

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OPTIMIZACION DE LA OBTENCION DEL ACIDO

2,4- DINITROBENZOICO



RUFINO LOZANO SANTA CRUZ

QUIMICO

1 9 7 7



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.

Tesis 1977
M-258 244
SCHA _____
SOC _____



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: PROF. HELIO FLORES RAMIREZ
VOCAL: PROF. GUILLERMO JAMES MOLINA
SECRETARIO: PROF. ADRIAN J. MANRIQUEZ GONZALEZ
1er. SUPLENTE: PROF. VICTOR M. CORONADO BRAVO
2o. SUPLENTE: PROFA. YOLANDA CABALLERO DE BARRIOS

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE QUIMICA EXPERIMENTAL APLICADA

FACULTAD DE QUIMICA

U N A M

SUSTENTANTE: RUFINO LOZANO SANTA CRUZ

ASESOR DEL TEMA: PROF. ADRIAN J. MANRIQUEZ G.

A MIS PADRES.

A MIS HERMANOS.

A MI ESPOSA.

C O N T E N I D O .

CAPITULO I	PAG.
INTRODUCCION.- - - - -	6
CAPITULO II	
ANTECEDENTES.- - - - -	11
CAPITULO III	
TRABAJO EXPERIMENTAL. - - - - -	23
REACCION FOTOQUIMICA.- - - - -	46
CAPITULO IV	
CONCLUSIONES.- - - - -	56
BIBLIOGRAFIA.- - - - -	58

C A P I T U L O I

I N T R O D U C C I O N

El hecho de que se eligiera la optimización de la síntesis del ácido 2,4-dinitrobenzoico para -- presentarlo como trabajo de tesis, obedeció a --- tres puntos principales, los cuales son:

- 1.1- El ácido 2,4-dinitrobenzoico tiene uso impor^{1,2} tante en la identificación de aminas. Como - es sabido en la identificación sistemática - de compuestos orgánicos ocupa un lugar pre-- ponderante la preparación de derivados; en - el caso particular de las aminas, el ácido - 2,4-dinitrobenzoico es un buen reactivo para la preparación de 2,4-dinitrobenzoatos de to do tipo de aminas.

- 1.2- Al buscar el ácido para el uso antes mencio-- nado, se encontró que es un reactivo de im-- portación, de tal manera que se interesó en-- revisar los métodos de obtención para sinte-- tizarlo, por lo cual este trabajo puede ser-- vir de guía para producirlo en el país.

- 1.3- El interés científico por mejorar el rendi-- miento de alguna o algunas de las reacciones,

por medio de condiciones que permitan reducir al máximo el efecto deactivante de los grupos nitro presentes en los sustratos utilizados, ya que este tipo de síntesis se lleva a cabo con derivados del benceno mono y dinitrados.

Para tales efectos se consideró conveniente presentar en primer lugar los antecedentes teóricos y prácticos del tema referido, después tratar los trabajos experimentales con sus correspondientes resultados y modificaciones. Se desarrolló en forma especial la reacción fotoquímica debido a que no se encontró ningún trabajo reportado para la obtención del ácido 2,4-dinitrobenzoico utilizando esta técnica. Por último se darán las conclusiones que se obtuvieron como resultado del trabajo experimental realizado.

Modestamente se pretende que la presente tesis sea una aportación al desarrollo de la Ciencia Química y que sirva de consulta para posteriores investigaciones.

3,4

ACIDO 2,4-DINITROBENZOICO

PUNTO DE FUSION	179 - 180° C
EQUIVALENTE DE NEUTRALIZACION	212.2
SOLUBILIDAD	SOLUBLE: ETER, CLOROFORMO, DMSO LIGERAMENTE SOLUBLE: ETANOL, AGUA CALIENTE, BENCENO CALIENTE. DIFICILMENTE SOLUBLE: AGUA FRIA.
CONSTANTE DE IONIZACION k	3.5×10^{-2}
FORMA DE CRISTALES	AGUJAS LARGAS O TABLILLAS ROMBICAS
COLOR	AMARILLO PALIDO

COSTO DE LA MATERIA PRIMA UTILIZADA. (1977).

NOMBRE	PRECIO POR Kg
ACIDO SULFURICO R.A.	\$ 25.00
PERMANGANATO DE POTASIO	\$ 85.00
2,4-DINITROTOLUENO	\$ 1008.00
DICROMATO DE SODIO	\$ 50.00
HIDROXIDO DE SODIO	\$ 39.00
CARBON ACTIVADO	\$ 78.00
ACIDO CLORHIDRICO	\$ 30.00
ACIDO NITRICO	\$ 44.00
CARBONATO DE SODIO	\$ 42.00
ACIDO 4-NITROBENZOICO	\$ 3810.00
ACETATO DE PLOMO	\$ 55.00
CARBONATO DE BARIO	\$ 62.00

C A P I T U L O I I

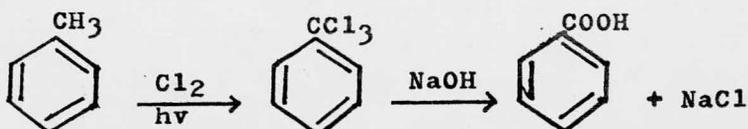
A N T E C E D E N T E S .

En la Química Orgánica^{5,6} se asocia la oxidación con la separación de hidrógeno y con la formación de un nuevo enlace, bien entre dos átomos ya presentes, bien entre un átomo inicial y un oxígeno. Otra manera de enfocar las oxidaciones se basa en pérdidas de electrones. Por ejemplo, la oxidación conduce al aumento del número de oxidación.

La oxidación de un grupo metilo en un núcleo aromático para transformarlo en un grupo carboxilo, es una operación de gran importancia en síntesis e incluso en análisis.

No solo los grupos metilo, sino cualquier cadena lateral alifática en un núcleo aromático, es degradada y oxidada por los oxidantes enérgicos, quedando un único átomo de carbono unido al núcleo en forma de carboxilo. Desde el punto de vista -- analítico, esto tiene gran importancia en el estudio de productos de composición desconocida, ya que identificando después los ácidos resultantes se puede determinar el número y posición de las cadenas incertadas en el anillo aromático.

Tales oxidaciones pueden hacerse con permanganato de potasio, trióxido de cromo o sus sales, o -- con ácido nítrico. Un método indirecto, cuando se trata de oxidar un grupo metilo (no sirve para cadenas alifáticas mayores), es la tricloración, en condiciones que favorezcan la entrada del cloro en la cadena lateral y no en el núcleo; el derivado triclorado obtenido se hidroliza con agua hirviendo o con álcalis, transformándose en el ácido correspondiente, tal es el caso de la obtención del ácido benzoico a partir del tolueno.

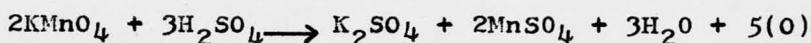


Semejante método permite obtener ácidos sustituidos en posiciones orto o para con relación al carboxilo, ya que por ser éste un sustituyente de segunda clase, a partir de los ácidos preformados solo se pueden obtener derivados meta.

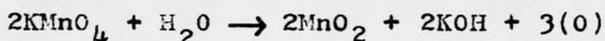
En cambio, como el metilo es sustituyente de -- primera clase, pueden introducirse nuevos grupos en orto o en para y después oxidar, mediante la -- reacción general antes mencionada.

La presencia de sustituyentes electronegativos dificulta la oxidación; tal es el caso de los nitrotoluenos. La dificultad aumenta con el número de grupos nitro; por eso el dinitrotolueno se oxida en menor rendimiento que el p-nitrotolueno. La misma dificultad se encuentra no solo en presencia de grupos nitro, sino también de halógenos y de grupos sulfónicos. En estos casos hay que recurrir a condiciones más enérgicas de oxidación.

Desde el punto de vista de poder oxidante cuantitativo, la máxima proporción de oxígeno disponible se tiene utilizando el permanganato de potasio en medio ácido, según la ecuación:



resulta 25.6% de oxígeno disponible, sin embargo, en la práctica el permanganato en medio alcalino o neutro es usado preferentemente para este tipo de oxidaciones, aunque según la ecuación:



no queda disponible más que un 15.2% de oxígeno. Cuando se oxida en medio neutro, según la ecuación:

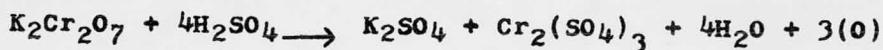
ción indicada, se produce hidróxido de potasio, -- que alcaliniza el medio. Esto no es un inconveniente en la mayoría de los casos en que el producto - resultante es un ácido, pues este último va siendo neutralizado por el hidróxido. De cualquier manera la reacción siempre queda alcalina, pues de las -- dos moléculas de hidróxido de potasio liberadas, - es suficiente una para neutralizar el ácido producido; por ello en ciertos casos en que puede representar un inconveniente la reacción alcalina del - medio, se puede amortiguar esta reacción mediante la adición del sulfato de magnesio o de aluminio, - ya que los hidróxidos correspondientes, liberados por el hidróxido de potasio, además de ser insolubles, no dan reacción alcalina al medio.

Desde el punto de vista de solubilidad, el permanganato de potasio es poco soluble en agua: lo - que representa otro inconveniente para su empleo - en grandes cantidades, pues los volúmenes de líquido que hay que manejar resultan excesivamente grandes.

En cambio para otro tipo de oxidaciones, el per

manganato de potasio tiene la ventaja de ser soluble en acetona y en amoniaco líquido, lo que hace sea insustituible cuando se usan tales medios como disolventes.

En cuanto a las disponibilidad de oxígeno, los cromatos son equivalentes al permanganato en medio alcalino, según la ecuación:



resulta un 16.3% de oxígeno disponible para el de potasio y un 16.1% para el de sodio. Aunque este último contiene dos moléculas de agua de cristalización, como el peso atómico del sodio es menor, los pesos moleculares de ambos dicromatos resultan aproximadamente iguales y por tanto, sus disponibilidades de oxígeno.

En cambio una diferencia notable entre ambos dicromatos es la que proporciona su solubilidad en agua. Por regla general, las sales de sodio son mas solubles que las de potasio, y mientras estas últimas cristalizan casi siempre anhidras, las primeras tienen tendencia a cristalizar con

moléculas de agua.

Se procedió a efectuar la revisión bibliográfica para obtener el total de conocimientos acumulados sobre el ácido 2,4-dinitrobenzoico. Como resultado de esta investigación se obtuvieron los siguientes trabajos, los cuales se presentan en orden cronológico y condensados:

2.1- OXIDACION DEL 2,4-DINITROTOLUENO CON PERMANGANATO DE POTASIO EN MEDIO NEUTRO.⁷

El 2,4-dinitrotolueno se coloca a hervir con agua en un matraz, y se agrega lentamente el permanganato de potasio, con agitación frecuente durante un tiempo suficiente para que el color verde de la solución desaparezca; ésta se filtra y los líquidos reunidos deben ser de color amarillo rojizo, los cuales se decoloran con carbón activado y se filtran, el filtrado se acidula con ácido clorhídrico concentrado y se deja cristalizar por enfriamiento. El rendimiento debe ser de 18-30 %.

2.2- OXIDACION DEL 2,4-DINITROTOLUENO CON PERMAN-
GANATO DE POTASIO EN MEDIO ACIDO.⁸

Se disuelve el 2,4-dinitrotolueno en ácido sulfúrico diluido al 50%, a una temperatura que no sobrepase los 50°C, despues se -- agrega lentamente el permanganato de potasio a una temperatura de 60°C. Al terminar la -- adición se lleva la temperatura hasta 75°C y se mantiene allí durante dos horas.

El producto se recupera agregando una solución de carbonato de sodio a la mezcla de reacción hasta pH alcalino, filtrando para -- eliminar el 2,4-dinitrotolueno sin reaccio-- nar, después agregar ácido clorhídrico 1:1 -- al filtrado hasta pH de 1 y filtrar para se-- parar el precipitado. Se obtienen agujas, -- placas o prismas al evaporar lentamente el -- agua.

Nota: No reporta rendimiento.

2.3- NITRACION DEL ACIDO ⁹ 4-NITROBENZOICO.

Una mezcla de ácido nítrico fumante y ácido sulfúrico fumante se satura lentamente -- con ácido 4-nitrobenzoico. La temperatura de la solución saturada se eleva lentamente hasta 170°C y se mantiene así durante seis horas. Fría la mezcla se diluye y precipita -- una parte del ácido 4-nitrobenzoico sin reaccionar, el filtrado de la misma se satura -- con hidróxido de sodio, se evapora a sequedad y se extrae el residuo con etanol; esta solución se evapora nuevamente a sequedad, -- el residuo nuevamente se extrae con etanol -- absoluto, se diluye éste con agua y se pone a ebullición con carbonato de sodio; a esta solución se le agrega acetato de plomo y el precipitado se separa. De esta solución se -- obtiene por precipitación en medio ácido, -- una sustancia que solidifica aceitosamente.

El ácido 2,4-dinitrobenzoico recristaliza do de benceno funde a 179-180°C.

Nota: No se reporta rendimiento.

2.4- REACCION ELECTROLITICA.

La electrólisis se hizo con un ánodo de lámina de plomo y un baño de ácido sulfúrico diluido, que se mantuvo a 90-95°C y con agitación. El cátodo, también de plomo se encontraba en una cápsula de barro poroso. El ánodo se llenó con ácido sulfúrico al 30% y -2,4-dinitrotolueno.

El tiempo de reacción fué de tres horas y cuarto y con una intensidad de corriente de 4-5 amperes y 5 volts. El líquido del ánodo se extrajo con éter y éste se agitó con hidróxido de sodio en solución acuosa por medio de un embudo de separación, apartándose la fase acuosa y acidificándola con sulfúrico diluido, para separar el ácido 2,4-dinitrobenzoico. El rendimiento obtenido fué de 25%.

2.5- OXIDACION DEL 2,4-DINITROTOLUENO CON
DICROMATO DE SODIO.¹²

Se prepara en un matraz una suspensión de 2,4-dinitrotolueno en agua por medio de un agitador mecánico, y a ésta se le agrega el dicromato de sodio en polvo. La mezcla se agita y la temperatura se hace descender hasta 5°C para agregar el ácido sulfúrico concentrado, después la mezcla se calienta a 50°C durante 20 minutos y después a 65°C durante una hora. Al enfriar, la mezcla se filtra y el precipitado se disuelve en una solución de carbonato de sodio, se repite la filtración para eliminar residuos de 2,4-dinitrotolueno y al acidular el filtrado, el ácido 2,4-dinitrobenzoico precipita lentamente al dejar reposar la solución durante una hora.

El rendimiento obtenido es de 55%.

Al estudiar cada una de las técnicas anteriores se observa que son métodos en donde se varía el agente oxidante y las condiciones de reacción.

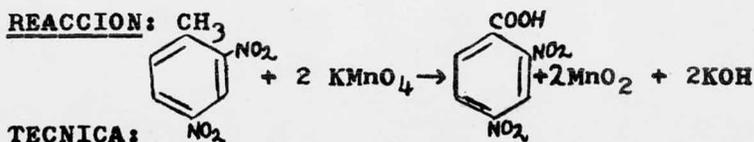
Bajo estos antecedentes, en la parte experimental del presente trabajo se puso especial cuidado en los dos factores antes mencionados para así lograr una optimización en la obtención del ácido 2,4-dinitrobenzoico.

C A P I T U L O I I I

T R A B A J O E X P E R I M E N T A L

Habiendo estudiado las técnicas de preparación del ácido 2,4-dinitrobenzoico, se procedió a experimentarlas en el laboratorio. A continuación se presentan las técnicas empleadas, el resultado experimental obtenido y las modificaciones experimentales con las que se consiguió el mejor rendimiento.

3.1- OXIDACION DEL 2,4-DINITROTOLUENO CON PERMANGANATO DE POTASIO EN MEDIO NEUTRO. ^{5,7,13}



5 g de 2,4-dinitrotolueno se ponen a hervir a reflujo con 100 ml de agua; por la boca -- del refrigerante se añaden 15 g de permanganato de potasio en pequeñas porciones, sin añadir una nueva hasta que haya desaparecido el color violeta del líquido; es conveniente agitar el matraz con frecuencia mientras está hirviendo el líquido, para evitar que el dióxido de manganeso se sedimente en el fondo, con peligro de ruptura del matraz. Cuan-

do se haya añadido todo el permanganato, y la solución no tenga color verde ni violeta, (de 8 a 10 horas de reflujo) se filtra con vacío, todavía caliente.

El precipitado se vuelve al matraz y se hierve por unos minutos con 50 ml más de agua, repitiendo la filtración caliente en vacío. Los líquidos filtrados, reunidos, que son de color amarillo rojizo, se concentran hasta reducirlos a unos 20 ml. Para que la concentración sea rápida, debe hacerse a vacío, en baño maría. El líquido caliente se sacude con un poco de carbón decolorante y se filtra por embudo de agua caliente. El filtrado se acidula, añadiendo cuidadosamente ácido clorhídrico concentrado, hasta reacción azul al congo (pH=3) y se deja cristalizar por enfriamiento. Se filtra con vacío y se lava con poca agua fría.

RESULTADO: 23% de rendimiento.

IDENTIFICACION:

La identificación del producto se hizo por su punto de fusión de 179-180°C, por su equivalente de neutralización de 212.2- y por Espectroscopía de Infrarrojo (fig # 1).

MODIFICACIONES:

En el desarrollo de la técnica anterior se encontraron problemas al agregar el permanganato de potasio en estado sólido, ya que la reacción es muy violenta y provoca la formación de espuma, que después de un tiempo, si no se tiene cuidado al agregar otra porción de permanganato, puede salir por el refrigerante mezcla de reacción, -- con la consiguiente baja de rendimiento.

Previendo esto, se montó otro equipo en el cual el matraz usado tenía dos bocas, -- una para el refrigerante y otra para agregar el permanganato de potasio disuelto en agua, mediante un embudo en adición; esto hizo que la reacción fuera menos violenta y se pudiera controlar mejor su ebullición. Se agregó 50% más de permanganato de pota-

sio y se aumentó el tiempo de reflujó en un 50%; (manteniendo constante la cantidad de 2,4-dinitrotolueno).

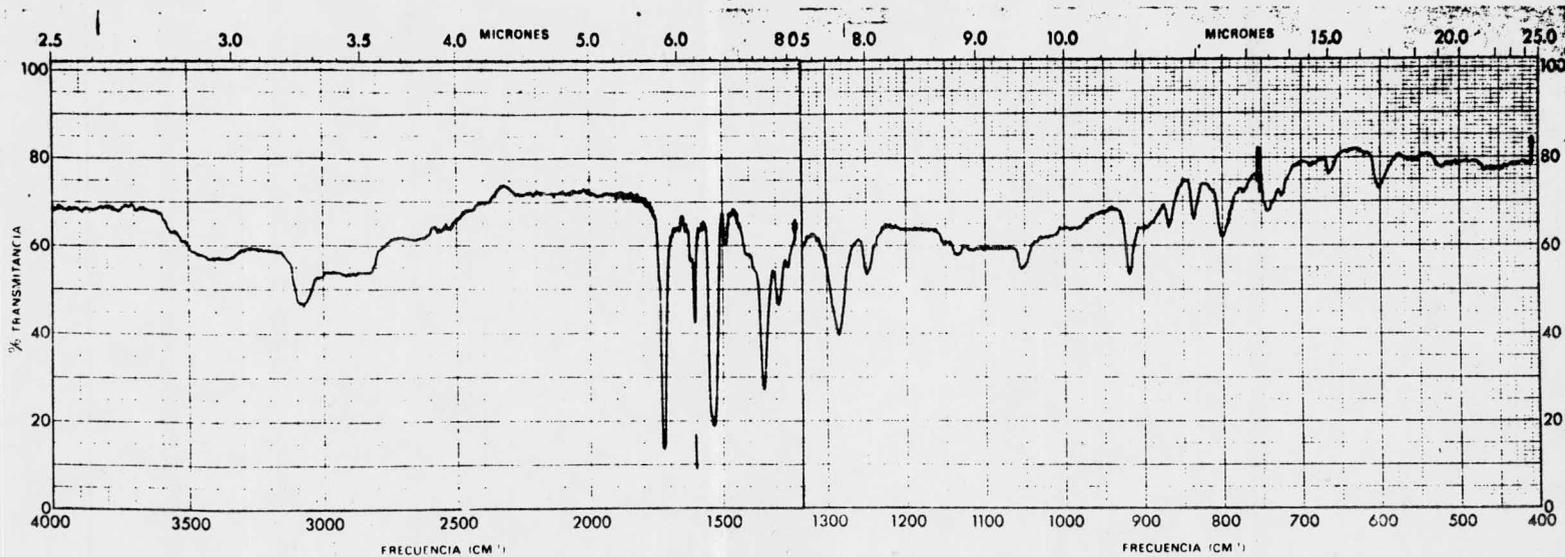
RESULTADO: 25% de rendimiento.

Costo por Kg de producto: \$5586.20 (en base a reactivos usados).

IDENTIFICACION:

La identificación del producto obtenido se hizo con su punto de fusión 179-180°C. - por su equivalente de neutralización de 212 y por Espectroscopía de Infrarrojo, la cual se muestra en la figura # 1. El resultado principal de esta espectroscopia fué verificar la banda de absorción característica de ácidos carboxílicos que aparece en 2500-3000 cm⁻¹ y la presencia del grupo carbonilo en el producto obtenido, la cual está indicada por la banda de absorción que aparece en 1650-1700 cm⁻¹. Tambien se pueden observar - las siguientes bandas:

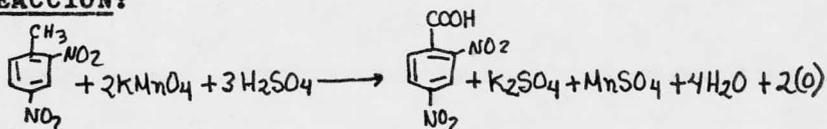
cm	presencia de:
1350 y 1520	Grupos Nitro unidos a Anillos Aromáticos
3000-3090	
1500 y 1600	Anillos Aromáticos



**Fig.#1.-Espectro de Infrarrojo de ácido 2,4-dinitrobenzoico obtenido por
reacción de permanganato de potasio con 2,4-dinitrotolueno.**

3.2- OXIDACION DEL 2,4-DINITROTOLUENO CON PERMANGANATO DE POTASIO EN MEDIO ACIDO.

REACCION:



TECNICA:

Se disuelven 5 g de 2,4-dinitrotolueno en 30 ml de ácido sulfúrico diluido al 50 % a una temperatura de 45-50°C, se agregan lentamente 8 g de permanganato de potasio a una temperatura de 60°C, al terminar la adición, la temperatura se lleva a 75°C y se mantiene ahí por dos horas.

La recuperación del producto se hace agregando carbonato de sodio a la mezcla de reacción hasta pH alcalino, agitando y filtrando para eliminar el 2,4-dinitrotolueno sin reaccionar; después agregar ácido clorhídrico 1:1 al filtrado hasta pH de 1 y filtrar para separar el precipitado. Se obtienen agujas, placas o prismas al evaporar lentamente de agua.

RESULTADO:

35 % de rendimiento.

IDENTIFICACION:

Se identificó el producto como ácido - -
2,4-dinitrobenzoico por su punto de fusión,-
179-180°C, por su equivalente de neutraliza-
ción de 212 y por su Espectro de Infrarrojo.
(fig. # 2).

MODIFICACIONES:

-Se aumentó la cantidad de ácido sulfúrico -
en un 50%.

-Se aumentó la cantidad de permanganato de -
potasio en un 50%.

-Después de la adición del ácido sulfúrico,-
la temperatura se llevó a 75°C y se mantuvo-
así hasta el final de la reacción.

-El tiempo de reacción aumentó en un 50%.

RESULTADO: 45% de rendimiento.

Costo por Kg de producto: \$2996.20 (en base-
a reactivos usados).

IDENTIFICACION:

El producto de la reacción fué identifi-
cado como ácido 2,4-dinitrobenzoico por su
punto de fusión, 179-180°C, por su equiva--
lente de neutralización de 212 y también --
por su Espectro de Infrarrojo. (fig. # 2).

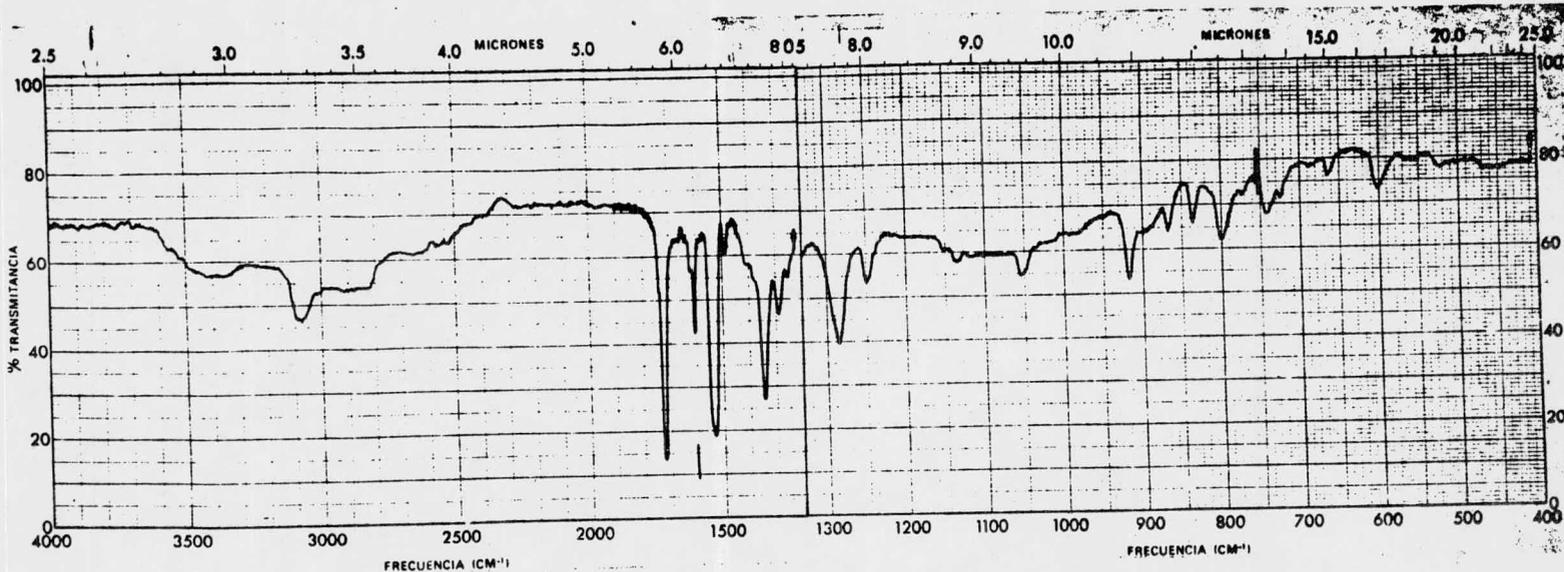
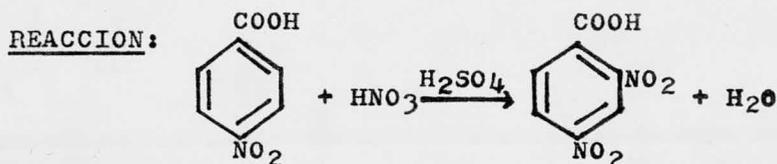


Fig.#2.-Espectro de Infrarrojo del producto obtenido en la reacción de
2,4-dinitrotolueno con permanganato de potasio en medio ácido.

3.3- NITRACION DEL ACIDO 4-NITROBENZOICO.⁹



TECNICA:

Una mezcla de 20 ml de ácido sulfúrico fumante y 20 ml de ácido nítrico fumante fué saturada lentamente con 5 g de ácido 4-nitrobenzoico. La solución saturada se calentó -- primero a baño maría y despues en baño de -- aire durante 6 horas a 170°C.

Después de diluir la mezcla enfriada se -- precipita el ácido 4-nitrobenzoico sin reac -- cionar y el filtrado de la misma se satura -- con hidróxido de sodio, se evapora a seque -- dad y se extrae el residuo con etanol, la so -- lución alcoholica nuevamente se evapora a se -- quedad, y el residuo se extrae con etanol ab -- soluto, se diluye éste con agua y se pone a -- ebullición con carbonato de bario; a esta so -- lución se le agrega acetato de plomo para -- eliminar azufre, el precipitado se separa -- por filtración y de esta solución se obtiene

por precipitación al acidular con ácido ní-
trico, un producto que solidifica aceitosa-
mente.

El ácido seco se recristalizó de benceno
en pequeñas agujas.

RESULTADO: 8% de rendimiento.

IDENTIFICACION:

El producto de la reacción fué identifi-
cado como ácido 2,4-dinitrobenzoico por su
punto de fusión de 179-180°C, por su equiva-
lente de neutralización de 212 y por Espec-
troscopía de Infrarrojo. (fig. # 3).

MODIFICACIONES:

-Se aumentó la cantidad de ácido sulfúrico-
fumante en un 25%.

-El tiempo de reflujo se aumentó en un 50%.

RESULTADO: Se obtuvo el mismo rendimiento, 8%.

Costo por Kg de producto: \$47553.20 (en base
a reactivos usados).

IDENTIFICACION:

El producto fué identificado como ácido-2,4-dinitrobenzoico por su punto de fusión de 179-180°C, por su equivalente de neutralización, 212, y por su Espectro de Infrarrojo. (fig. # 3).

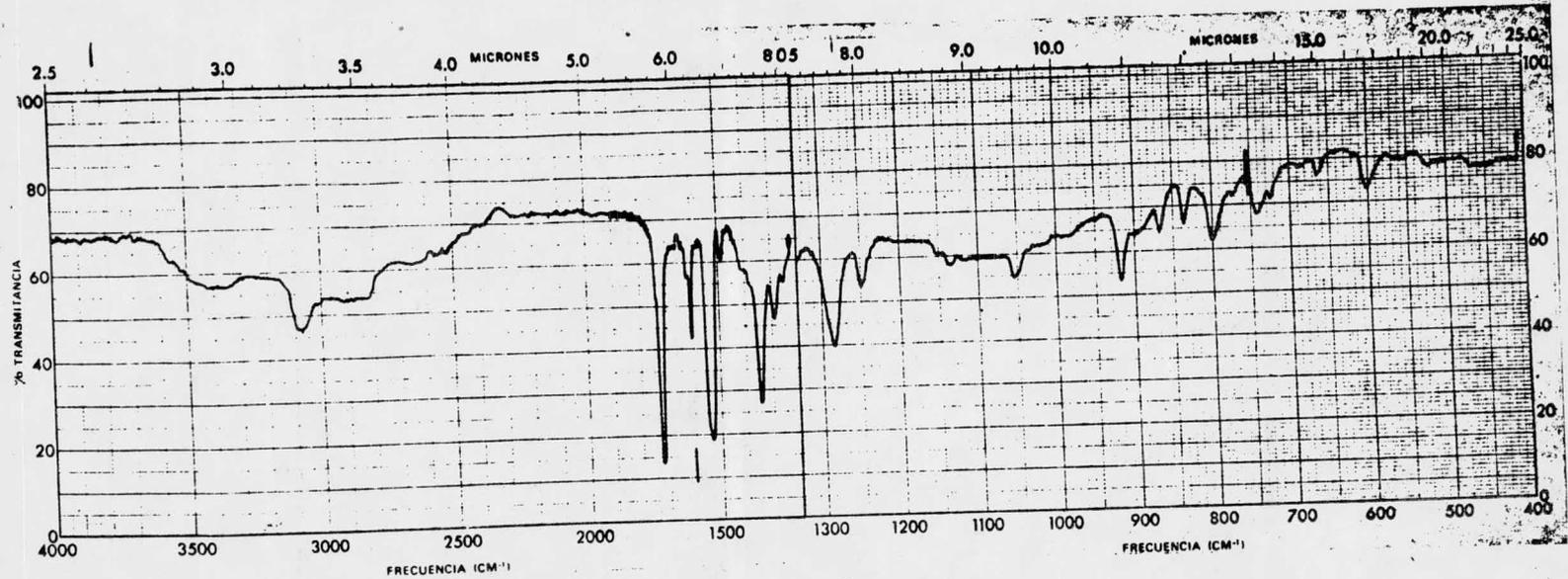
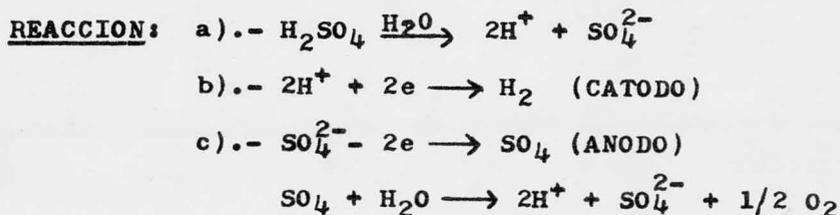


Fig.#3.-Espectro de Infrarrojo de producto obtenido de la nitración
del ácido 4-nitrobenzoico.

3.4-

REACCION ELECTROLITICA.

TECNICA:

Esta reacción se llevó a cabo en una cuba electrolítica, la electrólisis se hizo con un ánodo de lámina de plomo en un baño de agua con ácido sulfúrico en solución, se mantuvo a 90-95°C y con un agitador de hélice rápido. El cátodo, también de plomo, se encontraba en un cilindro de barro poroso. El espacio del ánodo se llenó con 160 ml de ácido sulfúrico al 30% y 5 g de 2,4-dinitrotolueno, el cual, en estado fundido y en su mayor parte no disuelto, era mantenido constantemente en suspensión fina por el agitador.

Después de una electrólisis de 3 1/4 horas con una intensidad de corriente $I=4-5$ Amperes, y una diferencia de potencial aproximadamente de 5 Volts, se extrajo con éter-

el líquido del ánodo después de enfriar y la fase etérea se agitó con una solución de hidróxido de sodio al 5% para separar el producto resultante del 2,4-dinitrotolueno que no reaccionó. Después se acidificó la solución de hidróxido de sodio con ácido sulfúrico diluido al 10%, separándose el ácido 2,4-dinitrobenzoico, el cual se extrajo otra vez con éter, mismo que se destiló.

El residuo de la fase etérea fue un sólido cristalino amarillento, el cual se disolvió en agua caliente y cristalizó al enfriar en agujas largas.

RESULTADO: 24% de rendimiento.

IDENTIFICACION:

El producto de reacción fue identificado por su punto de fusión, 179-180°C, equivalente de neutralización de 212 y por Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (fig. # 4).

MODIFICACIONES:

- Se aumentó el tiempo de reacción en un 50%.
- La concentración de ácido sulfúrico en el anolito se aumentó en 50%.

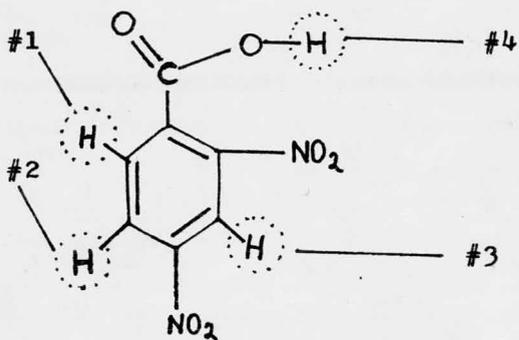
RESULTADO: 30% de rendimiento.

El rendimiento fué determinado en base al ácido 2,4-dinitrobenzoico obtenido y no al 2,4-dinitrotolueno recuperado.

Costo por Kg de producto: \$5718.40 (en base a reactivos usados).

IDENTIFICACION:

El producto de reacción fué identificado como ácido 2,4-dinitrobenzoico por su punto de fusión de 179-180°C, por su equivalente de neutralización de 212 y por Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones. (fig. # 4). El objetivo principal de esta Espectroscopía fué verificar la presencia de la banda de vibración correspondiente al protón del grupo carboxilo. A continuación se presenta la molécula del ácido con sus protones numerados y la posición en que aparecen sus respectivas bandas.



PROTON #	PPM
1	8.09
2	8.55
3	8.68
4	8.80

SOLVENTE UTILIZADO: DIMETIL SULFOXIDO

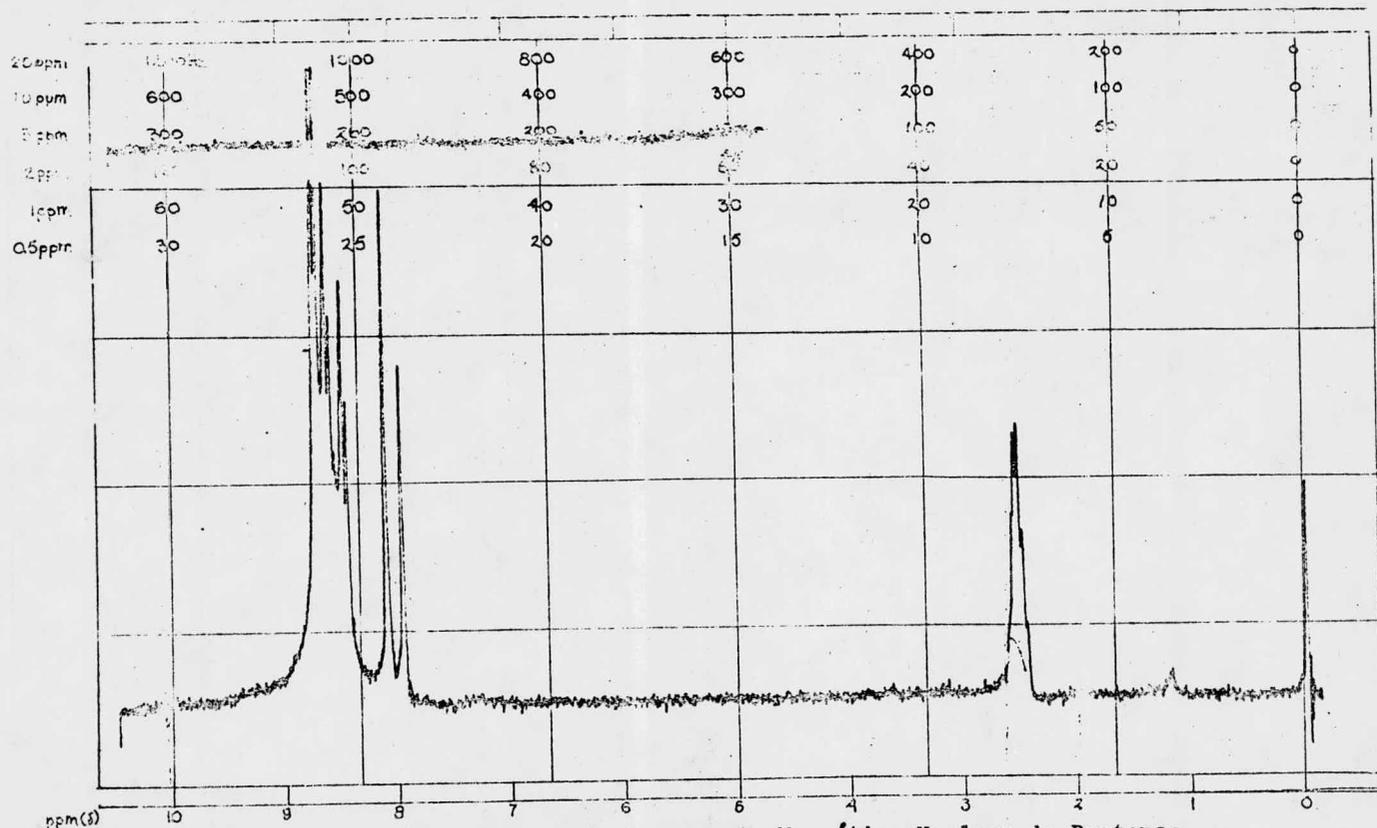
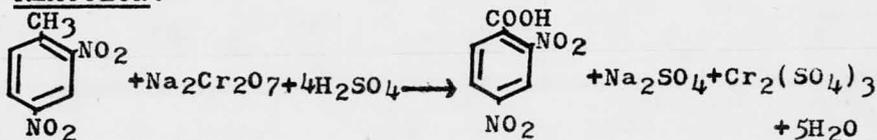


Fig. #4.- Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Protones
del producto obtenido en la reacción electrolítica.

3.5-

OXIDACION DEL 2,4-DINITROTOLUENO

CON DICROMATO DE SODIO.

REACCION:TECNICA:

Una suspensión de 5 g de 2,4-dinitrotolueno en 25 ml de agua, se prepara en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y a esto se le agregan 12.5 g de dicromato de sodio en polvo. El matraz es puesto en baño de hielo y sal, y la mezcla es agitada vigorosamente por medio de un agitador mecánico. Cuando la temperatura haya descendido a unos 5°C, agregar con precaución 45 ml de ácido sulfúrico concentrado (esto requiere de 20 a 25 min.), mientras -- que la temperatura no sobrepase los 35°C. -- Después de que todo el ácido sulfúrico ha sido agregado, la mezcla es agitada y calentada a 50°C. La fuente de calor se puede remover para mantener la temperatura entre -- 50-55°C por enfriamiento en baño de hielo. -- Después de 20 min., la temperatura se aumenta a 65±3°C y se mantiene por una hora.

La solución es enfriada a 20°C y se agregan 75 g de hielo picado. La mezcla se agita por unos minutos, entonces es filtrada al vacío por succión y el sólido es lavado con 10 ml de agua de hielo. El sólido es suspendido en 15 ml de agua en un vaso de 125 ml y es rápidamente disuelto por adición gradual de 15-20 ml de una solución de carbonato de sodio al 10%, la solución es filtrada (el residuo es 2,4-dinitrotolueno), y el filtrado es hecho fuertemente ácido al rojo Congo (pH=4) por adición de ácido clorhídrico 1:1, la mezcla es enfriada en hielo por una hora y después es filtrada, el producto es lavado con 5 ml de agua de hielo y secado al aire.

RESULTADO: 55% de rendimiento.

IDENTIFICACION:

El producto fué identificado como ácido-2,4-dinitrobenzoico por su punto de fusión de 179-180°C, por su equivalente de neutralización, 212, y por su Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Protones.(fig. # 5).

MODIFICACIONES:

Después de haber experimentado la técnica anterior, se llegó a la técnica óptima, la cual tuvo los siguientes cambios:

- Aumento de concentración del agente oxidante en un 25 %.
- Aumento del tiempo de adición en un 100%.
- El pH=2 es el óptimo para la precipitación del ácido 2,4-dinitrobenzoico.

RESULTADO: 75% de rendimiento.

Costo por Kg de producto: \$1949.55 (en base a reactivos usados).

IDENTIFICACION:

El producto de esta reacción fué identificado como ácido 2,4-dinitrobenzoico por su punto de fusión, 179-180°C, por su equivalente de neutralización, 212, también por Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (fig. # 5), y por Espectroscopía de Infrarrojo (fig. # 6), los cuales se compararon con los Espectros reportados en la literatura, confirmándose en esta forma la identidad del producto obtenido.

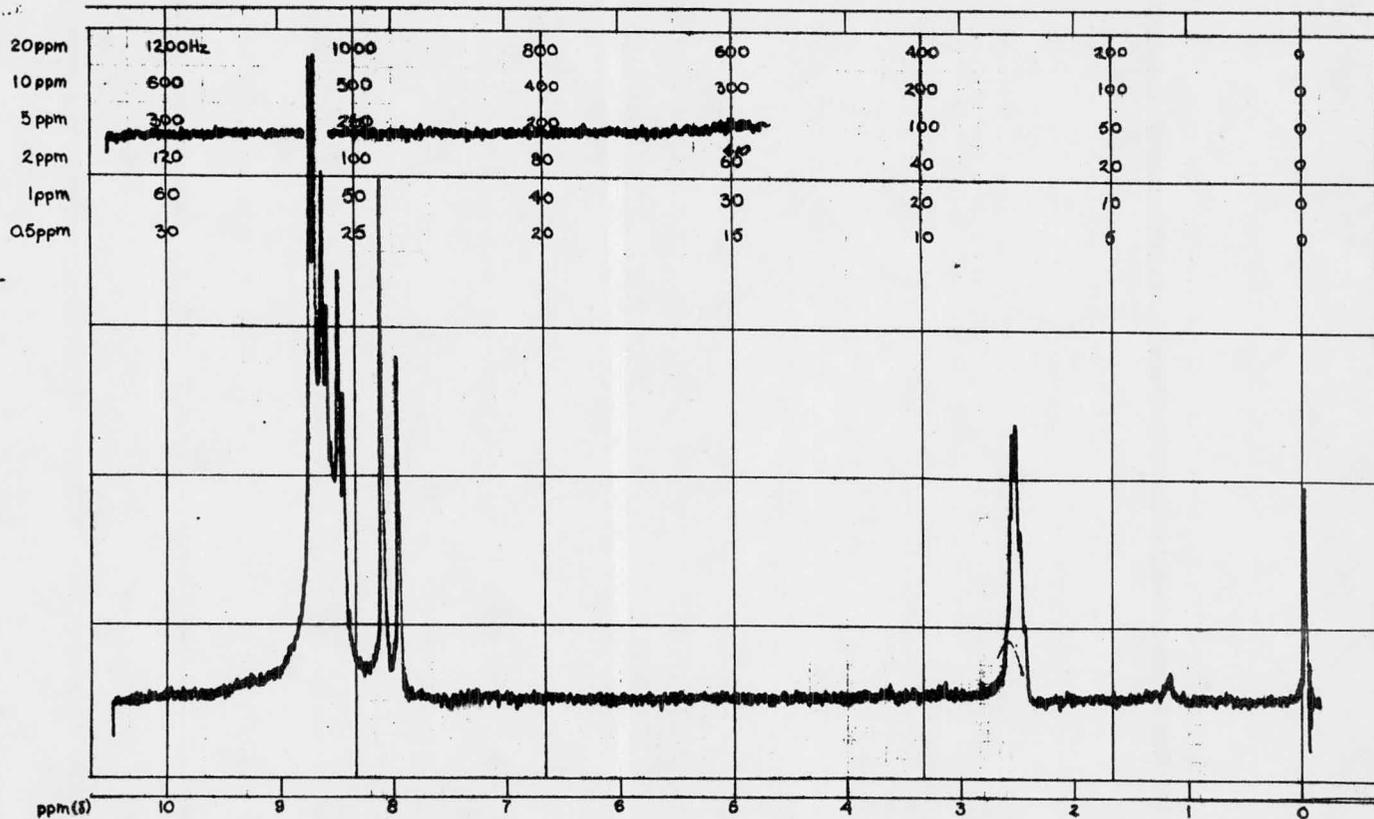
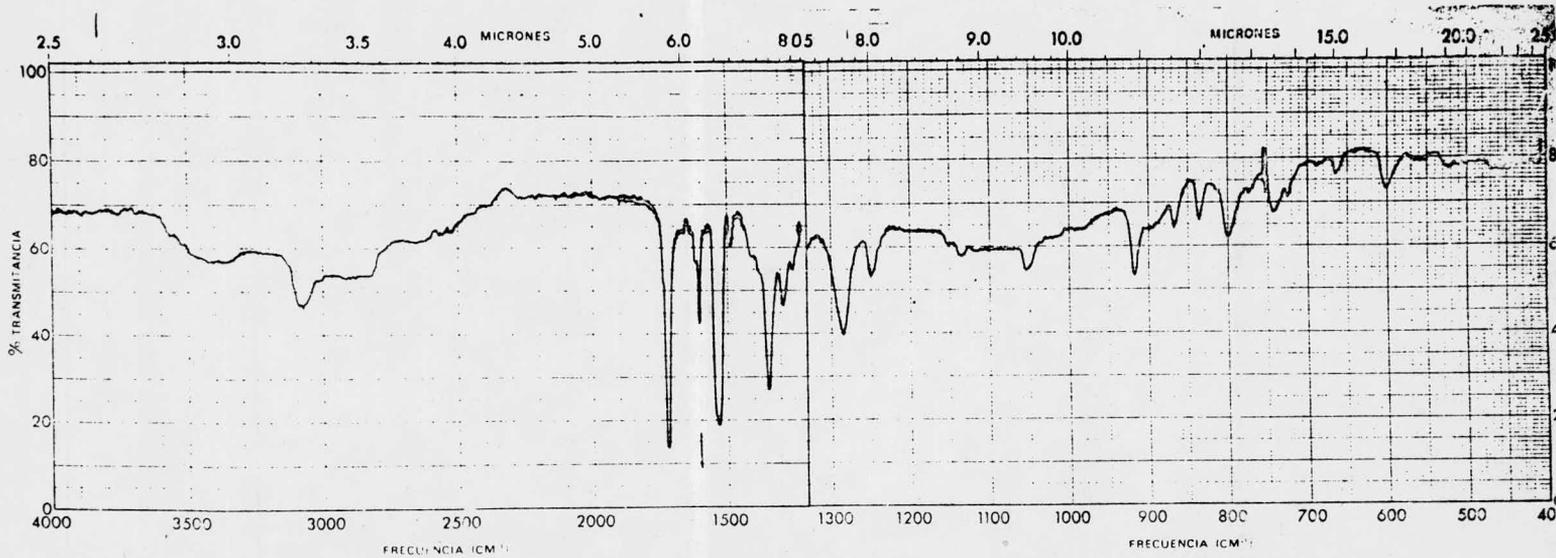


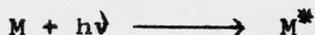
Fig.#5.- Espectro de RMN de Protones del producto de
 reacción entre 2,4-dinitrotolueno y dicromato de sodio.



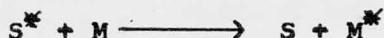
**Fig.#6.- Espectro de IR obtenido del producto de reacción
entre 2,4-dinitrotolueno y dicromato de sodio.**

REACCION FOTOQUIMICA.

Una reacción fotoquímica se produce por la promoción de una molécula M a un estado excitado M^* debido a la absorción de un Quantum de luz



o por la transferencia de energía de un iniciador S en su estado excitado



seguido por la descomposición de M^* a producto o productos



La conveniencia de una reacción fotoquímica para síntesis orgánica está basada no solo en todos los factores que son aplicables a las reacciones-termoquímicas, es decir: rápida disposición de -- reactivo, condiciones de reacción moderadas, vida media de 1-10 horas, buen rendimiento, fácil purificación del producto; sino también en otros que son de gran importancia para el desarrollo de la reacción, estos son:

a)- Tiempo de fotólisis.

El tiempo de fotólisis depende de la fuente de luz principalmente, ya que según la potencia de la lámpara este tiempo puede variar.

b)- Elección de la fuente de luz.

Esta elección depende de las características del compuesto a reaccionar; en caso de tener un sustrato deactivado, se necesita una lámpara con mucha potencia y para hacer esta potencia efectiva, la lámpara de inmersión -- utilizada debe tener la parte radiante completamente sumergida en el seno del disolvente -- que contiene a la muestra.

c)- Concentración.

La concentración adecuada será en la cual el compuesto a reaccionar no pueda formar dímeros, ya que este tipo de reacciones ocurre por vía Radicales Libres, los cuales en su -- etapa de propagación pueden formarlos.

CARACTERISTICAS DE LA FUENTE DE LUZ UTILIZADA:

Lámpara de Cuarzo

G.m.b.H.

Hanau

Tipo 2314

I= 1.2 Amp

220 Volts

500 Wats



DISOLVENTE:

Para la disolución del 2,4-dinitrotolueno se utilizó tetracloruro de carbono.

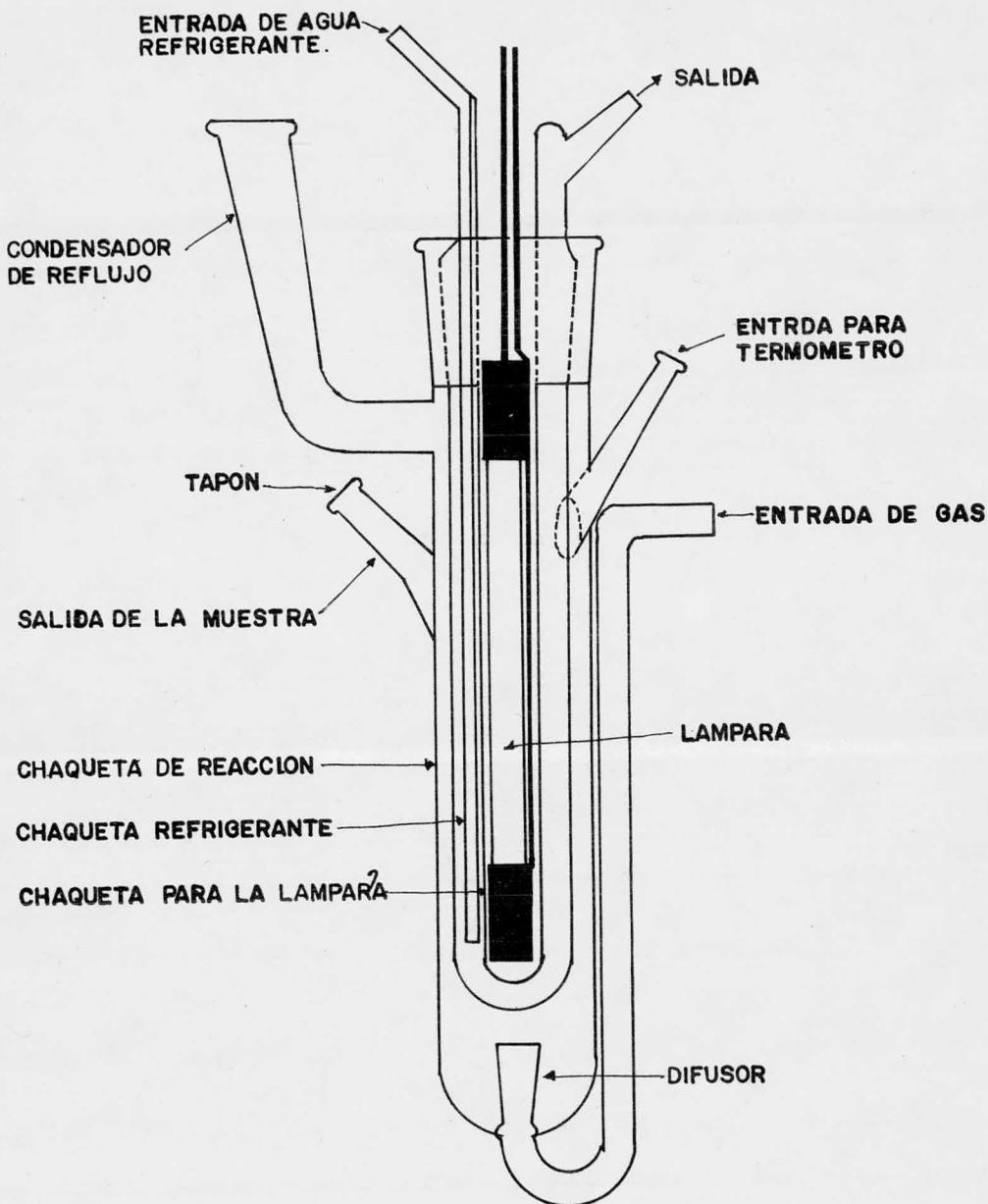
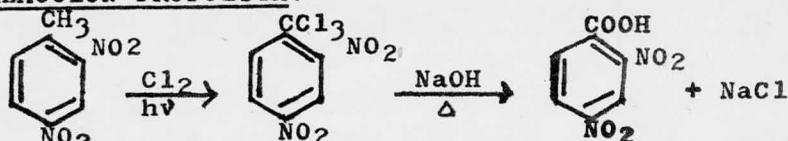


FIG. 7

VISTA SECCIONAL DE UNA TIPICA UNIDAD FOTOQUIMICA DE INMERSION ¹⁶

REACCION PROPUESTA:



TECNICA DESARROLLADA:

Se disuelven 5 g de 2,4-dinitrotolueno en 175 ml de tetracloruro de carbono, esta solución se vierte en una unidad de inmersión para reacciones fotoquímicas con una lámpara de radiación Ultravioleta. Después se conecta un equipo para burbujear cloro a la solución, pasando antes por ácido sulfúrico concentrado. El tiempo de reacción debe ser de 5 horas, con constante burbujeo de cloro y exposición completa a la radiación.

Pasado este tiempo la mezcla se satura -- con hidróxido de sodio y se calienta durante algunos minutos para provocar la hidrólisis, después esta solución se agita con agua para extraer la sal del ácido 2,4-dinitrobenzoico el cual se hace precipitar por adición de -- ácido clorhídrico 1:1 hasta pH de 2.

RESULTADO: Rendimiento muy bajo.

IDENTIFICACION:

La identificación del producto se hizo por su punto de fusión, 179-180°C y por su equivalente de neutralización de 212.

M O D I F I C A C I O N E S

1a. Modificación:

-Debido a los resultados se decidió modificar el tiempo de irradiación, aumentándolo a 20 horas y manteniendo la solución saturada de cloro.

-Adición de 100 mg de peróxido de benzoilo -- como iniciador, por cada 5 g de 2,4-dinitrotolueno.

RESULTADO:

Se determinó por Cromatografía en capa fina que se había formado un producto de reacción. Sin embargo, después de hacer la hidrólisis con hidróxido de sodio se obtuvo muy bajo rendimiento del ácido 2,4-dinitrobenzoico.

IDENTIFICACION:

El producto se identificó como ácido --
2,4-dinitrobenzoico por su punto de fusión,
179-180°C, y por su equivalente de neutrali-
zación de 212.

2a. Modificación:

- El tiempo de reacción se aumentó a 40 ho--
ras, con la solución saturada de cloro.
- Se agregaron 150 mg de peróxido de benzo--
ilo por 5 g de 2,4-dinitrotolueno.
- La mezcla se mantuvo a reflujo, (78°C, pun-
to de ebullición del tetracloruro de carbo-
no), durante el tiempo de reacción.

RESULTADO: Rendimiento muy bajo.

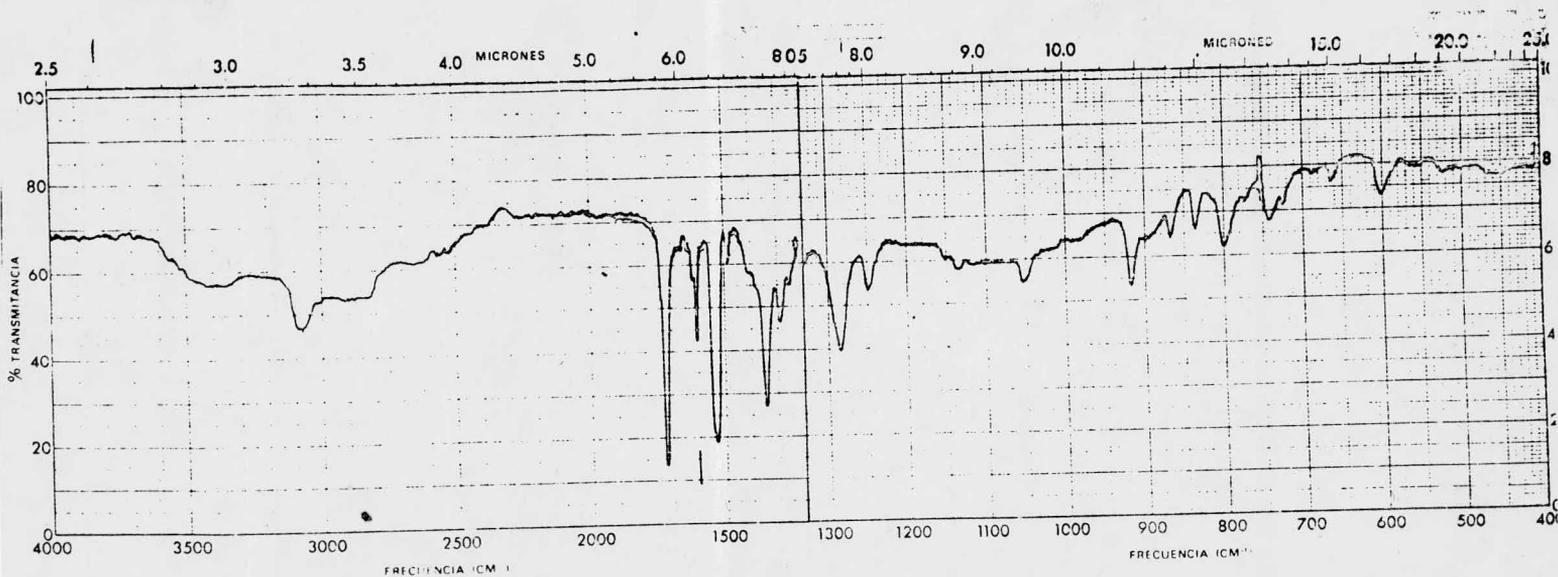
IDENTIFICACION:

El producto se identificó por su punto de
fusión, 179-180°C y por su equivalente de --
neutralización de 212; además por su Espec--
tro de Infrarrojo. (fig. # 8).

Teóricamente la reacción fotoquímica para
la obtención del ácido 2,4-dinitrobenzoico -

debía llevarse a cabo con buen rendimiento, ya que existe el antecedente de la obtención fotoquímica de ácido benzoico partiendo de tolueno.⁵

Sin embargo el rendimiento fué muy bajo. El resultado seguramente se puede explicar por la dificultad que presenta el metilo -- del 2,4-dinitrotolueno a clorarse, por la presencia en el anillo bencénico de dos grupos deactivantes fuertes como son los grupos nitro. También se puede pensar en el impedimento estérico que el grupo nitro realiza sobre el grupo metilo, ocasionando con ésto la disminución en el rendimiento de la reacción.



**Fig.#8.- Espectro de IR del producto obtenido de
la reacción Fotoquímica.**

C A P I T U L O I V

C O N C L U S I O N E S

1a.-

El producto obtenido es adecuado para la preparación de derivados de todo tipo de aminas.

2a.-

En cada una de las técnicas experimentadas, se proponen los cambios en las condiciones reportadas para optimizar en la medida - que la reacción lo permite la obtención del ácido 2,4-dinitrobenzoico.

3a.-

El interés por este trabajo no solamente se limitó a los aspectos antes mencionados, - sino que también se puso especial atención - en la parte que corresponde al costo de materias primas.

Conjugando estos dos aspectos -experimental y económico- se propone que el mejor método para la obtención del ácido 2,4-dinitrobenzoico es la oxidación del 2,4-dinitrotolueno con dicromato de sodio.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Buehler,C.A. and Calfee,J.D.
Identification of Amines as 2,4-dinitrobenzoates. Ind.Eng.Chem.;Anal.Ed. 6,351,(1934).
- 2.-Fisher,W.H.A. and Plein,E.M.
Identification of Some Sympathomimetic Amines
J.Am.Ph.Assoc. 44, (5) 313-16 (1954).
- 3.-Lange,N.A. and Forguer,G.M.
Handbook of Chemistry
10th. Ed.
Mc Graw-Hill Book Co.
New York (1961).
- 4.-International Critical Tables
Vol. 6,277
Mc Graw-Hill Book Co.
New York (1929).
- 5.-Giral,F. & Rojahn.
Productos Químicos y Farmacéuticos
Vol. II
Ed. Atlante,S.A.
México,D.F. (1946).
- 6.-Morrison,R.T. and Boyd,H.
Organic Chemistry
2nd. Ed.
Allyn and Bacon
Boston (1967).

- 16.-Srinivasan,R. and Roberts,T.D.
Organic Photochemical Syntheses
Vol. I
Wiley-Interscience
New York (1971).
- 17.-IUPAC. Second International Symposium of
Photochemistry
Butterworths Scientific Pub.
London (1968).
- 18.-Shriner,R.L. (et al)
Identificación Sistemática de Compuestos
Orgánicos.
Limusa
México (1974).
- 19.-Sykes,P.
Mecanismos de Reacción en Química Orgánica
Tercera Edición
Ediciones Martínez Roca S.A.
Barcelona (1971).

ESTA TESIS SE IMPRIMIO POR COMPUTADORA EN LOS
TALLERES DE TESIS DE GUADALAJARA, S. A.
FRENTE A LA FACULTAD DE MEDICINA
MEDICINA # 25. CIUDAD UNIVERSITARIA.

TELEFONOS: 550-72-57

548-62-15

550-87-43

548-62-29

548-33-44

548-87-46