1 Elevador
1 Agitador de vidrio.	1 Matraz Kitazato de 250 con manguera
1 Colector.	1 Embudo de filtración rápida.
1 Recipiente de peltre.	1 Trampa de humedad.
1 Refrigerante con mangueras.	1 Adaptador (tapón de hule con tubo de vidrio)
1 Matraz bola de 25 ml	1 Manguera de 30 cm.

↵ PROCEDIMIENTO.

Coloque en el matraz balón de dos bocas 12 ml de HNO₃ concentrado más una barra magnética y adapte en una de las bocas el embudo de separación con 15 ml de H₂SO₄ concentrado. Sumerja el matraz en un baño de hielo e inicie la adición de H₂SO₄ conc., poco a poco y con agitación

Mantenga la temperatura de la mezcla sulfonítrica entre 20°- 30°C. Al término de la adición, coloque un porta termómetro con el termómetro (1).

Retire el baño de hielo y adicione lentamente (2) con agitación vigorosa (3) 5 ml de benceno, cuide que la temperatura de la reacción se mantenga entre 40°C (enfríe exteriormente con un baño de hielo sí es necesario)

Al finalizar la adición del benceno continúe la agitación hasta que cese la reacción exotérmica y en este momento adapte a la boca principal del matraz balón un refrigerante de agua en posición de reflujo. Adapte la canasta conectada a un regulador de calentamiento y esta al matraz balón de dos bocas, caliente hasta alcanzar la temperatura de 100°C por 45 minutos; es conveniente que durante

el calentamiento la agitación sea vigorosa para asegurar el contacto entre las dos capas inmiscibles (3).

Transcurrido el tiempo de reflujo, vierta lentamente (con agitación) la mezcla de reacción en 150 g de hielo

Colecte el m-dinitrobenceno crudo en un embudo buchner y recristalice en etanol, separe el sólido recristalizado por filtración al vacío, seque y pese el m-dinitrobenceno.

Calcule rendimiento en base a la reacción.

El m-dinitrobenceno tiene un p.f. de 89.5°C.

NOTAS

- (1) El bulbo del termómetro debe estar en contacto con la mezcla de reacción.
- (2) Agregue el benceno a la mezcla sulfonítrica en porciones de 1-2 ml
- (3) Debido a que el benceno es poco soluble en la mezcla sulfonítrica se requiere agitación vigorosa. De esta agitación depende el éxito de la nitración
- (4) **Investigue la densidad del nitrobenceno y del agua**, antes de eliminar cualquiera de las fases
- (5) En caso de que al final de los lavados del nitrobenceno con solución de NaOH al 10%, éste quedará básico, lave con agua hasta pH 7
- (6) Caliente a baño María hasta que aclare el nitrobenceno. Elimine el sulfato de sodio o cloruro de calcio anhidro por decantación o filtración
- (7) Precaución, no destile hasta sequedad, debido a que pueden existir algunos productos de polinitración que sean explosivos.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) R. Q. Brewster y C. A. Vander Werf., Curso Práctico de Química Orgánica, 3ª. Edición, Editorial Alambra, España (1970), Páginas 178-179.
- 2) J. A. Moore y D. L. Dalrymple, Experimental Methods in Organic Chemistry. 2a. Edición, W. B. Saunders Company, U.S.A. (1976), Páginas 188-194
- 3) A. I. Vogel, Text Book Practical Organic Chemistry, 3ª. Edición, Editorial Longmans, Londres (1962), Páginas: 523-527
- 4) B. J. Hazzard (Traducción) Organicum. Practical Handbook of Organic Chemistry, 1ª. Edición. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., U.S.A., (1973), pp. 306-315
- 5) R. T. Morrison y R. N. Boyd., Química Orgánica. 3a Edición, Fondo Educativo Interamericano, S. A. México (1976), Páginas: 348-358, 366-374
- 6) J. D. Roberts, M. E. Caserio, Química Orgánica, Fondo Educativo Interamericano, S. A. México, (1974), Páginas: 522-526, 531-535.

NITRACIÓN DEL BENCENO

