

NITRACION DE LA ACETANILIDA

I. OBJETIVOS

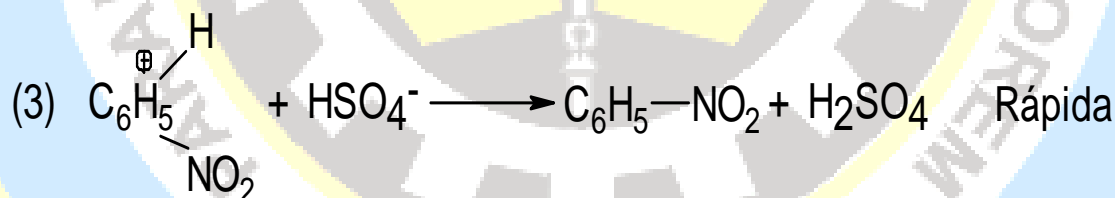
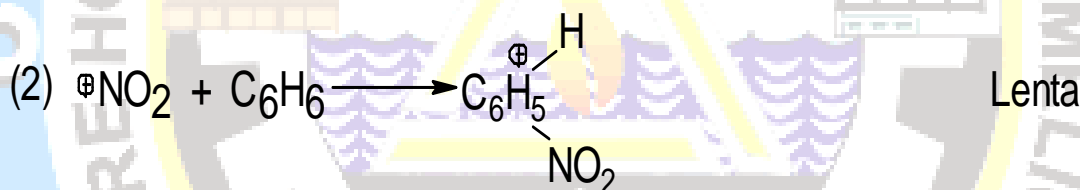
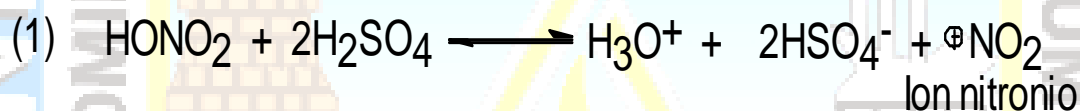
ESTUDIAR LOS MECANISMOS DE REACCION.

IDENTIFICAR Y COMPROBAR LA EXISTENCIA DE LA ORTO-NITROACETANILIDA Y DE LA PARA-NITROACETANILIDA.

CONOCER LAS CONDICIONES DE REACCION PARA SINTETIZAR LA NITROACETANILIDA.

II. FUNDAMENTO TEORICO

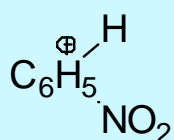
Consideramos a la nitración como un mecanismo de reacción el mecanismo generalmente aceptado para la nitración con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico (la mezcla ácida tan empleada por los químicos orgánicos) implica la serie de reacciones siguientes:



El paso (1) genera el ión nitronio, NO_2^+ , que es partícula electrófila que realmente ataca al anillo bencénico. Esta reacción es un equilibrio ácido-base, en el que el ácido sulfúrico sirve de ácido, y el ácido nítrico, mucho más débil, de base. Podemos considerar que el ácido hacerlo en el usual H^+ONO_2 . El ión nitronio es bien conocido, puesto que existe en sales como el perclorato de nitronio, $\text{NO}_2^+ \text{ClO}_4^-$, y el fluoroborato de nitronio, NO_2^+

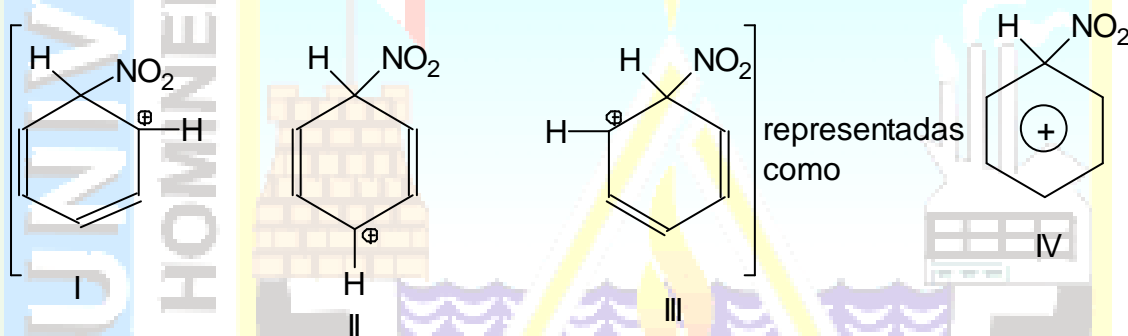
BF_4^- . De hecho, George Olah comprobó que estas sales de nitronio estables, disueltas en disolventes como el nitrometano o el ácido acético, nitrán compuestos aromáticos suavemente, a temperatura ambiente y con rendimientos elevados.

Como necesita electrones, el ión nitronio los encuentra particularmente disponibles en la nube π del anillo bencénico, de modo que en el paso (2) se une a uno de los carbonos por medio de un enlace covalente, generando el carbocatión.



Que a menudo se denomina ión bencenonio.

¿Cuál es la estructura de este carbocatión? Podemos representarlo por tres estructuras (I, II y III), que sólo difieren en las ubicaciones de los dobles enlaces y de la carga positiva. Por tanto, el verdadero ión debe ser un híbrido de resonancia de estas tres estructuras.



Desde luego, esto significa que la carga positiva no se encuentra localizada sobre un sólo átomo de carbono, sino que está distribuida sobre la molécula, y es particularmente intensa sobre los carbonos orto y para, con respecto al que lleva el grupo NO_2 . (Más adelante veremos que esta distribución orto-para es significativa.) La dispersión de la carga positiva sobre la molécula por la resonancia estabiliza este ión con respecto a uno con carga localizada. Considerando la estabilidad del benceno original, que este ión llegue a formarse probablemente se debe a esa estabilización por resonancia. A veces, el carbocatión híbrido se representa como en IV, donde la línea de puntos representa enlaces parciales debido a los electrones π deslocalizados.

Hasta aquí, la reacción es similar a la adición a alquenos: una partícula electrófila, atraída por los electrones π , se une a la molécula para generar un carbocatión. Pero el destino de

este ión es diferente al del correspondiente a un alqueno; la unión de un grupo básico al ión bencenonio para dar el producto de adición destruiría el carácter aromático del anillo. En cambio, el ión básico, HSO_4^- , quita un ión hidrógeno (paso 3) para dar el producto de sustitución, que retiene el anillo estabilizado por resonancia. Habíamos visto que la pérdida de un protón es una de las reacciones típicas de un carbocatión. En este caso, es la reacción preferencial.

Como en otras reacciones de carbocaciones analizadas, el paso más difícil es la formación del carbocatión (paso 2). Una vez generado, el carbocatión pierde rápidamente un ión hidrógeno (paso 3) para dar los productos. En consecuencia, la sustitución electrofílica es un proceso por etapas, igual que la adición electrofílica, que pasa por un carbocatión intermediario. Sin embargo, los dos procesos difieren en el destino del carbocatión. Aunque el mecanismo de la nitración pueda ser el mejor establecido entre los mecanismos de las demás reacciones de sustitución aromática, resulta claro que todas las reacciones siguen el mismo curso.



III. MATERIALES Y REACTIVOS

Tubos de ensayo.

Termómetro.

Pera de bromo.

Papel de tornasol.

Papel de filtro.

Ácido nítrico.

Ácido clorhídrico.

Ácido sulfúrico.

Hidróxido de sodio.

Acetanilida.

Bicromato de potasio.

Lunas de reloj.

Mechero de bunsen.



IV. PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de la orto-nitroacetanilida y de la para-nitroacetanilida

en un tubo de ensayo echamos un mililitro de ácido nítrico para luego colocarlo en un recipiente con base fría como hielo para adicionarle un mililitro de ácido sulfúrico nos damos cuenta que aumenta la temperatura del recipiente pero se contrarresta con la base fría.

A esta mezcla que se conoce como agua regia se adiciona 0.5 gramos de acetanilida y armamos el equipo de reflujo que tiene por objetivo que se formen vapores en el tubo de desprendimiento y caigan por su propio peso.

Este tubo lo colocamos a baño maría durante un tiempo de 20 minutos entre el rango de 50 a 60 grados centígrados finalizado este tiempo lo retiramos y observamos que toma una coloración anaranjada.

Posteriormente después de esperar que descienda la temperatura del tubo neutralizamos con hidróxido de sodio al 10% (en nuestra experiencia 5.5 mililitros) hasta que alcance un ph neutro formándose una película color mostaza.

Luego filtramos en una pera de bromo y adicionamos el secante que es sulfato de sodio esta operación es tan minuciosa que toma 5 minutos el filtrado abriendo con cuidado la tapa de la pera de bromo para que solo caiga la parte soluble en el frasco.

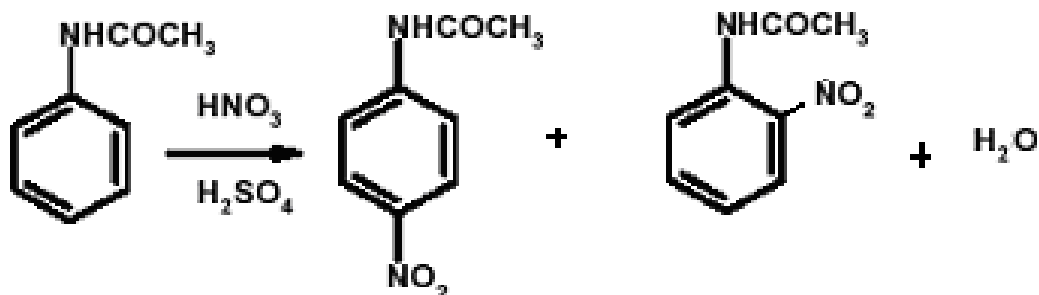
Identificación de la orto-nitroacetanilida y de la para-nitroacetanilida

Luego de haber filtrado el contenido de la pera de bromo y echarlo en un tubo de ensayo adicionamos nuevamente hidróxido de sodio (al 10%) y sometemos a baño maría durante espacio de 10 minutos.

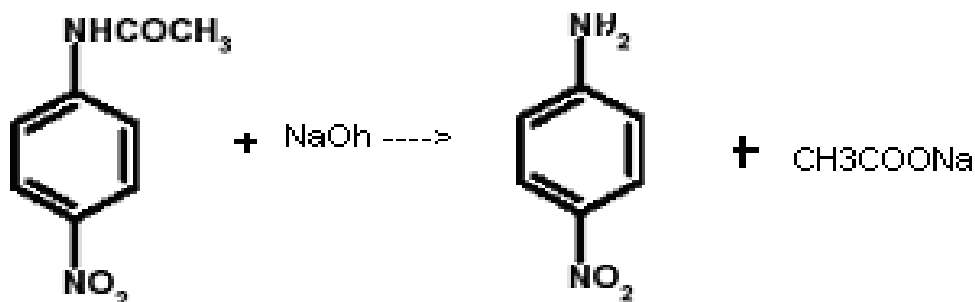
Luego de enfriarse ligeramente echamos una gota de bicromato de potasio y una gota de ácido clorhídrico observamos que la reacción cambia a color verde amarillento formandose en el tubo de ensayo 2 fases donde la fase superior es color verde amarillento y la parte inferior es anaranjada.

Este cambio de coloración acepta la presencia positiva que se ha formado la orto nitroacetanilida pues esta es soluble en el agua en cambio esa sustancia anaranjada que se quedo en el papel de filtro es la para-nitroacetanilida.

REACCION DE FORMACION DE LA O-NITROACETANILIDA Y DE LA P-NITROACETANILIDA

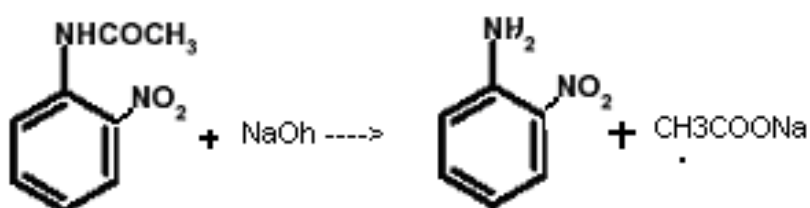


REACCION DE IDENTIFICACION DE LA P-NITROACETANILIDA



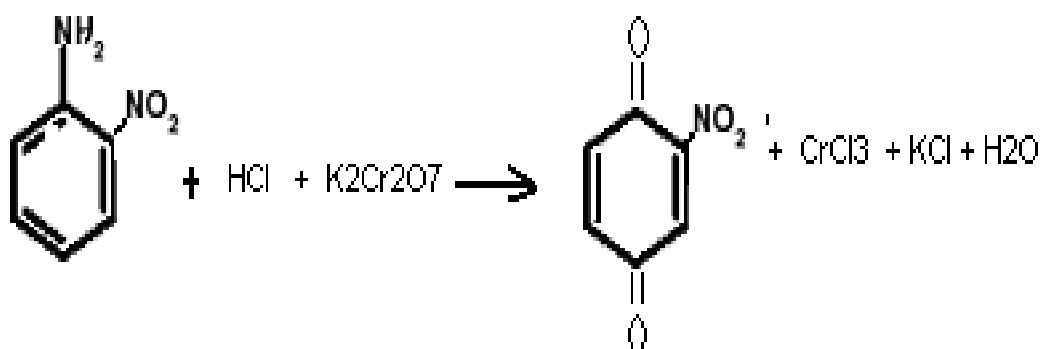
Observamos que se forma la para-nitroanilina y el acetato de sodio sin embargo esta toma el estado solido pues es insoluble en agua.

REACCION DE IDENTIFICACION DE LA O-NITROACETANILIDA



Vemos que se forma el acetato de sodio y la orto-nitroanilina que es soluble en agua de una coloración anaranjada.

REACCION DE IDENTIFICACION CON HCl Y BICROMATO DE POTASIO



Al adicionar el ácido clorhídrico y el bicromato de potasio cambia el color anaranjado por un color azul verdoso que demuestra la presencia del cloruro de cromo que es soluble en agua y de la orto-nitroquinona además de presentar dos fases.

V. RECOMENDACIONES

Al momento de echar ácido sulfúrico a la primera parte de la experiencia se debe tener mucho cuidado pues esta produce una reacción exotérmica que podría rajarse el tubo de ensayo por eso se coloca una base fría para disminuir la temperatura.

La temperatura a la que se realiza el reflujo no debe exceder los 60 grados centígrados pues se formarían otros compuestos indeseables.

Al momento de realizar la neutralización con soda esta no debe ser excesiva pues en esta operación se desprende vapores irritantes que no se deben aspirar.

La cantidad de ácido clorhídrico que se adiciona en la última parte no debe ser excesiva pues al final todo el contenido del tubo se volvería cloruro de cromo de color azul verdoso y dejaría pequeñas muestras de nitroquinona.

VI. CONCLUSIONES

La nitración en lenguaje corto y sencillo es el proceso por el cual un grupo nitrogenado ocupa una posición meta, orto o para, respecto a un grupo funcional en el grupo benzoico.

La orto-nitroacetanilida es soluble en agua.

La para-nitroacetanilida es insoluble en agua.

En ambos casos de identificación con el hidróxido de sodio se forma como producto adicional el acetato de sodio.

La formación de dos fases de distintos colores demuestra la presencia de nitroquinona y cloruro de cromo de color anaranjado y azul verdoso respectivamente.

Las sustancias entregadas no fueron en su totalidad puras pues al momento de adicionar el ácido clorhídrico luego de echar el bicromato de potasio a la muestra no fue suficiente pues aun no cambiaba de coloración hasta echar unas gotas más de ácido clorhídrico para que se produzca la reacción.

La o-nitroacetanilida tiene un punto de fusión de 93 grados centígrados.

La p-nitroacetanilida tiene un punto de fusión de 216 grados centígrados.

Se forma la nitroacetanilida en posición orto y para por ser el grupo $-NHCOR$ un orientador de primer orden.

VII. ANEXOS

Derivados de las anilinas una serie de compuestos aromáticos, derivadas del benceno pasando por el nitrobenzono, cuya característica es la existencia de un grupo funcional basado en el nitrógeno distinto del NO_2 . El más sencillo es la anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), a partir de la cual se fabrican gran cantidad de tinturas y colorantes... y también algunos potentes explosivos.

El más importante de éstos es el *tetrilo*, también llamado tetralita. Su nombre científico es 2,4,6-tetranitrometilnilina o trinitrofenilmetilnitramina, y su fórmula molecular es $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_8$. Se prepara por nitración de la dimetilnilina, utilizando ácido sulfúrico en un proceso que da como resultado un polvo de color amarillo sucio: el tetrilo bruto. Posteriormente se desacidifica con enérgicos lavados de agua.

Este tetrilo funde a alrededor de 120°C ; por recristalización en benzol o acetona se forma una variedad más pura, que funde a 128°C . El tetrilo "standard" sueco no funde a menos de 129°C y permanece estable durante al menos 40 minutos a 80°C .

Una vez separado de sus soluciones el tetrilo es un polvo fino y cristalino, color amarillo claro, con densidad absoluta igual a 1,73. Es muy poco soluble en agua y poco en alcohol, pero se disuelve con facilidad en benzol o acetona. Es venenoso, y al ser inflamado o calentado a 200°C arde con llama luminosa y clara. Es muy sensible a la percusión (detona con facilidad) por lo cual se lo suele utilizar como cebo o multiplicador, o mezclado con otras sustancias. Su fuerza expansiva es de 375 c.c. (mayor a la del ácido pícrico), y en estado puro se lo utiliza prensado para aprovechar su gran poder rompedor.

Estrechamente relacionado con el tetrilo está el *pentrilo* o pentril, llamado oficialmente (2,4,6-tetranitrofenilamino)-nitrato de etilo. Su fórmula desarrollada difiere de la del tetrilo sólo por la presencia de un radical nitrato de etilo remplazando a un radical metilo, siendo su fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{10}$.

Se obtiene por nitración del 2,4-dinitrofenilaminoetanol, preparado por reacción entre aminoetanol y dinitroclorobenceno. Es más potente que el tetrilo, manifestando especialmente su poder como explosivo rompedor (16% mayor potencia que el tetrilo).

Un tercer explosivo de este tipo es el *hexilo* o hexanitodifenilamina. Consiste en dos trinitrobenzenos unidos por un grupo NH (fórmula molecular: $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_{12}$). Se trata de un polvo amarillo, muy venenoso, que se puede preparar de dos maneras. El método más sencillo es la nitración directa de la difenilamina en ácido sulfúrico concentrado; no obstante, industrialmente se prefiere ejecutar dos pasos: primero condensar el

clorodinitrobenzol con anilina en la dinitrofenilamina y luego efectuar la nitración de ésta a hexilo.

Este producto, que se funde a 238°C , es uno de los explosivos más estables y se lo utiliza como constituyente de explosivos rompedores para bombas, minas, etc. Es insoluble en todos los disolventes usuales, con excepción del ácido nítrico, que lo admite en cantidad moderada. Históricamente, fue empleado por los alemanes en ambas guerras mundiales, mezclado con trinitrotolueno y aluminio, para carga de torpedos y minas submarinas.

Por último, es menester mencionar la 2,3,4,6-tetranitroanilina, llamada también TNA. Es un sólido amarillo, de punto de fusión igual a 220°C , que se prepara por nitración de la anilina en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Tiene una densidad absoluta alta, (mayor a cualquier explosivo rompedor puramente orgánico): 1,867 es su valor. Tiene una potencia rompedora muy elevada, 11% mayor que la del tetrilo, y se descompone lentamente en agua en ebullición.

