

25,4

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE CARBARIL

FERNANDO FERNANDEZ ALVAREZ

QUIMICO

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	2
Naftaleno y sus Reacciones	2
Acido 1-naftalensulfónico	4
1-naftol	10
Metil isocianato	13
Obtención de carbamatos	18
1-naftil metil carbamato	19
Generalidades de carbaril como insecticida	21
PARTE EXPERIMENTAL	22
1a. Fase.- Sulfonación escala 36 g	22
Sulfonación escala 360 y 1440 g	25
2a. Fase.- Fusión alcalina: Parte (A)	26
Parte (B)	27
Parte (C)	28
3a. Fase.- Obtención de carbaril	31
Métodos analíticos	36
DISCUSION	39
CONCLUSIONES	43
BIBLIOGRAFIA	44

INTRODUCCION

El 1-naftil carbamato de metilo o carbaril es un insecticida de amplio espectro, su uso está muy difundido en México y se importa totalmente.

En trabajo anteriores (patentes principalmente) se han informado los parámetros que se deben controlar en la síntesis de carbaril, pero los intervalos de temperatura, presión, proporción de reactivos, tiempos de reacción son muy amplios.

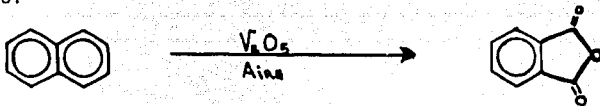
El presente trabajo tuvo como objetivo encontrar las condiciones apropiadas para las reacciones de obtención de carbaril

El desarrollo de la parte experimental consiste en tres fases que corresponden a la obtención de dos intermediarios y del producto final. La primera fase corresponde a la sulfonación del naftaleno a partir de él, la segunda fase a la obtención de 1-naftol a partir del sulfonato de sodio, la tercera fase a la obtención de carbaril a partir de metil isocianato y 1-naftol.

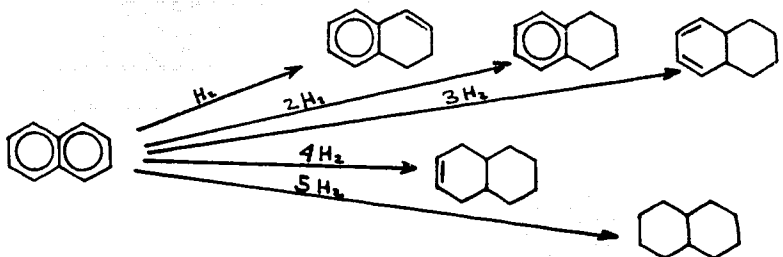
ANTECEDENTES

Las reacciones del naftaleno son de tres tipos: sustitución, adición y ruptura de anillos.

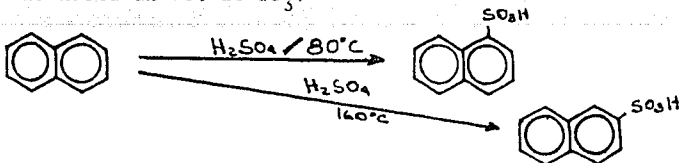
La oxidación directa del naftaleno con aire y en presencia de un catalizador de vanadio o de titanio produce anhídrido ftálico.



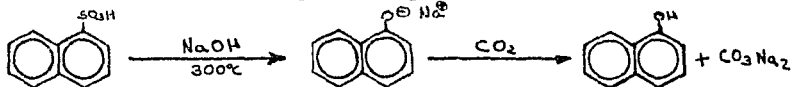
La hidrogenación del naftaleno es más fácil que la del benceno, se puede llegar a obtener los derivados di, tetra, hexa, octa y decahidrogenados.



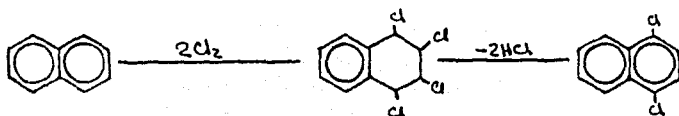
El naftaleno en ácido sulfúrico concentrado produce a bajas temperaturas el ácido 1-naftalensulfónico principalmente y a altas temperaturas el 2-naftalensulfónico. Los ácidos que contienen dos, tres, cuatro grupos sulfónicos se obtienen con H_2SO_4 que contiene hasta un 70% de SO_3 .



Los ácidos sulfónicos pueden ser transformados a los correspondientes naftoles por fusión alcalina. La sal alcalina del naftol se disuelve en agua, y el naftol se precipita mediante el paso de una corriente de CO_2 ó de SO_2 a través de la solución.

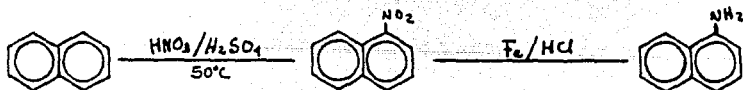


El cloro reacciona con el naftaleno sin la adición de catalizador dando compuestos di y tetraclorados, que calentandolos pierden HCl y fácilmente forman el 1-cloronaftaleno y el 1,4-dicloronaftaleno.



En presencia de FeCl_3 da lugar a la sustitución; todos los átomos de hidrógeno pueden ser reemplazados por halógenos. La cloración del naftaleno fundido dá policloronaftalenos hasta llegar al compuesto octaclorado.

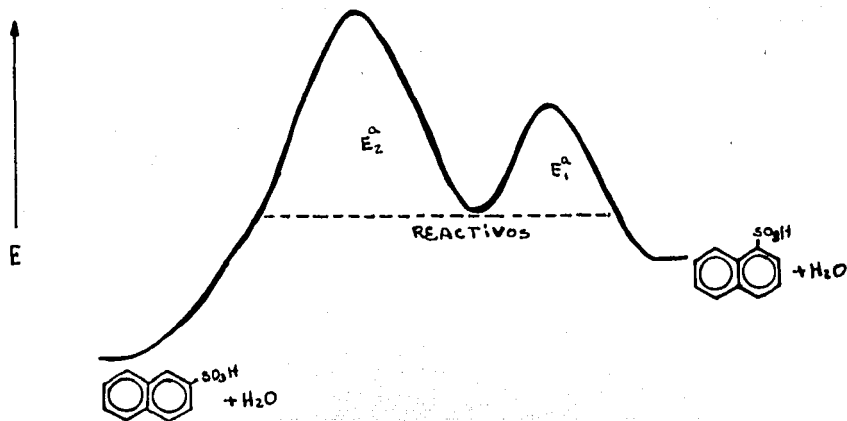
El naftaleno reacciona fácilmente con HNO_3 formando compuestos mono, di y polinitrados. La reacción con una mezcla sulfónica al 80% y a 50°C produce 1-nitronaftaleno el cual puede ser convertido en su amina con una reducción con Fe/HCl .



ACIDO 1-NAFTALENSULFONICO.- Desde 1819 se sabe que al calentar naftaleno con H_2SO_4 se producen dos isómeros monosulfonados; en 1870 logran separarlos por medio de sales. A causa del alto número de isómeros que se presentan para los derivados del naftaleno, es mucho mas compleja su separación, por lo que generalmente es deseable obtener el derivado monosulfonado libre de isómeros. La química de sulfonación del naftaleno ha sido estudiada extensamente por gran número de investigadores durante mas de un siglo, sin embargo, Armstrong y Wyne^{1,2} tienen mayor mérito por las investigaciones tan importantes llevadas a cabo a final del siglo pasado. Estos investigadores establecieron la regla, a la cual no se le ha encontrado excepción, de que ninguno de los grupos sulfónico puede ser introducido directamente en posición orto, para o peri respecto a un grupo sulfónico existente, demostraron el número posible de isómeros entre los calculables teóricamente. La tabla a continuación muestra los ácidos sulfónicos teóricamente calculables y realmente posibles por sulfonación directa.

PRODUCTOS	TEORICAMENTE POSIBLES	OBTENIDOS DIRECTAMENTE POR SULFONACION	POSICIONES DE LOS GRUPOS SULFONICOS
Monosulfónicos	2	2	Alfa y Beta
Disulfónicos	10	6	1,5; 1,6; 1,3; 2,6; 2,7; 2,5
Trisulfónicos	14	3	1,3,5; 1,3,6; 1,3,7
Tetrasulfónicos	22	1	1,3,5,7
Pentasulfónicos	14	0	
Hexasulfónicos	10	0	
Heptasulfónicos	2	0	
Octasulfónicos	1	0	

Otra regla en la sulfonación es que el grupo sulfónico entrante tomo la posición mas alejada del grupo o grupos existentes; según lo ha demostrado Ambler, el nuevo grupo sulfónico ocupa la posición 1 a bajas temperaturas y la posición 2 a altas temperaturas. Los ácidos sulfónicos también pueden ser desulfonados, sustituyendo el grupo sulfónico por hidrógeno mediante la hidrólisis con ácido sulfúrico diluido y a altas temperaturas. Los grupos en la posición 1 son eliminados mas fácilmente que los de la posición 2, los cuales solo pueden ser hidrolizados escasamente y con dificultad considerable. -- Esto es fácilmente explicado con un diagrama de energía respecto al desarrollo de la reacción como se muestra en la figura (1).



Cambios de la energía durante la formación de los ácidos 1 y 2 naftalensulfónicos

FIGURA 1

La energía de activación para la formación del isómero en 1 E_1^{θ} es menor que la del isómero en la posición 2 con una energía de activación E_2^{θ} . También se puede ver que el isómero en la posición 2 es más estable que aquel en 1. Esta reacción de sulfonación es reversible, por lo que es posible aunque no necesario que naftaleno, H_2SO_4 , 1-naftalensulfónico y 2-naftalensulfónico estén en equilibrio. Aquel producto de sulfonación que se forme con la energía de activación más baja (la del isómero en 1) se formará más rápidamente, y por lo tanto, el producto se aísla bajo el control cinético de la reacción. A temperaturas elevadas (140°C) el equilibrio se alcanza más fácilmente debido a la baja energía del isómero en la posición 2. A una temperatura elevada existe un control termodinámico de los productos y a tempe

raturas bajas el control es cinético.

Los factores que influyen en el tipo de productos formados y en el rendimiento en la posición 1 y 2, en la sulfonación del naftaleno son: cantidad del ácido, concentración del ácido, temperatura y el tiempo de reacción. A medida que la temperatura de la sulfonación aumenta, los grupos sulfónicos en la posición 1 desaparecen y son reemplazados por grupos sulfónicos en la posición 2 ya por reagrupamiento, ya por hidrólisis y una resulfonación. Generalmente, a cada temperatura dada, una serie de condiciones, produce una relación definida de isómeros en las posiciones 1 y 2 como se muestra en la tabla siguiente:

TEMPERATURA (°C)	ISOMERO-1 (%)	ISOMERO-2 (%)
80	96.5	3.5
90	90.0	10.0
100	83.0	17.0
110.5	72.6	27.4
124.0	52.4	47.6
129.0	44.4	55.6
138.5	28.4	71.6
150.0	18.8	81.2
160.0	18.4	81.6

Bajo las condiciones de monosulfonación para el isómero-1 se puede llegar a disulfonar si son utilizados tiempos de reacción grandes, ya sea el 1,5 y/o el 1,6-disulfonados puesto que el 1,5

fácilmente se reagrupa para darnos el 1,6 disulfonado. Un diagrama de los posibles productos disulfonados se puede apreciar en la siguiente figura:

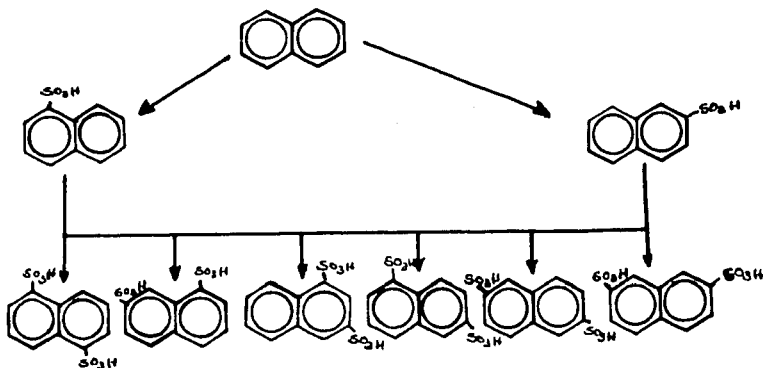
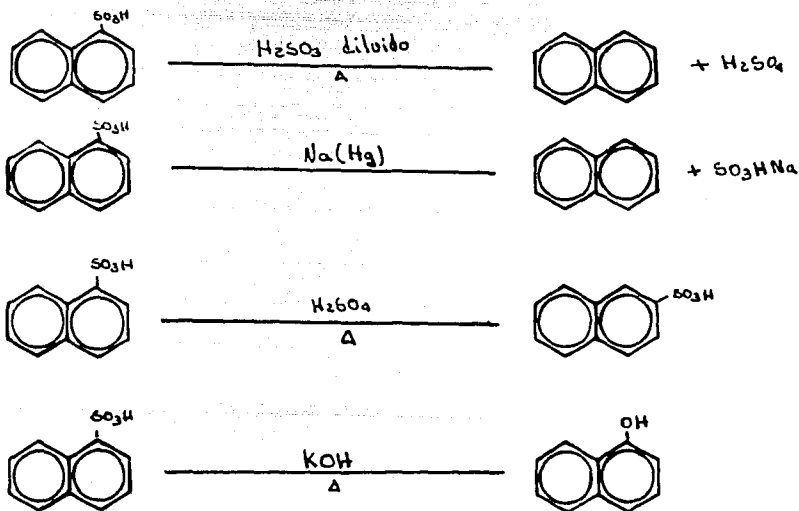


FIGURA 2

En el trabajo de J. W. Cotton³ (1929) se dan las mejores condiciones para la obtención del 1-naftalensulfónico libre de 2-naftalensulfónico, pero con pequeñas cantidades de 1,5 y/o 1,6 disulfonados. Utilizando H_2SO_4 al 98% a una temperatura de 20 a 25°C. El ácido naftalensulfónico cristaliza espontáneamente al llegar a sobresaturarse con 1-sulfónico en la mezcla de reacción, para lo cual el naftaleno se le añade poco a poco y finalmente molido. Si iniciamos a una temperatura de 40°C al final de haber adicionado la totalidad del naftaleno, la temperatura alcanzada es de 70°C. La cantidad de H_2SO_4 recomendada es de tres veces la cantidad de naftaleno usada. El tiempo de reacción recomendada es de 20 a 25 horas para que la reacción se complete.

Hay mucha variación en cuanto a tiempos de reacción y proporción de los reactivos para obtener el máximo de rendimiento del 1-naftalensulfónico.

El 1-naftilsulfónico es una masa cristalina de pf. de 90°C poco higroscópica, fácilmente soluble en agua y alcohol, difícilmente en eter. Se descompone en ácido sulfúrico y naftaleno al calentarse en sulfúrico diluido, si se trata con amalgama de sodio dá como productos naftaleno y sulfito de sodio. Al calentarse con ácido sulfúrico se transforma en el ácido 2-naftalensulfónico. Por fusión alcalina con potasa produce el 1-naftol; como lo muestran las siguientes reacciones:



1-NAFTOL.- Son cristales con brillo, prismas monoclinicos planos con pf. 95.8-16°C y un pb. de 288.01°C/760 mm Hg. Ligeramente soluble en agua caliente, se disuelve fácilmente en disolventes orgánicos y en alcalis. Con olor fenólico, volatil con vapor de agua, se purifica por sublimación.

Hay una gran cantidad de formas de obtenerlo como puede verse en las reacciones que los indican a continuación:

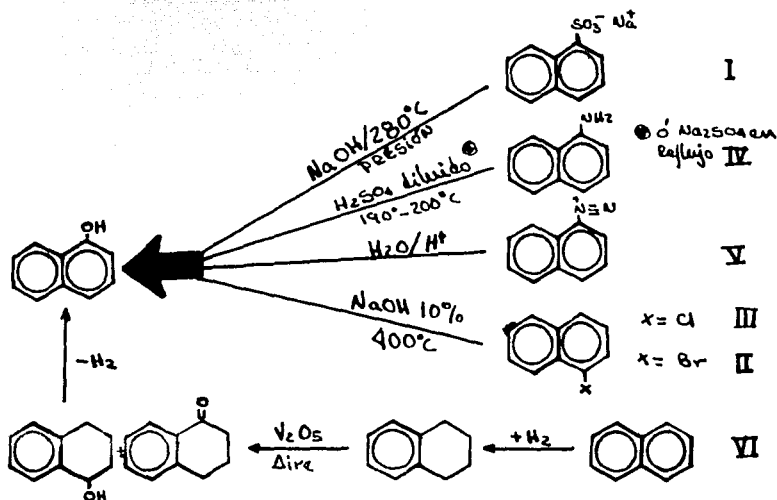


FIGURA 3

De las reacciones de la I a la V, el método mas económico y usado en la industria, es el primero. Llegando a rendimientos de un 90 a un 95%, esta forma de obtención se empezó a usar en 1929 hasta que Unión Carbide² encontró un método mas económico en 1959 (reacción VI).

Para obtener la naftilamina debemos partir del derivado nitrado y después reducir, podemos continuar hasta obtener la sal de diazonio del naftaleno. La naftilamina se calienta con ácido sulfúrico diluido a 200°C bajo la presión generada en un autoclave dando un producto del 94 al 95% de rendimiento. A partir de la sal de diazonio es mucho más fácil la obtención pero implica más intermediarios. Industrialmente es más común obtener la amina del naftol y a partir de éste la sal de diazonio, primero se trata el naftol con sulfito de amonio en autoclave a 150°C y luego se trata la amina así obtenida con nitrito de sodio y HCl. Con los derivados del naftaleno con halógenos, también se puede obtener el correspondiente naftol de la siguiente manera: en un autoclave se coloca el derivado halogenado con algún borato, fosfato o carbonato y cobre metálico a una temperatura de 250-375°C en un medio acuoso. Existe bastante bibliografía sobre la oxidación de la tetralona para la obtención de 1-naftol, incluso sin el paso de la deshidrogenación pero todos ellos utilizan catalizadores metálicos específicos y una gran cantidad de combinaciones, además que los rendimientos dados en las patentes son muy bajos; revisar todas las posibilidades para llegar a obtener buenos rendimientos dentro de un trabajo de investigación programado nos llevaría varios años.

Hasta antes de 1910 carecía de importancia la obtención del naftol, aunque ya se conocían las formas de obtenerlo pero no con buenos rendimientos. Cotton (1929) nos da un buen método que reporta rendimientos bastante buenos, así también D. Tyrer⁴ hace modificaciones para producir mejores rendimientos y reducir el --

costo de operación en la obtención del 1-naftol.

El método de Cotton consiste en introducir el naftalensulfónico seco y crudo de la reacción de sulfonación, con sosa al 98% en un autoclave equipado con agitación mecánica, que se calienta y se cierra y se calienta gradualmente hasta alcanzar una temperatura de 230-285°C. Esta temperatura se mantiene durante 6 horas que dura la reacción para completarse, se enfría exteriormente para disminuir la presión alcanzada, se abre el autoclave y se le adiciona agua para remover el fundido, se filtran los sólidos insolubles, el filtrado se calienta por encima del punto de fusión del naftol, aproximadamente 75°C y se le adiciona H_2SO_4 de 50° B'e hasta desaparición de la alcalinidad. El 1-naftol precipita mientras que el naftalensulfónico queda en solución. La masa se enfría y filtra éste se lava hasta que no muestre alcalinidad.

Algunas modificaciones tendientes a hacer mas económico éste proceso llevaron a Tyrer a proponer el uso de $Ca(OH)_2$ y así tan solo usar la mitad de la sosa necesaria, no se puede llevar a relación molar debido a que el álcali actúa como medio de reacción al fundirse. Cuando se usa una relación molar, los rendimientos son demasiado bajos. Además recomienda el uso de la sal de potasio del naftalensulfónico o una mezcla de 1-naftalensulfonato de sodio y potasio, lo cual acelera la reacción. También se pueden agregar sales de potasio como KCl y otras semejantes. La forma de extraerlo es por medio de una corriente de vapor sobrecalentado a 400-450°C el cual también sirve como suministro de calor al autoclave. El naftol se recibe en un condensador y después se separa del agua por destilación o extracción con disolventes.

ISOCIANATO DE METILO.- Los isocianatos orgánicos son compuestos en los cuales el grupo isocianato (-NCO) está unido a un radical orgánico, siendo clasificados generalmente como esteres del ácido isociánico, siendo clasificados generalmente como esteres del ácido isociánico (HNCO). La reactividad de los isocianatos, que se debe a su gran insaturación ha llevado a que se profundice en el estudio de la gran variedad de reacciones que sufren. Los monoisocianatos son usados como modificadores de una molécula a diferencia de los poliisocianatos que son utilizados como formadores de polímeros.

El isocianato de metilo es un líquido incoloro con un punto de ebullición de 38°C y una temperatura de ignición de -7°C en frasco abierto, su densidad es 0.96g/ml, altamente lacrimógeno e irritante al contacto con la piel y las vías respiratorias, puede causar graves daños.

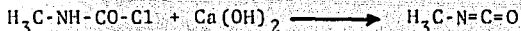
Muchos de los métodos de preparación de los isocianatos, han sido reportados y estudiados. Pueden clasificarse de acuerdo a la reacción que involucran; la mayoría de los métodos usan la reacción entre una amina y/o su sal y fosgeno. También se han usado rearrreglos de Curtius, Hofmann y de Lossen y las reacciones de doble descomposición.

Reacciones con fosgeno.- Hentschel, en 1884, mostró que las reacciones entre la sal de una amina primaria y fosgeno da como resultado un isocianato. Esta reacción fue modificada por Gattermann y Schmidt quien afirmó obtener un producto casi cuan-

titativo de metil isocianato por su procedimiento, el cual consiste en tratar el clorhidrato de la amina con fosgeno a 250°C obteniendo el cloruro de metil carbamilo:



luego se descompone por calentamiento con cal para dar el isocianato:



En años posteriores se han desarrollado varias modificaciones.

Un poco antes de 1952 se recomendaba el uso de catalizadores, precalentamiento del fosgeno y tiempos de permanencia del fosgeno con la amina relativamente largos. Posteriormente, al aumentar el área de contacto entre el fosgeno y la amina fundida, dispersando el fosgeno por debajo de la sal fundida; Slocombe,⁵ Saunders y Jenkins¹¹ sugirieron que se puede usar la amina en fase de vapor mezclado con el fosgeno y después el cloruro de carbamilo se transforma en el isocianato, llegando a obtener un rendimiento total de la reacción del 88%. El procedimiento de obtención se describe a continuación:

Se construyó un aparato como el que se muestra en la figura (4). El reactor K fue hecho de tubo Pyrex de 15 mm de diámetro interno. La porción calentada fue de 15 pulgadas de largo y una resistencia de 15 ohms se enrolló a lo largo de (la resistencia es de nicromel de 1/16 de pulgada). El fosgeno entra a la zona de reacción por un tubo de 6 mm al cual se le reduce un extremo hasta 1 mm. El vapor de la amina entra a la zona de reacción a

través de un espacio anular entre el tubo de entrada y del reactor al fosgeno. El tubo fue dentado internamente para hacer mas turbulento el flujo de los gases. El baño de sal I para calentar el vaporizador H se calentó a una temperatura de 100°C ó sea por arriba del punto de ebullición de la amina que se use, en este caso metil amina. Una cantidad pesada de la amina se coloca en el frasco C alimentador. La presión del nitrógeno ($\frac{1}{2}$ a $\frac{1}{4}$ de psi) al frasco alimentador de la amina por B y siendo controlado el flujo de la amina por la llave de paso D. El reactor K se calienta a 275°C y el P se lee mientras que el vapor de nitrógeno se barre por el sistema por F sobre el precalentador de la amina G, la máxima velocidad de adición de la amina fue la formación de una gota en E. Una relación molar de fosgeno amina de 1:3 se usó. El flujo de nitrógeno se usó solo cuando la operación se inicia y se termina. Para convertir el cloruro de metil carbamilo obtenido, al correspondiente metil isocianato se usa un matraz de tres bocas donde se ponen los 150 g del cloruro de metil carbamilo de 49 g de metil amina. Se le adapta un refrigerante y un embudo de adición. Una solución de 165 ml de piridina seca en tolueno se adiciona lentamente y con agitación. Se produce una reacción violenta al adicionar la piridina. La solución resultante se destila y se obtienen 79 g de metil isocianato o sea un rendimiento del 88% en base a la amina.

Dos condiciones son necesarias para una operación satisfactoria de la reacción en fase vapor: (1) El vapor de la amina debe ser adecuadamente mezclado con el fosgeno. (2) La zona de reacción debe ser calentada bastante para evitar la separación

FALLA DE
ORIGEN.

SERVICIOS DE
MICROFILMACION.

de productos de reacción de la fase gaseosa en esta zona.

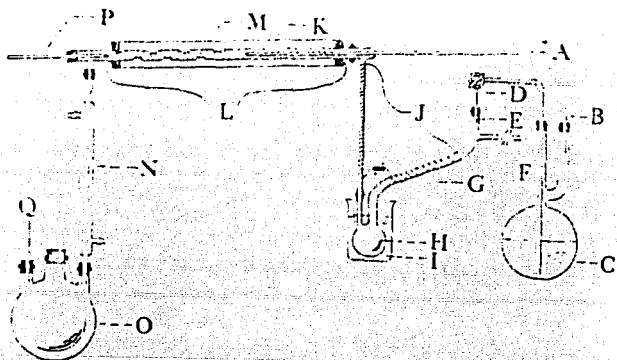
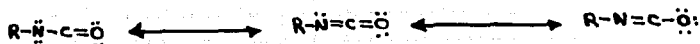


FIGURA 4

A.- entrada del fosgeno, B.- entrada del nitrógeno al frasco con la amina. C.- frasco con la amina. D.- control del flujo de la amina. E.- extremidad calibrada para la adición de la amina. F.- conducto precalentador de la amina. G.- sección de evaporación. H.- frasco vaporizador. I.- baño de sal calentado con mechero. J.- salidas eléctricas de las resistencias. K.- reactor. L.- salidas eléctricas al reactor calentador. N.- zona de reacción. N.- condensador del producto. O.- frasco receptor del producto. P.- termómetro. Q.- salida de gases.

Los isocianatos reaccionan fácilmente con una gran variedad de compuestos orgánicos y pueden reaccionar con ellos mismos también.

La estructura electrónica del grupo isocianato indica que puede exhibir las siguientes estructuras resonantes:

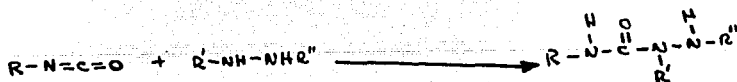


El tipo de reacciones que sufren los isocianatos son adiciones al doble enlace carbono-nitrógeno. En las reacciones involucra compuestos con hidrógenos activos, o sea aquel que puede ser reemplazado por sodio, éste hidrógeno ataca al nitrógeno del isocianato, y la otra parte del compuesto ataca al carbono carbonílico.



Algunos productos son estables mientras que otros se descomponen a reactivos.

Para la mayoría de los carbamatos, semicarbazidas y ureas, su obtención consiste en una reacción de condensación entre isocianatos con alcoholes, hidrazinas o aminas.



Los isocianatos reaccionan fácilmente con alcoholes primarios a temperaturas entre 25 y 50°C, mientras que los alcoholes secundarios reaccionan 0.3 veces mas lentos y los terciarios 0.005 veces menos rápido, en función de la acidez de los protones del alcohol. Así también muestran un cierto efecto en la velocidad de la reacción por impedimentos estéricos. Sin embargo los alcoholes terciarios y los fenoles pueden ser catalizados por ácidos o bases tales como piridina, trietil amina, acetato de sodio, eterato de trifluoruro de boro, HCl o tricloruro de aluminio.

En la preparación de fenil carbamatos de alcoholes terciarios se pueden utilizar para 2.63 g de alcohol una cantidad equivalente de fenil isocianato en la presencia de 0.1 g de acetato de sodio anhidro durante 4.65 horas en un baño de vapor. El producto llega a estar contaminado con difenil urea y fenil isocianato que no reaccionó.

Para revisar el efecto catalítico sobre la velocidad de reacción se hizo el siguiente⁶ Experimento: 9.2 mmoles de orto cresol y de 1-naftil isocianato se colocaron en 3 ml de ligroina purificada, probando el efecto catalítico de los catalizadores. En tubos sellados se calentó a 65°C en un baño de agua y después del tiempo de reacción el carbamato sólido fue aislado lavado, secado y pesado. Los resultados los podemos ver en la figura (5), la cual nos muestra que la trietil amina es la base mas efectiva y el eterato de trifluoruro el ácido mas efectivo a los tiempos probados.

Otra forma de obtener el carbamato es la formación del cloroformato⁷ el cual se obtiene al hacer reaccionar fosgeno con compuestos hidroxílicos a temperatura ambiente o menor, dando -- muy buenos rendimientos. Se prefieren las bajas temperaturas para minimizar la formación de carbonatos. Se puede facilitar la reacción si se le añade una amina terciaria y formar así el clorhidrato de élla. Posteriormente se adiciona la amina y de esta forma se llega al carbamato.

En 1954 Lipovich⁸ reporta haber obtenido carbamatos a partir de naftol y aminas primarias, y en 1960 Lambrech⁹ reporta la obtención de 1-naftil metil carbamato usando la siguiente técnica: A 144 partes de 1-naftol, 400 de agua y 44 de sosa se les ponen a reaccionar durante una hora a 85°C; se deja enfriar hasta 20°C y se le adiciona una solución de 96 partes de fosgeno en 300 de tolueno, gota a gota durante una hora manteniendo agitada la mezcla de reacción. Se separa la fase orgánica y se destila.

1-NAFTIL METIL CARBAMATO.- Es un sólido cristalino, blanco, inodoro, pf. de 142°C, su punto de inflamación es de 193°C en frasco abierto, estable a la luz incluyendo la ultravioleta, y a una temperatura de 70°C se descompone en naftol en medio básico, soluble en la mayoría de los solventes ligeramente polares a excepción del agua en donde tan solo el 1% se llega a solubilizar. Es el primer carbamato utilizado a gran escala como insecticida, es aplicado por aspersión de una suspensión en -- agua del carbamato para combatir insectos nocivos en algodón, vid, tomate, chile, hortalizas, legumbres, etc.; maíz, sorgo,

papa, fresa, caña de azúcar, arroz, tabaco, melón, sandía, manzanos, frutales. Su espectro de acción es muy amplio, a continuación se dan algunas aplicaciones específicas y el tipo de insectos a los que ataca:

Algodonero.- Usado contra trips, pulgas, pulga saltona, chapulines, grillo, bellotero, chincheslygus, chinche manchadora, conchuelas, pelo de barberia y otros, usando de 1.5 a 2.5 Kg por hectárea.

Tomate, chile, frijol, soya, chícharo, esparrago, melón, sandía, col brocoli, pepino, calabazas, etc. Es usado para combatir el gusano del fruto, gusano del cuerno, soldado, conchuela, picudo del ejote, chinches de varias especies con una dosis de 1 a 2 Kg por hectárea.

Maíz y sorgo.- Es usado en contra del gusano del elote, cogollero, mosca migde, conchuela con la dosis similar a la anterior.

Caña de azúcar.- Combate la mosca pinta o salivazo, gusano medidor con 1.5 Kg por hectárea.

Tabaco.- Contra gusano de cuerno, tortugilla o picudo, gusano de yema, gusano soldado, falso medidor, pulga saltona, diabroticas, para todos excepto los dos primeros se usa el carbaril 1.25 a 2 Kg por 0.5 a 0.75 litros de paratión metilico, al 50%.

Frutales.- Contra la palomilla de la manzana, teche o frailecillo, pulgón lanigero, y cogollero de la fresa con dosis variadas.

Es compatible con la mayoría de los insecticidas y fungici-

FALTA DE
ORIGEN.

SERVICIOS DE
MICROFILMACION.

das de uso común, como el Paratión metílico.

El carbaril es un insecticida relativamente poco tóxico para seres de sangre caliente, no es cancerígeno; sus síntomas de intoxicación son: vista borrosa, debilidad, dolor de cabeza, tensión del pecho y contracción de la pupila.

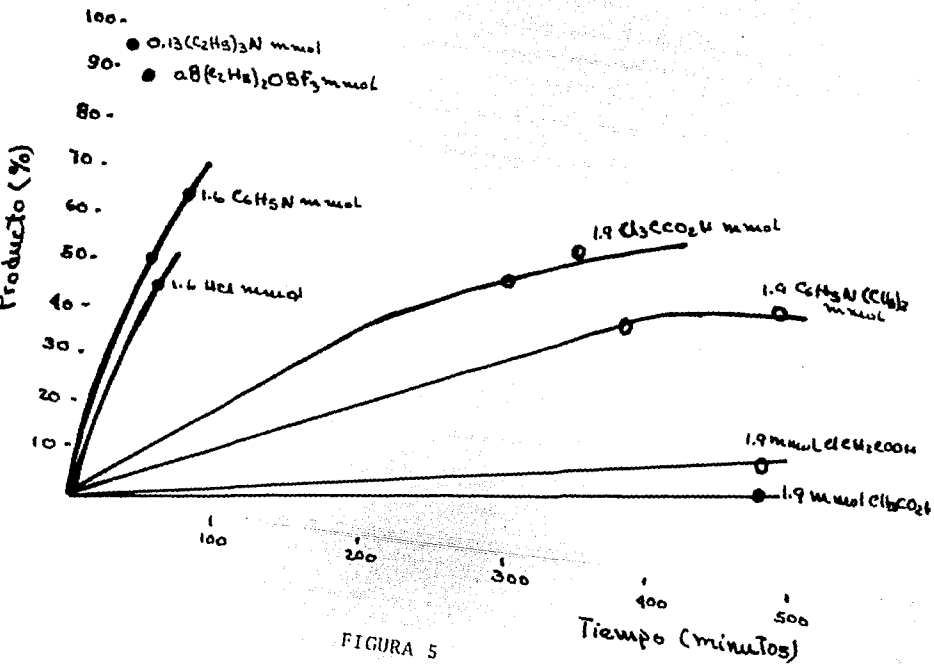


FIGURA 5

PARTE EXPERIMENTAL

PRIMERA FASE.- Sulfonación del naftaleno (escala 36 g).

Para mantener constante la temperatura durante la reacción, dentro de un rango de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, se usó un aparato GCA Precision - Scientific Circulating System 254.

Un matraz erlenmeyer de 200 ml se introduce en el baño a temperatura constante; colocándose 36 g de naftaleno finamente dividido y 33 ml de H_2SO_4 al 98%, la mezcla se agita por medio de un agitador mecánico de velocidad variable durante el tiempo de reacción deseado, al cabo del cual se filtra el líquido viscoso con un filtro de vidrio poroso para separar el naftaleno que no reaccionó. El filtrado se diluye con 150 ml de agua (hay gran desprendimiento de calor) y se le adicionan 110 ml de solución saturada con NaCl, la sal del ácido naftalensulfónico precipita, se deja reposar para que la precipitación sea completa, se filtra y se seca en la estufa a una temperatura de 90 a 95°C . Las reacciones se realizaron a dos temperaturas (40 y 50°C) y a tres tiempos de reacción (2,3 y 4 horas). Los resultados de las sulfonaciones llevadas a cabo las podemos ver en la Tabla I

TABLA I

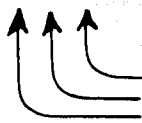
Escala de 30 g de naftaleno (sulfonación)

reacción	Producto crudo (g)	ac. sulfónico en aguas madres (g)	Residuos de naftaleno (g)	cloruros (%)	crudo (%)	real* (%)
40-2T1	45.72	4.59	---	0.45	77	70.7
50-3T1	51.73	2.88	---	1.58	82	80
40-4T1	38.05	5.92	---	2.29	64.4	58.9
40-2T2	50.6	2.18	---	1.05	89.2	87.5
40-3T2	50.7	1.22	---	3.94	78.38	74.2
40-4T2	52.6	1.69	---	0.9	82.5	81.3
40-2T3	63.2	2.83	---	3.9	97.7	96.0
40-3T3	71.65	4.76	---	0.27	117	110
40-4T3	63.4	2.65	2.35	0.43	101	98
40-2T4	55.2	6.87	4.45	0.49	89	85.3
40-3T4	57.37	1.82	---	1.5	89	88
40-4T4	64.63	2.12	1.45	0.93	100	99
40-2T5	66.45	---	3.53	0.54	102	101
40-3T5	74.9	---	1.63	2.08	115	112
40-4T5	73.9	---	1.43	0.74	114	113
50-2T1	63.98	2.56	---	1.05	101	98.9
50-3T1	67.64	0.89	---	4.9	104	98.3
50-4T1	63.9	0.98	---	2.85	99	96
50-4T1	---	--	---	---	---	---
50-2T2	57.46	---	---	0.89	89	88
50-3T2	49.45	---	---	1.9	79.5	76.5
50-4T2	60.15	---	---	4.49	96	93

*Los % reales no están corregidos por la presencia de productos disulfonados y/o presencia de humedad.

CONTINUACION TABLA I

Reacción	producto crudo (g)	ac. sulfónico en aguas madres (g)	residuos naftaleno (g)	cloruros (%)	crudo (%)	real* (%)
50-2T3	72.7	5.08	0.5	0.35	97	92.8
50-3T3	66.6	2.15	0.62	1.13	105	103
50-4T3	56.18	3.99	1.35	4.1	87	86.6
50-2T4	69.8	6.99	0.4	6.96	108	107
50-4T4	75.0	---	---	---	115	---
50-2T5	74.6	---	0.9	2.7	115	---
50-3T5	77.7	---	0.28	2.42	120	--
50-4T5	---	---	0.2	---	---	---
50-2T6	50.2	---	---	0.26	89.9	---
50-3T6	57.5	---	---	0.43	88.9	---
50-4T6	64.45	---	---	1.83	99.8	(--)
50-2T7	78.25	---	---	1.5	120	---
50-3T7	79.03	---	---	4.28	122	---
50-4T7	79.57	---	---	---	123	---
50-2T8	66.28	---	---	---	101	---
50-3T8	70.79	---	---	0.55	108	---
50-4T8	71.0	---	---	0.6	108	---
50-2T9	75.43	---	---	0.34	116	---
50-3T9	69.0	---	---	1.7	102.8	---
50-4T9	62.25	---	---	1.4	92.3	---
50-2T10	57.85	---	---	---	98.0	---
50-3T10	65.8	---	---	---	96/°	---
50-4T10	66.5	---	---	3/°	106.8	---


 número de reacción
 tiempo de reacción (horas)
 temperatura de reacción (°C-)

Sulfonación del naftaleno (escala 360 y 1440 g).- Se sigue la misma técnica que para 36 g con la excepción de que se le añade de naftaleno poco a poco (1 hora) y se le adicionan 400 ml de H_2SO_4 en lugar de los 330, para evitar la solidificación espontánea de la mezcla de reacción, además se puede inducir la cristalización si le adicionamos cristales de ácido naftalensulfónico de una reacción anterior, agitando vigorosamente; aunque la cantidad de naftaleno residual aumenta hasta un 3%. Los resultados se pueden observar en las tablas II y III.

TABLA II
Escala de 360 g de naftaleno a 50°C
(sulfonación)

tiempo (horas)	H_2SO_4 (ml)	producto crudo (g)	naftaleno recuperado (g)	% crudo	% real
3	400	820	---	126.0*	89.1
2:30	400	832.5	---	128.0	89.6
4	400	867	6	139.0	98.3
4	400	887	2	137.0	99.4
4:50	400	945	---	145.0	101.7
4	450	---	11.5	---	---
4	450	790	10	122.0	96.8
4	400	---	8.25	---	---
4	400	749	4.0	115.0	98.8
4	400	976	---	150.0	104.7

cuatro reacciones solidificaron, conteniendo 340 ml de ácido.

(nota a la tabla anterior) *Las muestras contenían de un 15 a un 30% de agua por lo que tenemos aún error después de corregir por humedad.

TABLA III

Escala de 1440 g de naftaleno a 50°C (sulfonación)					
tiempo (horas)	Residuos de naftaleno (g)	producto crudo (Kg)	humedad (%)	% real	
4	3.39	3.39	18	93	
4	2.9	3.9	35	99	
4	1.1	3.74	31	100	

SEGUNDA FASE: Fusión alcalina.- Las fusiones alcalinas se llevaron a cabo de tres formas:

(A).- A un reactor de fierro se le coloca una manta de calentamiento, para evitar pérdidas de calor se reviste la manta con fibra de vidrio y papel aluminio; el reactor se coloca en una parrilla para calentar el fondo. La manta de calentamiento se conecta a un reostato para controlar el calentamiento, y se mantiene bajo agitación mecánica (par de 3.2 Kg/cm).

Se coloca la cantidad deseada de hidróxido de sodio en el reactor y se empieza el calentamiento, la temperatura se toma con un termómetro metálico y se controla con un termopar en el exterior del reactor. Cuando alcanza la temperatura de fusión de la sosa (300°C) se empieza lentamente y con agitación continua la adición del sulfonato de sodio, la mezcla puede solidificar, para lo cual hay que aumentar la temperatura. Durante el curso de la reacción hay desprendimiento de vapores blancos de naftaleno y vapor de agua. Al término del tiempo de reacción

se apaga el calentamiento y se le agrega agua poco a poco hasta solubilizar la mezcla de reacción, se filtra y se neutraliza con H_2SO_4 al 50%. El naftol precipita en un intervalo de PH entre 7 y 10, se deja reposar y se filtra, y se seca el naftol para después determinar la pureza por medio de una sublimación. Los resultados se pueden ver en la tabla IV.

TABLA IV
Reacciones de fusión alcalina (A)

Temperatura (°C)	NaOH (g)	tiempo (horas)	sulfonato de sodio (g)	Naftol crudo (g)	%crudo
340	160	4	230	50.5	35.0
320	160	3	230	68.95	47.8
320	160	3	230	71.28	49.5
300	160	3	230	60.0	41.1
300	160	2	230	52.0	40.3
300	160	1.40	230	51.84	36.0
300	160	2	230	61.0	42.4
300	160	2	230	47.0	32.6

(B).- Para un mejor control de la temperatura se modifica el reactor. Ahora se usa un tubo de acero inoxidable de 10 cm de diámetro con una guía interna para la flecha del agitador, -- éste tubo se introduce en otro de 12.5 cm de diámetro y el espacio intertubular se llena con limaduras de fierro; en este espacio se colocan el termómetro y el termostato, colocando la manta de calentamiento en el tubo externo. Se le agrega la sosa diluida y el naftalensulfonato de sodio con un 20% de humedad, se

agita la mezcla y poco a poco se va calentando y evaporando el agua hasta que adquiere una apariencia granulosa, se aumenta la temperatura a 300°C y se procede de igual manera que en la parte (A). De esta manera se disminuye considerablemente el desprendimiento de naftaleno en forma de vapor y vemos un aumento del naftol crudo en la tabla V, aunque en realidad el porcentaje es bastante bajo.

(C).- El reactor se sustituye por un autoclave de acero inoxidable 316 modelo Parr 4501 con una capacidad de 2000 ml, usándose la sosa al 40% y el naftalensulfonato de sodio con un 15% de humedad. Con esto fue posible tener una temperatura de 300°C y una presión generada de 700 psi. Al cabo del tiempo de reacción se deja enfriar el autoclave y se le adiciona 1000 ml de agua para diluir la mezcla de reacción, se filtra y se precipita el naftol con ácido sulfúrico al 50%, teniendo productos bastante puros y un aumento considerable del rendimiento de la reacción como lo muestra la tabla VI.

Como la presión que estamos manejando es demasiado alta, otra serie se hizo con presiones del orden de 100-150 psi pero los rendimientos bajan porque se piroliza mayor cantidad de materia orgánica, bajo esas condiciones, la Tabla VII nos muestra los resultados obtenidos.

TABLA V

Reacciones de fusión alcalina (B)

tiempo (horas)	NaOH (g)	Sulfonato (g)	naftol crudo (g)	naftol puro	crudo (%)	real (%)
4	160	180.5	69.85	37	62	32.8
4	160	153.0	82.16	45	85.4	46.75
4	160	204/°	55.2	20	43.0	18/°
4	160	180	83	35	73	30
4	160	150.5	67.15	21	71.2	24
4	160	200	89.97	29	71.6	32
4	160	188	83.59	26	72.1	31
4	160	195	75.9	34	62.0	28
4	160	230	50	35	35	24.5

TABLA VI

Reacciones de fusión alcalina a 300°C (C)

tiempo (horas)	NaOH (ml)	sulfonato de sodio (g)	naftol crudo (g)	rendimiento (%)
2	400	230	62.5	44.5
2	400	230	55.55	39.36
3	400	230	83	58.8
3	400	230	79	55.9
3	400	230	78.4	55.55
3	400	230	74.5	52.8
4	400	230	100	79.6
4	400	230	108	76.53
4	400	230	118	83.36
4	400	230	106.3	75.3
6	400	230	112	79.3
6	400	230	102	72.28
5	300	230	115	81.49
6	300	230	119	84.36
6	300	230	121.5	86.1
6	300	230	113	80.7
4	300	230	93	65.9
4	200	230	84	58.9

La pureza del crudo es de un 90-95% por lo que se consideraron los rendimientos en función del peso del naftol crudo como real.

TABLA VII

Reacciones de fusión alcalina a 300°C (100-150 psi)

tiempo (horas)	NaOH (ml)	Sulfonato de sodio (g)	naftol crudo (g)	%crudo	% real
4	500	250	75	54.4	62.5
4	300	250	77	55.9	64.15
4	300	230	70	50.8	58.3
6	300	230	81	58.8	67.5
6	300	250	86	62.5	71.6
6	300	230	87	63.3	72.5

TERCERA FASE: Obtención de carbaril.- Obtención de carbaril vía metil isocianato: En un matraz de 200 ml se ponen 5 g de naftol puro (sublimado) en 50 ml de disolvente, se agrega el catalizador deseado, se mantiene bajo agitación la mezcla. Se le adicionan 2 ml de metil isocianato en 10 ml del disolvente elegido por medio de un embudo de adición, aproximadamente en 10 minutos; se puede calentar pero la temperatura no debe de exceder de 35°C para evitar pérdidas de metil isocianato. A los 30 minutos aparece precipitado cristalino en mayor o menor cantidad dependiendo del disolvente usado, se evaporan 10 ml de disolvente para eliminar el exceso de metil isocianato o el que no haya reaccionado, se enfría y se filtra el precipitado cristalino exento de impurezas. Al filtrado se le agregan aproximadamente 40 ml de hexano y se deja que precipite el resto del carbaril. Se hicieron reacciones con 5, 50 y 100 g de naftol y como catalizadores se usaron $SbCl_3$, $AlCl_3$ y trietilamina. Los resultados se muestran en las tablas VIII y IX al final de la última podemos ver las solubilidades del naftol y del

carbamato, revisandolas se eligen disolventes en los cuales la solubilidad del naftol sea grande y la del carbamato pequeña para recuperar el máximo de producto de las aguas madres. Las solubilidades se calcularon disolviendo en 100 ml de disolvente un exceso de naftol y de carbaril separadamente, el soluto no disuelto se filtra y el filtrado se le lleva a evaporación total del disolvente, se pesa la cantidad de naftol ó, de carbaril que se disolvió.

TABLA VIII

Reacciones de obtención de carbaril (5 g de naftaleno)

Tiempo (horas)	temperatura (°C)	metilisocianato y solvente (ML)	catalizador	P/crudo (g)	Rendimiento %
6	ambiente	2 en benceno	---	4	50
18	ambiente	2 en benceno	---	5.2	68
2:30	50	2 en benceno	---	4.7	60
4	50	2 en benceno	---	3.2	40
2:20	25	2 en benceno	---	5.2	70
3	25	2 en benceno	---	4.9	65
2	50	2.2 en benceno	et_3N	5.7	75
2	50	2.2 en benceno	et_3N	5.9	75
2	50	2.2 en benceno	et_3N	5.0	65
2	50	2 en benceno	$AlCl_3$	5.3	70
2	50	2 en benceno	$AlCl_3$	5.0	67
2	50	2 en benceno	$AlCl_3$	5.5	74
2	50	3 en benceno	$SbCl_3$	5.2	65
2	50	3 en benceno	$SbCl_3$	5.5	70

Los rendimientos son en base a la primera recrystalización sin condierar los residuos de carbaril en aguas madres.

Tabla de Solubilidades de Reactivo y Producto

Solvente	Naftol (g)	Carbaril (g)
benceno	14.66	2.5
tolueno	12.52	1.23
$C Cl_4$	5.82	0.38
CH_2Cl_2	24.1	16.0
$CHCl_3$	16.5	21.0

Explicación a la Tabla IX
Reacciones de Obtención de Carbaril

- A= Disolvente (ml)
- B= naftol (g)
- C= tiempo (horas)
- D= trietilamina (ml)
- E= temperatura (°C)
- F= peso del crudo (g)
- G= peso de carbaril 1° recristalización (g)
- H= peso de carbaril 2° recristalización (g)
- I= peso de carbaril residual en aguas madres (evaporación total, g)
- J= rendimiento en el crudo (%)
- K= rendimiento en producto cristalizado (%)
- L= peso de la 1° recristalización corregido (g)
- M= peso de la 2° recristalización corregido (g)
- N= residuos en aguas madres corregidos (g)
- P= rendimiento real (%)
- O= peso del producto real (g)

La Tabla IX se encuentra en la página 35.

TABLA IX

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
benceno-30	5	3	$\frac{1}{2}$	50	6.9	5.22	1.24	.22	98	95.5	5.19	1.19	.116	6.5	93.27
tolueno-30	5	3	$\frac{1}{2}$	50	6.68	4.94	1.21	.18	95	91	4.92	1.15	.184	6.26	89.75
benceno-30	5	$3\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	50	6.9	5.28	1.59	.146	98	100	5.26	1.51	.131	6.40	98.46
tolueno-30	5	3	1	50	7.06	5.65	1.22	.10	100	99.8	5.62	1.18	.097	6.90	98.89
C Cl ₄ -30	5	3	$\frac{1}{2}$	50	6.78	5.21	1.34	.27	97	98.4	5.18	1.39	.25	6.82	97.77
C Cl ₄ -25	5	3	$\frac{1}{2}$	50	7.25	4.2	1.77	.42	103	98.7	4.67	1.76	.392	6.82	97.77
C Cl ₄ -50	5	3	$\frac{1}{2}$	50	7.1	3.9	2.16	.49	101	93.8	3.84	2.14	.441	6.43	92.14
C Cl ₄ -75	5	3	$\frac{1}{2}$	50	6.42	3.5	1.9	1.4	91	97.1	3.82	1.84	.96	6.29	90.14
tolueno-30	5	3	$\frac{1}{2}$	50	6.21	4.48	1.72	.21	88	91.5	4.46	1.58	.194	6.23	89.33
CH ₂ Cl ₂ -120	50	$\frac{1}{2}$	2	36		67.15	1.45			98.31					
CH ₂ Cl ₂ -120	50	$\frac{1}{2}$	2	32		67.4	2.0			99.4					
CHCl ₃ -250	100	.75	2	22		85.0	52.7			98.65					
CHCl ₃ -250	100	$\frac{1}{2}$	2	25		122.7	11.62			96.22					
CH ₂ Cl ₂ -250	100	$\frac{1}{2}$	2	25		102.9	28.67			94.23					
CHCl ₃ -120	50	$\frac{1}{2}$	2	25		54	13.61			96.8					
CH ₂ Cl ₂ -120	50	$\frac{1}{2}$	2	25		56.8	11.77			98.24					
CH ₂ Cl ₂ -120	500	$\frac{1}{2}$	2	24		52.5	12.13			92.6					
CH ₂ Cl ₂ -120	500	$\frac{1}{2}$	2	25		56.8	8.07			92.94					

θ el naftol utilizado en estas reacciones es impuro (90-95%) a diferencia de los demás que son más puros. se purificaron por sublimación (98.0%)

MÉTODOS ANALÍTICOS

Se hacen las siguientes determinaciones:

(A) Por ciento de cloruros en la sal del ácido naftalensulfónico que coprecipitan y alteran el rendimiento.

(B) Porcentaje relativo de los isómeros α y β del ácido naftalensulfónico obtenido en la sulfonación.

(C) Cantidad de ácido naftalensulfónico no precipitado y que permanece en las aguas madres.

La determinación de cloruros se hace utilizando el método de Mohr usando como titulante nitrato de plata. La técnica es la siguiente: se prepara una solución 0.01N de AgNO_3 como titulante; y una solución de K_2CrO_4 al 5% como indicador y una solución de NaOH al 5% para ajustar a un PH básico. Se toman muestras de 0.1 a 0.05 del producto crudo ya seco, se lleva a un aforo de 100 ml con agua destilada, se toma alícuota de 20 ml y se le agregan 2-3 gotas de indicador y 1-2 ml de solución de NaOH , y se titula lentamente con la solución de AgNO_3 . El cambio de coloración del indicador se comprueba con un patrón ya que dadas las concentraciones tan bajas de cloruros no se detecta tan fácil el cambio de un amarillo a un amarillo ligeramente café. Los gramos de NaCl vienen dados por la ecuación:

$$\text{g}_{\text{NaCl}} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot \text{Meq}_{\text{NaCl}} \cdot \text{Aforo}}{\text{alícuota}}$$

Se repiten tres veces cada una de las titulaciones para cada muestra. La cantidad de cloruros determinada varía de un 3 a 1.5% con un promedio del 1.8% de NaCl.

Para las determinaciones de los isómeros α y β se usa en un aparato de infrarrojo de rejilla Perkin Elmer 337.

Para las determinaciones de los porcentajes relativos de los isómeros presentes en la monosulfonación del naftaleno se escogen las bandas que aparecen a 615 cm^{-1} para el isómero α y en 688 cm^{-1} para el isómero β , se prepara una gráfica patrón variando las concentraciones de los isómeros α y β . Como línea base, para medir la intensidad de los picos se analizan dos:

la primera pasa por los mínimos de los picos 710 y 538 cm^{-1} dando una línea recta por mínimos cuadrados, cuya ecuación es:

$$Y = -80.565X + 158.797 \quad r^2 = 0.9394$$

y la segunda que pasa por los mínimos de los picos en 710 y 585 cm^{-1} cuya ecuación es:

$$Y = -80.344X + 160.337 \quad r^2 = 0.85852$$

donde Y = ordenada al origen, variable dependiente

X = ordenada, variable independiente

r = desviación estandar

Se usa la primera línea para los cálculos de pureza al ser la más confiable y se tienen resultados de 94.5% mínima al variar la temperatura de 40 a 50°C y tiempos de reacción de 2 a 4 horas.

Utilizando el espectrofotómetro en la región del ultravioleta se mide la absorbancia de las aguas madres. Se toma 1 ml de

las aguas filtradas del precipitado de la sal del ácido naftalensulfónico y se afora a 100 ml, se lee en el espectrofotómetro la absorbancia a una λ de 275 nm y se calcula la concentración por medio de la relación:

$$C = \frac{A}{\epsilon}$$

donde C= concentración de ácido naftalensulfónico en g/lto.

A= absorbancia de la muestra medida a una λ de 275 nm.
(expresada en g/lto.) su valor es= 23.4569.

DISCUSION

La serie de reacciones de sulfonación mostradas en la Tabla I se llevaron a cabo con naftaleno R.A. y las de las tablas II y III con naftaleno técnico (bolitas de naftalina). No hay diferencia notable entre uno y otro, tan solo las diferentes coloraciones del medio de reacción debida al diferente grado de impurezas.

Para las sulfonaciones a escala de 36 g la solidificación no es tan común como para cantidades mayores, solo si la cantidad de H_2SO_4 se disminuye, se hace más frecuente la solidificación. Para la escala de 360 g la solidificación espontánea ocurre tanto al principio como al terminar la adición del naftaleno, se puede retardar un poco si la adición es lenta pero no se puede eliminar. Esta cristalización se debe a que se sobresatura la mezcla de -- reacción con el ácido naftalensulfónico que se va formando.

Existe un equilibrio metaestable, si se llega a romper, la mezcla de reacción puede cristalizar en cualquier momento.

No es posible separar todo el naftaleno residual por medio de la filtración; aún queda un poco de naftaleno, el cual pasa por el poro del filtro para pasar al filtrado.

Es deseable eliminar la mayor cantidad de H_2SO_4 con lavados de solución saturada de NaCl, cuando se filtra el naftalensulfonato de sodio, de lo contrario éste ácido presente puede oxidar la materia orgánica cuando se evapora el agua en que se encuentra diluido, lo que puede destruir completamente al producto cuando se seca en la estufa.

La causa de los rendimientos altos, aún después de considerar el naftaleno sin reaccionar, y la cantidad de NaCl que coprecipitó con el producto; puede ser la formación del producto de disulfonación (1,5 y/o 1,6 disulfonados), pero los porcentajes que se reportan en la literatura (1) no son mayores del 5% bajo las condiciones a las cuales estamos trabajando; probablemente si el tiempo de reacción se aumenta también aumenta la cantidad de producto disulfonado.

No se comprobó la cantidad de productos disulfonados que contienen las muestras a escala de 36 g. Para la escala de 360 y 1440 g no se presentaron estas diferencias tan altas en los rendimientos.

Al revisar la Tabla I se nota que para 50°C y 4 horas de reacción tenemos los rendimientos más altos.

Para la parte (A) de la fusión alcalina los bajos rendimientos se pueden explicar por la dificultad para controlar la temperatura, la materia orgánica se piroliza al aumentar la temperatura y esto se ve claramente al momento de disolver el producto crudo de reacción en agua: en la superficie queda flotando una mancha de aceite y el naftol así obtenido es bastante impuro (es probable que arrastre productos de oxidación).

Se transforma buena parte del sulfonato de sodio a naftaleno, pues la reacción de sulfonación es reversible en presencia de vapor de agua y medio ácido. Para evitar esta posibilidad de disminuir el rendimiento se mezcla la sosa diluida con el naftalensulfónico para neutralizar el ácido que pueda contener; al ca

lentar esta mezcla en el reactor se producen burbujas o una efervecencia la cual ya Tyrer⁴ la informa y propone agregar agentes antiespumantes como sulfitos o sulfatos para disminuir la formación de espuma.

Después de la eliminación del agua se forma una masa granulosa la cual funde poco a poco al alcanzar la temperatura de 300°C.

La formación de vapores blancos disminuye pero el grado de pirolisis o de oxidación continúan.

Al usar el autoclave bajo 300°C y 700 psi los rendimientos reales aumentaron considerablemente. El producto obtenido es de una pureza del 98-9%, la cantidad de materia pirolizada/oxidada es nula o muy pequeña. Pero aún así se sigue obteniendo naftaleno que es arrastrado en la filtración, para separar el naftaleno y el ácido naftalensulfónico y que no fue retenido por el filtro.

Si al alcanzar la temperatura de 300°C se disminuye la presión hasta 100 psi, los productos obtenidos son oscuros y al disolverlos se forma nuevamente la mancha de aceite en la superficie, indicación de que se pirolizó materia orgánica; si se logra separar esta mancha de aceite y después se precipita el naftol con H_2SO_4 al 50%, el naftol obtenido es bastante puro. Esto indica que sí hay materia de oxidación al utilizar el reactor abierto. Cotton³ usa un reactor cerrado aunque no menciona la causa por la cual lo usa.

El curso de las reacciones de metil isocianato con naftol se siguieron por medio de cromatografía en placa fina.

A temperatura ambiente y sin catalizador, la reacción es -- lenta pero con un ligero calentamiento (25-30°C) aumenta la velocidad de la reacción, si usamos temperaturas superiores, el rendimiento disminuye porque hay pérdida de metil isocianato (pob. 39°C).

El efecto catalítico de los catalizadores es prácticamente el mismo. Dado que es mas fácil eliminar la trietil amina que el $AlCl_3$ y $SbCl_3$, aunque como lo muestra la figura (5) la trietil amina es una de las bases con mayor efecto catalítico, en esta reacción parece no haber diferencia,

En las primeras reacciones el carbaril se recrystalizó pero no se consideraron los residuos en las aguas madres. Las reacciones siguientes se llevaron a cabo hasta sequedad para ver el peso del producto crudo y posteriormente hacer recrystalizaciones para tener la mínima pérdida de producto y rendimientos mas reales.

Para cantidades mayores de reactivos, los errores del experimentado disminuyen; esto se ve claramente en la uniformidad de los datos a una escala mayor, para la obtención del carbaril el rendimiento de la reacción es de un 97%.

CONCLUSIONES

1.- Para la sulfonación se encontraron las condiciones óptimas de un intervalo amplio de temperaturas y tiempos de reacción que se reportan en la literatura. Estas condiciones son:

Para 36 g de naftaleno 33 ml de H_2SO_4 al 98%
 temperatura de 50°C
 tiempo reacción 4 horas.

para mayor capacidad de naftaleno hay que aumentar la cantidad de ácido e inducir la cristalización del medio de reacción para no tener problemas con la agitación.

2.- Para la fusión alcalina se encontraron las condiciones óptimas dentro de los intervalos que informa Cotton; se encontró que si no se usa el reactor cerrado hay oxidación de la materia orgánica. Las condiciones para la fusión alcalina con una mol de reactivo:

temperatura 300°C
tiempo de reacción 6 horas
presión 700 psi
sosa al 40% 160 g

3.- Para la obtención de carbaril se encontraron las condiciones para obtener rendimientos óptimos los cuales son:

naftol 50 g
metil isocianato 20 ml
tiempo de reacción 30 minutos
catalizador et_3N 2 ml

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Thorp's Dictionary of Applied Chemistry
Vol. VIII, 4^oEd, Longman 1947, pags. 263-370
- 2.- Brownstein H. M., U.S. Petrochemicals, the
petroleum publishing company 1972 pags. 211-220.
- 3.- Cotton W. J., U.S. 1962157 jun 12 1934
U.S. 1949245 feb 27 1934
- 4.- Tyrer Daniel., U.S. 2407044 sep 3 1946
U.S. 2452404 oct 26 1948
- 5.- Slocombe R.J. et al., J. Chem. Am. Soc. 72, 1888 (1950).
- 6.- Stanley R. Sandler, Wolf Karo., Orgánica Funcional
Group Preparations Vol. II
1971 Academic Press pags. 223-244
- 7.- Matzner M, Kurkcy R.P. and Cotter R, J.
Chem. Rev. 64, 45 (1964).
- 8.- Lipovich I.M. Chem. Abs. 48, 12715h (1954)
Chem. Abs. 48, 3940f (1954)
- 9.- Lambrech J. A. (to Union Carbide Co.)
Chem. Abs. 54, 2293c (1960)
U.S. 2903478
- 10.- Información directa Unión Carbide
México 1980
- 11.- Saunders J. H. and Slocombe R. J.
Chem. Rev. 43, 203, (1948)
- 12.- Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química
Unión Tipográfica Ed. Hispano-Americana 1962, México.
Vol. XI, pág. 73-97, (12) = pág. 93