

DIAZOTACION DE LA ANILINA

I. OBJETIVOS

Elaborar las sales de diazonio.

Identificar y comprobar la existencia de estos compuestos.

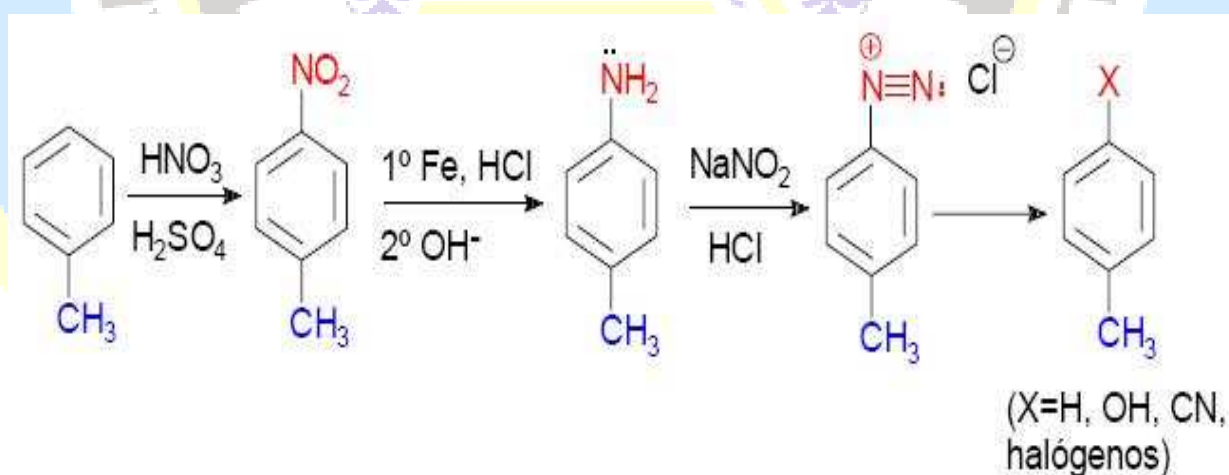
Conocer las condiciones de reacción para este caso.

Realizar reacciones de copulacion en compuestos fenolitos y aromáticos.

II. FUNDAMENTOS TEORICOS

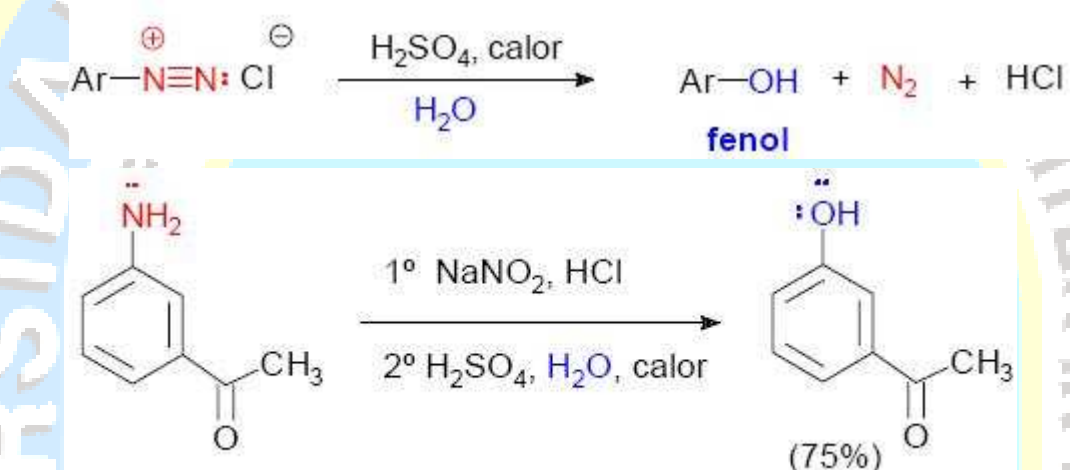
La reacción más útil de las aminas con el ácido nitroso es la reacción de las arilaminas para formar sales de arildiazonio. Las sales de arildiazonio son estables en disoluciones acuosas entre 0° y 10°C. A temperatura s más altas se descomponen. El grupo diazonio se puede sustituir por muchos grupos funcionales incluyendo el -H, -OH, -CN y los halógenos.

Las sales de arildiazonio se generan por reacción de una amina primaria aromática con ácido nitroso. A su vez, la amina primaria aromática se puede obtener por nitración del anillo aromático seguida de reducción del correspondiente nitrocompuesto.

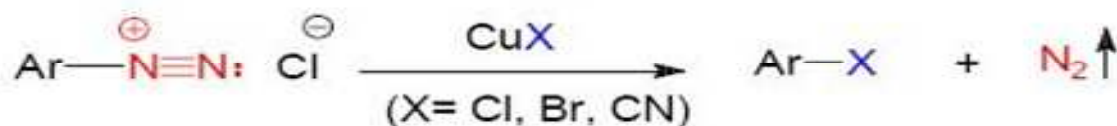


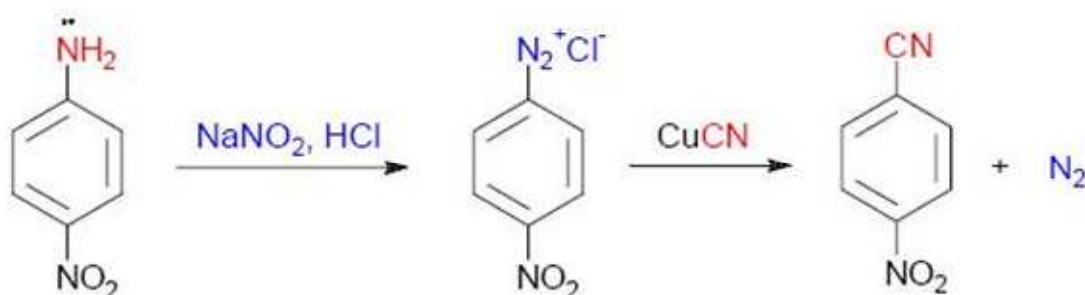
Sustitución del grupo diazonio por hidróxido.

La hidrólisis de un sal de arildiazonio se efectúa por acidificación, generalmente con H₂SO₄, seguida de calentamiento. El grupo hidroxilo del agua reemplaza al N₂ formando un fenol.

**Sustitución del grupo diazonio por cloruro, bromuro y cianuro: reacción de Sandmeyer.**

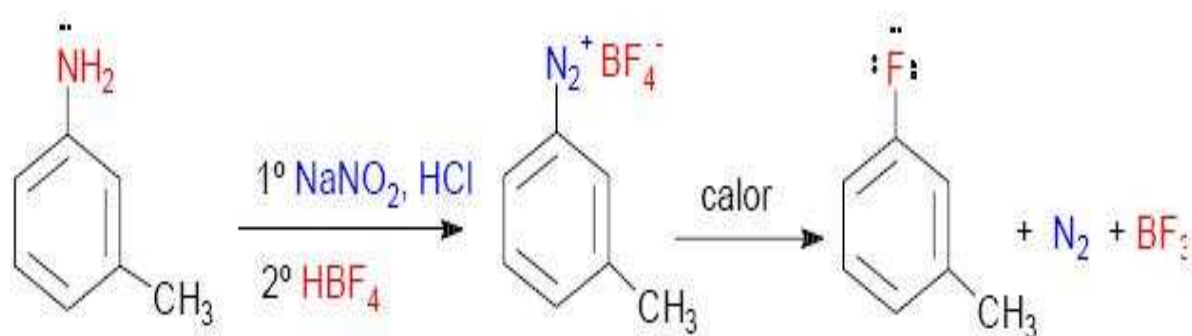
El cloruro, bromuro y cianuro cuprosos reaccionan con las sales de arildiazonio para formar cloruros, bromuros y cianuros de arilo. El empleo de las sales cuprosas para reemplazar a los grupos diazonio en las sales de arildiazonio se llama **reacción de Sandmeyer**





Sustitución del grupo diazonio por fluor.

La reacción de las sales de arildiazonio con ácido fluorobórico (HBF_4) provoca la precipitación del fluoroborato de arildiazonio. Esta sal se aísla, se seca y se calienta para provocar su descomposición, lo que conduce a la obtención del correspondiente fluoruro de arilo.

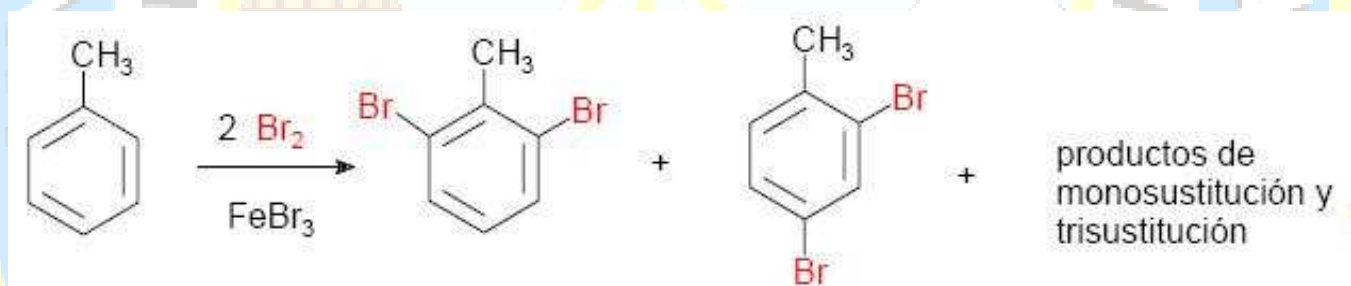


Sustitución del grupo diazonio por hidrógeno: reacción de desaminación.

Las sales de arildiazonio reaccionan con ácido hipofosforoso (H_3PO_2) para dar lugar a productos en los que el grupo diazonio ha sido sustituido por un hidrógeno.

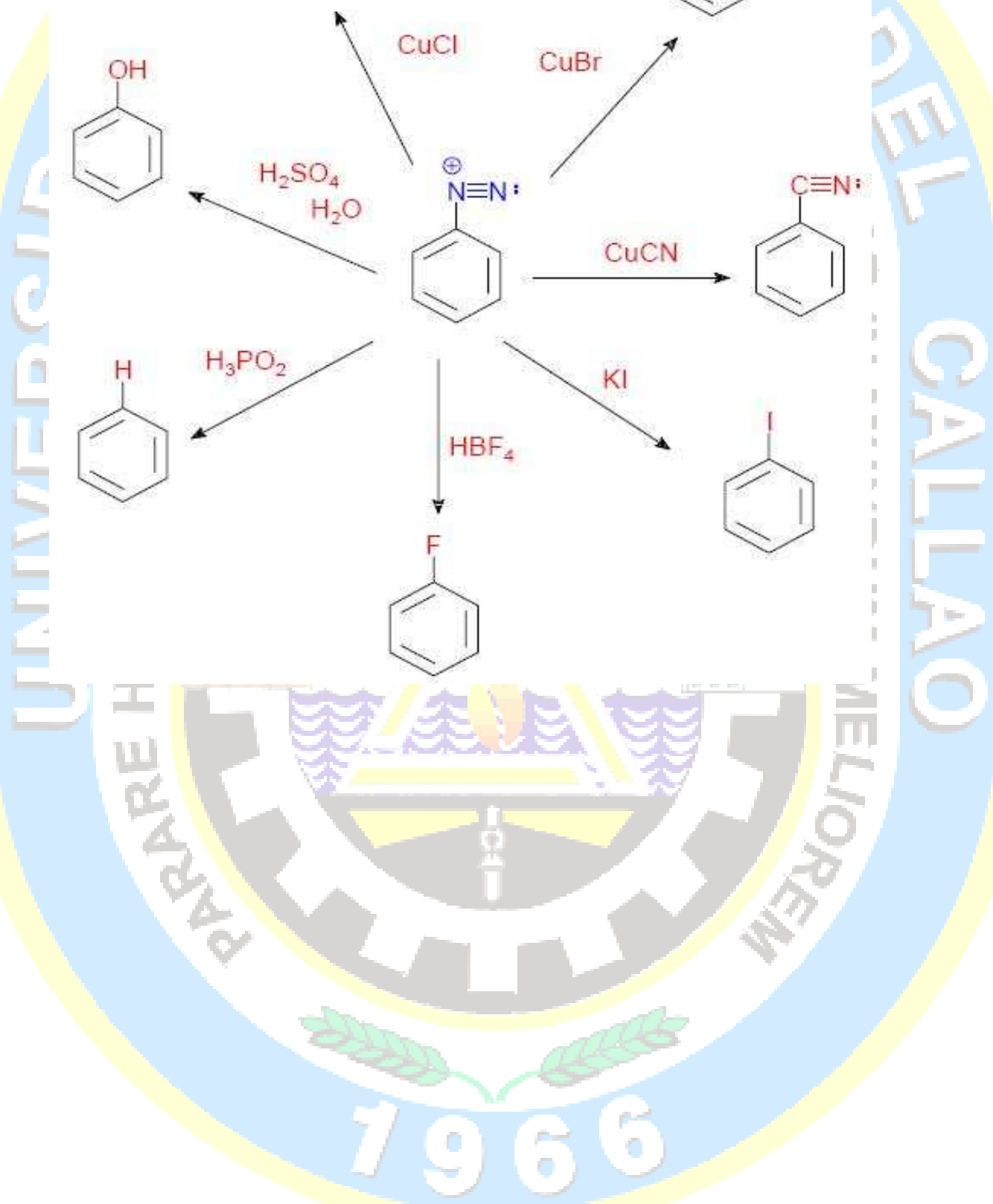
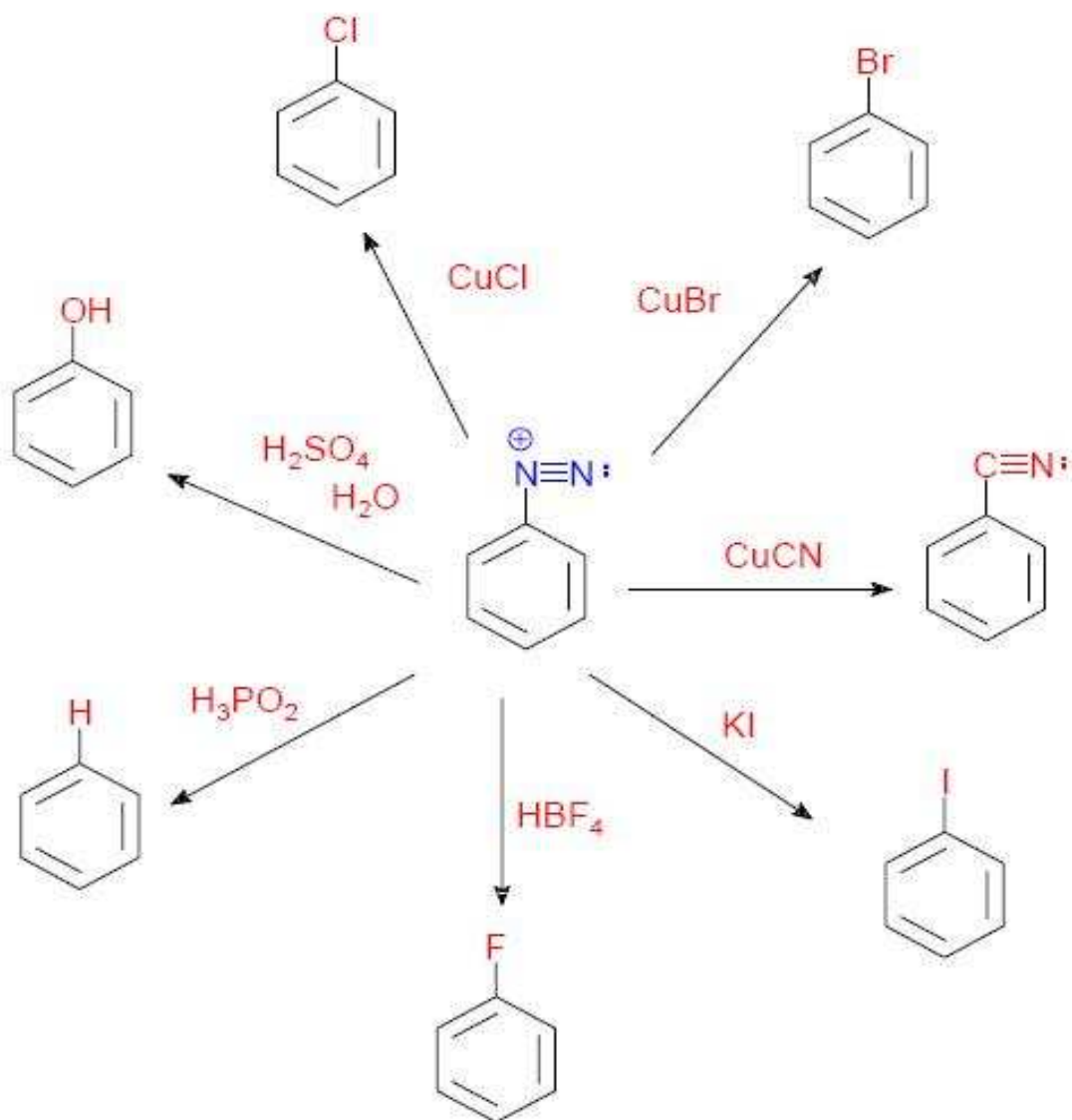
Usualmente, las sales de arildiazonio se obtienen por nitración del anillo aromático (sustituyendo $-\text{H}$ por $-\text{NO}_2$), reduciendo el grupo nitro a amina (transformando $-\text{NO}_2$ en $-\text{NH}_2$) y luego llevando a cabo la reacción de diazotación (transformando $-\text{NH}_2$ en $-\text{N}_2^+$). Según este esquema de reacciones la sustitución del grupo diazonio por un hidrógeno (de $-\text{N}_2^+$ en $-\text{H}$) debería ser una reacción completamente inútil porque mediante una secuencia de cinco pasos se volvería al punto de partida. Sin embargo, la reacción encuentra su utilidad en síntesis orgánica porque se puede introducir un grupo amino en el anillo aromático para orientar la entrada del electrófilo, y luego eliminar el grupo amino mediante la reacción de desaminación.

Por ejemplo, el 3,5-dibromotolueno no se puede preparar directamente por bromación del tolueno o mediante una reacción de alquilación de Friedel-Crafts del bromobenceno porque en ambos casos se obtendrían mezclas de o- y pdibromotolueno.



Sin embargo, si se inicia la síntesis con la p-toluidina, el grupo amino fuertemente activador y orientador orto - para, dirige la bromación a la posición orto (la posición para está ocupada por el grupo metilo). La eliminación del grupo amino, por diazotación y reducción, da el producto deseado.

Conversiones de las sales de arildiazonio



III. MATERIALES Y REACTIVOS

Tubos de ensayo.

Ácido clorhídrico.

Ácido sulfúrico.

Nitrito de sodio

Anilina.

Sulfito de sodio.

Yoduro de potasio.

Almidón.

Alfa-naftol.

Beta-naftol.

Hielo.

Pipeta.

Vagueta.



IV. PARTE EXPERIMENTAL

Reacción de obtención de la sal de diazonio.

A un tubo de ensayo echamos 2 mililitros de anilina más 4 mililitros de agua y 1 mililitro de ácido clorhídrico y lo llevamos a un equipo de baño maría durante un tiempo máximo de 10 minutos.

Pasado este tiempo observamos que la anilina de color caramelo se decoloro, retiramos del equipo y lo colocamos en un recipiente con abundante hielo adicionamos gota a gota nitrito de sodio 4ml.

Esta mezcla la agitamos suavemente para que reaccione, la finalidad de colocarlo en hielo es por que la reacción es exotérmica y podría hasta quebrantar el recipiente si la temperatura no es adecuada (la adecuada es 0 grados centígrados).

luego de terminar de echar el nitrito de sodio observamos una coloración anaranjada que nos hace recordar a la anilina pero luego de dejarlo reposar toma una coloración marrón rojizo esto de muestra que ya esta formado la sal de diazonio .

Por ultimo la mezcla de este recipiente principal se reparte en cinco recipientes para realizar las reacciones de comprobación, sustitución, reducción, copulacion de compuestos fenolitos y aminados.

Esta sal de diazonio posee el nombre de cloruro de diazobenceno para ser más específicos.

Reacción de comprobación.

En un tubo de ensayo echamos un mililitro de la muestra problema que contiene cloruro de diazobenceno con ioduro de potasio en almidón alrededor de 4 gotas esta luego de reaccionar nos da una coloración azulino marrón esta es debido que también se forma el ioduro de almidón.

Reacción de sustitución

A otro tubo de ensayo echamos un mililitro de la muestra problema con dos gotas de ioduro de potasio observamos que toma una coloración rojo vino que es el iodobenceno.

El tubo se encuentra en efervescencia lo que demuestra que se libera un gas, este es el nitrógeno que deja de ocupar la posición principal en el benceno y en solución acuosa el cloruro de potasio.

Reacción de reducción

En otro tubo de ensayo echamos primero un mililitro de la muestra problema (cloruro de diazobenceno) mas un mililitro de sulfito de sodio esta da un precipitado abundante color rojizo que es la fenilhidrazina.

La reacción en un comienzo queda en suspensión pero luego de un tiempo prudencial ya es acuosa de un color caramelo.

Es sabido que el otro producto que forma son cristales microscópicos de sulfato de sodio.

Reacción de copulación en compuestos fenolicos

Mezclamos en un tubo de ensayo un mililitro de cloruro de diazobenceno mas dos a tres gotas de alfa-naftol observamos que se toma una coloración caramelo intensa formándose el 5-diazobenceno naftol y ácido clorhídrico.

Asimismo repetimos la operación con beta-naftol dos a tres gotas y comparándose con el otro su coloración también es caramelo pero menos intensa formándose el 4-diazobenceno naftol y también ácido clorhídrico.

Reacción de copulacion de compuestos aminados

Mezclamos el cloruro de diazobenceno un mililitro con 0.5 mililitros de anilina tomando instantáneamente una coloración amarillo formándose el benceno diazo p-anilina y ácido clorhídrico.

Si la reacción la hubiéramos echo con dimetil fenil amina se hubiera formado el benceno diazo p-dimetil fenil amina pero desconocemos su color y también el ácido clorhídrico en demasía aquí existe una propiedad que la daré en las conclusiones.

