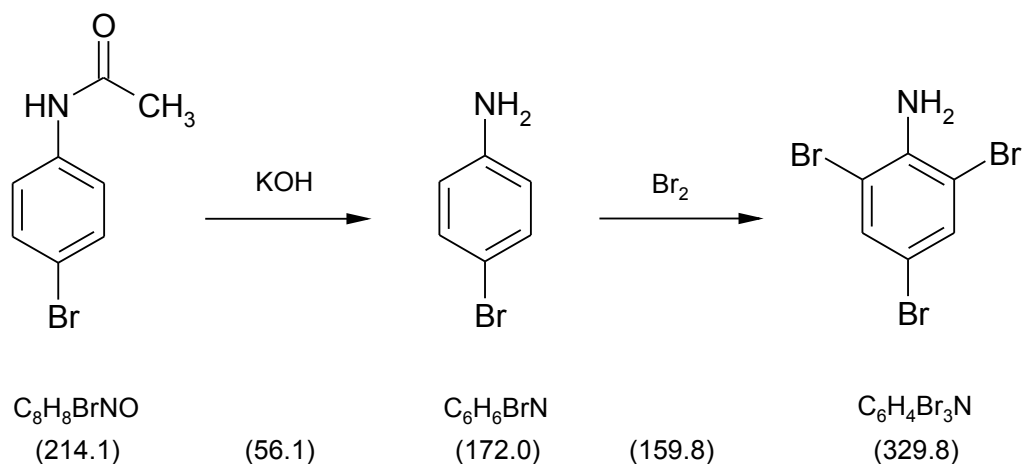


## 1007 Síntesis de 2,4,6-tribromoanilina a partir de 4-bromoacetanilida



### Clasificación

#### Tipos de reacción y clases de productos

sustitución electrófila en aromáticos, bromación aromáticos, bromoaromáticos

#### Métodos o técnicas de trabajo

agitación con barra de agitación magnética, calefacción a reflujo, adición gota a gota con embudo de adición, filtración, recristalización, uso de baño refrigerante de hielo, calefacción con baño de aceite

### Instrucciones (escala 10 mmol)

#### Equipo

Matraz de tres bocas de 250 mL, refrigerante de reflujo, embudo de adición de presión compensada, agitador magnético con calefacción, barra para agitación magnética, termómetro interno, vaso de precipitados de 400 mL, embudo Büchner, matraz kitasato, baño de hielo, baño de aceite

#### Productos

|                                    |                         |
|------------------------------------|-------------------------|
| 4-bromoacetanilida (pf 164-167 °C) | 2.,14 g (10.0 mmol)     |
| bromo (p eb 58,8 °C)               | 4,3 g (1,4 mL, 27 mmol) |
| etanol (p eb 78 °C)                | unos 50 mL              |
| hidróxido potásico                 | 2,1 g (37 mmol)         |
| ácido acético (p eb 118 °C)        | unos 24 mL              |
| bisulfito sódico                   |                         |
| hidróxido potásico para secado     |                         |

**Reacción**

Se disuelven 2,14 g (10,0 mmol) de 4-bromoacetanilida en 7 mL etanol con agitación y calefacción suave en un matraz de tres bocas de 250 mL equipado con barra de agitación magnética, refrigerante de reflujo y embudo de adición con presión compensada. Se añade una disolución de 2,1 g (37 mmol) de hidróxido potásico en 4 mL de agua y se calienta la mezcla a reflujo durante 2,5 horas.

Se deja enfriar la mezcla. Se añaden lentamente unos 17 mL de ácido acético hasta conseguir un medio claramente ácido (pH5), y se enfría entonces en baño de hielo. Se equipa el matraz con un termómetro interno y se añade por medio de un embudo de adición compensada una disolución de 1,4 mL (27 mmol) de bromo en 4 mL de ácido acético gota a gota muy lentamente durante 45 minutos mientras se agita y se mantiene el enfriamiento. La temperatura interna debe mantenerse alrededor de 10 °C. Tras retirar el baño de hielo se continua la agitación durante otros 15 minutos.

**Elaboración**

Se vuelca la mezcla de reacción en un vaso de precipitados de 400 mL conteniendo 70 mL de agua y hielo. El producto precipita como un sólido marrón claro. En el caso de que la mezcla sea amarillenta, se añade bisulfito sódico sólido hasta que desaparezca el color. El precipitado se filtra con un embudo Büchner, se lava varias veces con agua abundante, se filtra nuevamente y se seca en un desecador a vacío sobre KOH.

Rendimiento bruto 3,20 g; pf 117 °C

El producto bruto se recristaliza de unos 40 mL de etanol y se seca nuevamente en el desecador sobre KOH hasta peso constante.

Rendimiento: 2,10 g (6.37 mmol, 64%); pf 118 °C, agujas blancas

**Manejo de residuos****Reciclado**

El etanol de las aguas madres de la recristalización se evapora en el rotavapor, se recoge y se redestila.

**Eliminación de residuos**

| Residuo                     | Eliminación   |
|-----------------------------|---|
| filtrados acuosos           | mezcla de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos   |
| residuo de las aguas madres | disolver en una pequeña cantidad de acetona, luego:<br>disolventes orgánicos, conteniendo halógenos |

**Tiempo**

5 horas, sin tiempo de secado y recristalización

**Pausa**

Después de volcar sobre agua y hielo

Antes de recristalizar

**Grado de dificultad**

Fácil

**Instrucciones (escala 250 mmol)****Equipo**

Matraz de tres bocas de 2 L, refrigerante de reflujo, embudo de adición de presión compensada, agitador magnético con calefacción, barra para agitación magnética, termómetro interno, vaso de precipitados de 3 L, embudo Büchner, matraz kitasato, baño de hielo, baño de aceite

**Productos**

|                                    |                         |
|------------------------------------|-------------------------|
| 4-bromoacetanilida (pf 164-167 °C) | 53,5 g (0,250 mol)      |
| bromo (p eb 58,8 °C)               | 106 g (34 mL, 0,66 mol) |
| etanol (p eb 78 °C)                | unos 620 mL             |
| hidróxido potásico                 | 51 g (0,90 mol)         |
| ácido acético (p eb 118 °C)        | 500 mL                  |
| bisulfito sódico                   |                         |
| hidróxido potásico para secado     |                         |

**Reacción**

Se disuelven 53,5 g (0,250 mol) de 4-bromoacetanilida en 170 mL etanol con agitación y calefacción suave en un matraz de tres bocas de 2 L equipado con barra de agitación magnética, refrigerante de reflujo y embudo de adición con presión compensada. Se añade una disolución de 51 g (0,90 mol) de hidróxido potásico en 80 mL de agua y se calienta la mezcla a reflujo durante 2,5 horas.

Se deja enfriar la mezcla. Se añaden lentamente unos 400 mL de ácido acético hasta conseguir un medio claramente ácido (pH5), y se enfría entonces en baño de hielo. Se equipa el matraz con un termómetro interno y se añade por medio de un embudo de adición compensada una disolución de 3,4 mL (0,66 mol) de bromo en 100 mL de ácido acético gota a gota muy lentamente durante 2 horas mientras se agita y se mantiene el enfriamiento. La temperatura interna debe mantenerse alrededor de 10 °C. Tras retirar el baño de hielo se continúa la agitación durante 1 hora más.

**Elaboración**

Se vuelca la mezcla de reacción en un vaso de precipitados de 3 L conteniendo 1,7 L de agua y hielo. El producto precipita como un sólido marrón claro. En el caso de que la mezcla sea amarillenta, se añade bisulfito sódico sólido hasta que desaparezca el color. El precipitado se filtra con un embudo Büchner, se lava varias veces con agua abundante, se filtra nuevamente y se seca en un desecador a vacío sobre KOH.

Rendimiento bruto 83,1 g; pf 116 °C

El producto bruto se recrystaliza de unos 450 mL de etanol y se seca nuevamente en el desecador sobre KOH hasta peso constante.

Rendimiento: 63,8 g (194 mmol, 77%); pf 118 °C, agujas amarillentas

**Manejo de residuos****Reciclado**

El etanol de las aguas madres de la recristalización se evapora en el rotavapor, se recoge y se redestila.

**Eliminación de residuos**

| <b>Residuo</b>             | <b>Eliminación</b>  |
|----------------------------|---|
| filtrados acuosos          | mezcla de disoluciones acuosas, conteniendo halógenos   |
| residuo de las aguasmadres | disolver en una pequeña cantidad de acetona, luego:<br>disolventes orgánicos, conteniendo halógenos |

**Tiempo**

6-7 horas, sin tiempo de secado y recristalización

**Pausa**

Después de volcar sobre agua y hielo

Antes de recristalizar

**Grado de dificultad**

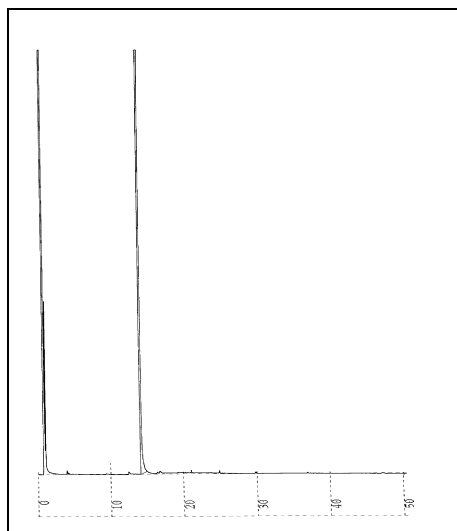
Medio

**Analíticas****GC del producto recristalizado**

Condiciones GC:

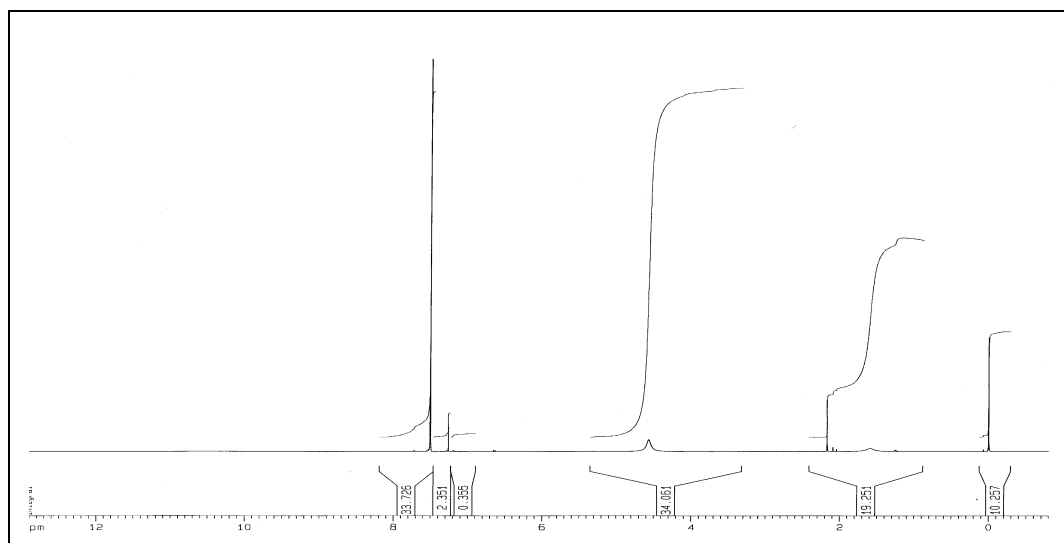
columna: 5CB Low Blend/MS, longitud 25 m, diámetro interno 0.32 mm, capa 0.25  $\mu\text{m}$   
inyección: Temperatura del inyector 210 °C, inyección partida, volumen inyectado 1  $\mu\text{L}$   
gas portador: H<sub>2</sub>, presión precolumna 50 kPa  
horno: 60 °C (2 min), velocidad de calefacción 5 °C/min, isoterma 240 °C (30 min)  
detector: FID, 310 °C  
integrador: Shimadzu

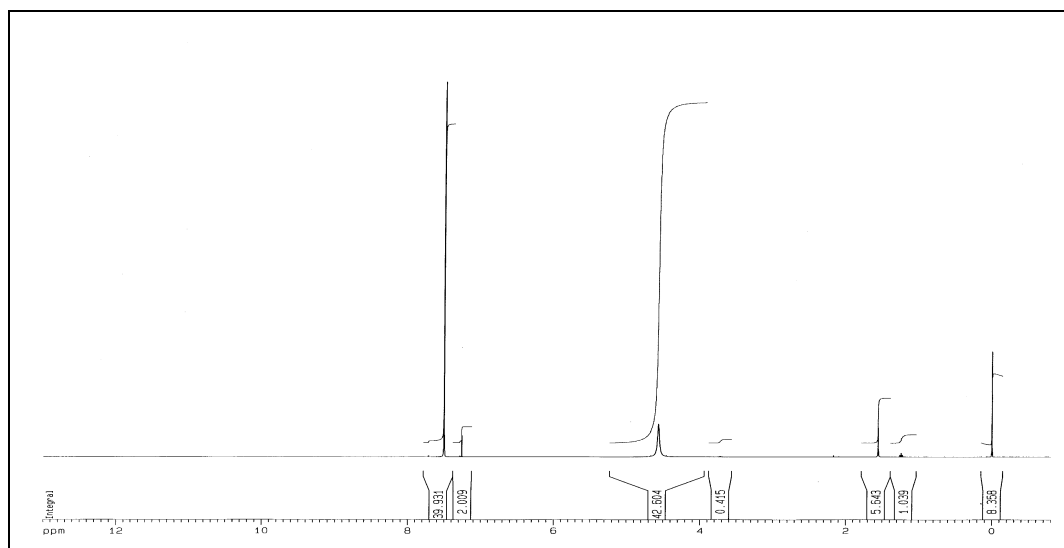
Los porcentajes de concentración se calcularon a partir de las áreas de los picos.



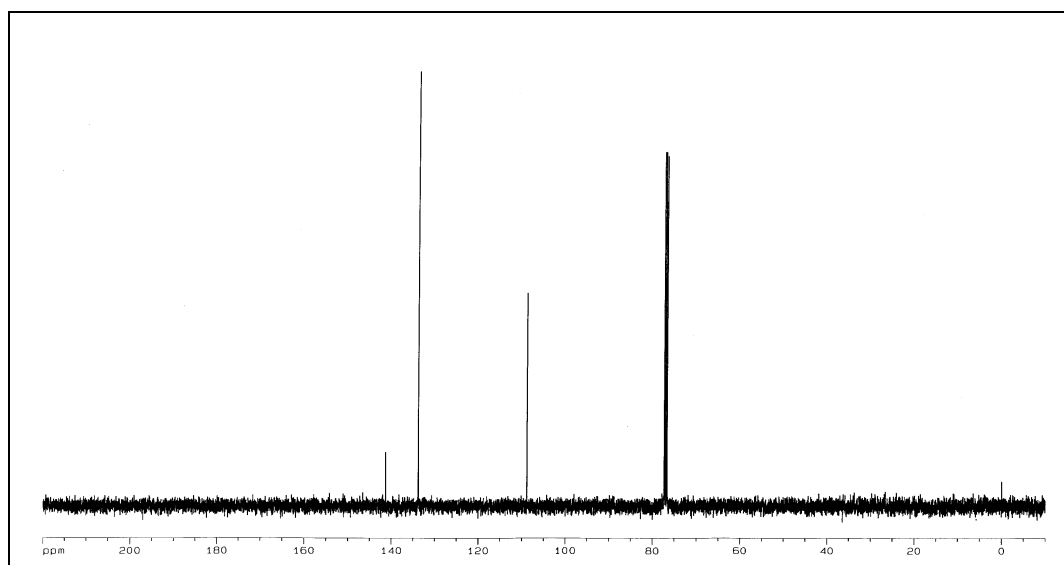
| Teiempo de retención(min) | Producto                         | Área del pico % |
|---------------------------|----------------------------------|-----------------|
| 14,3                      | producto (2,4,6-tribromoanilina) | 99              |

### Espectro $^1\text{H}$ NMR del producto bruto (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )

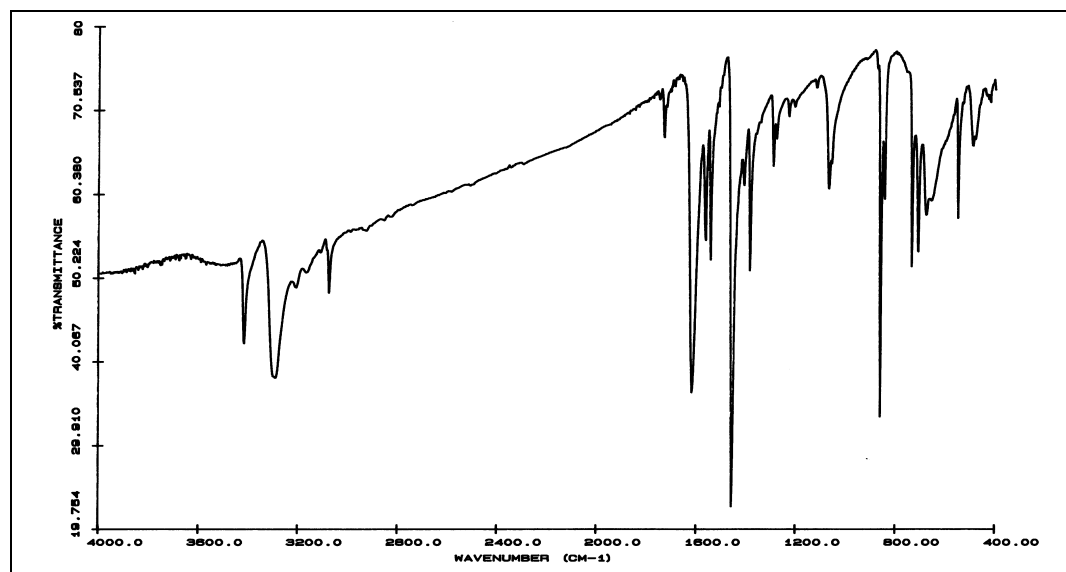


**Espectro  $^1\text{H}$  NMR del producto puro (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

| $\delta$ (ppm) | Multiplicidad | Número de H | Asignación |
|----------------|---------------|-------------|------------|
| 7,50           | s             | 2           | CH areno   |
| 4,56           | s             | 2           | NH         |
| 7,26           |               |             | disolvente |
| 1,55           |               |             | agua       |

**Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR del producto puro (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

| $\delta$ (ppm) | Asignación |
|----------------|------------|
| 141,31         | C-N        |
| 133,78         | C-H        |
| 108,79         | C-Br       |
| 76,5-77,5      | disolvente |

**Espectro IR del producto puro (KBr)**

| (cm <sup>-1</sup> ) | Assignment                |
|---------------------|---------------------------|
| 3415, 3290          | tensión N-H, asim. y sim. |
| 3075                | tensión C-H, areno        |
| 1615                | deformación N-H           |
| 1580                | tensión C=C, areno        |