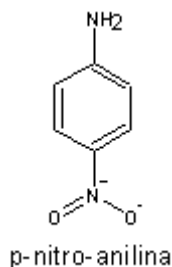


SINTESI DELLA p-NITRO-FENILIDRAZINA

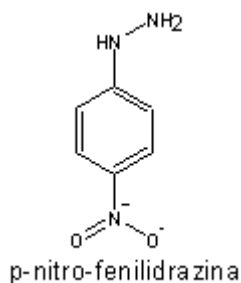
REAZIONI:

COMPOSTI INIZIALI:



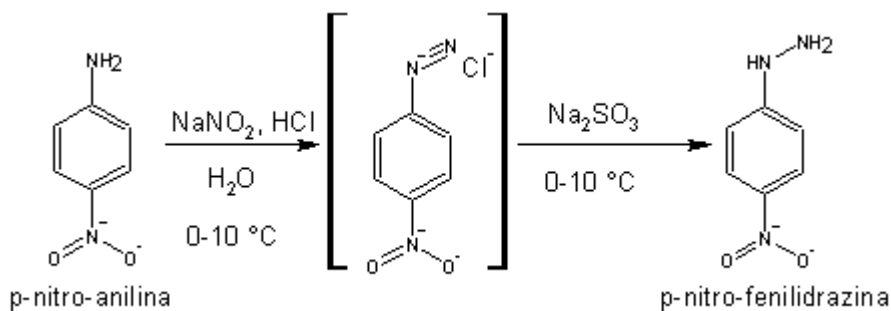
Formula molecolare = C₆H₆N₂O₂
Massa molare = 138.124
Indice di rifrazione = 1,634 +/- 0,02
Densità 20°/4° = 1,333 +/- 0,06 g/cm³
R23/24/25-33-52/53; S28-36/37-45-61

COMPOSTI FINALI:

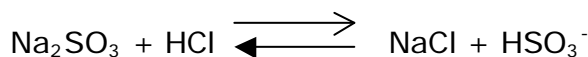


Formula molecolare = C₆H₇N₃O₂
Massa molare = 153.139
Indice di rifrazione = 1,691 +/- 0,02
Densità 20°/4° = 1,419 +/- 0,06 g/cm³
p.f. = 158 °C
R20/22-36/37/38-5; S16-26-36

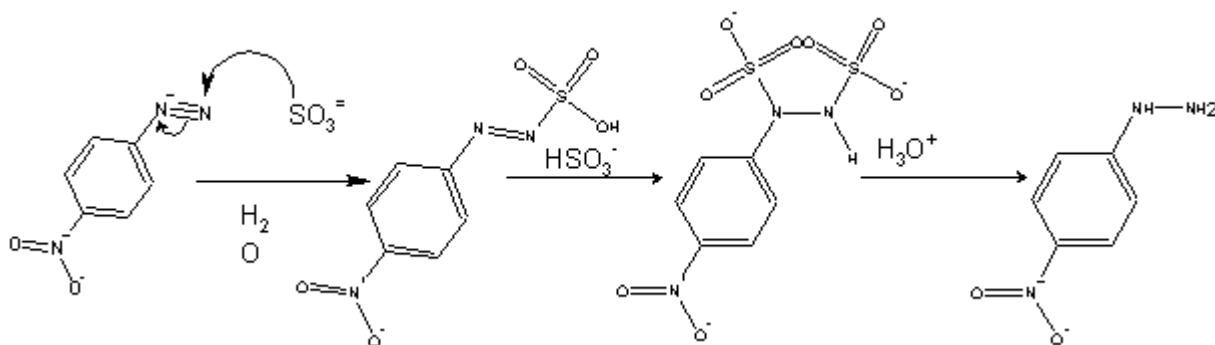
REAZIONE:



REAZIONE DI EQUILIBRIO:



MECCANISMO SINTESI MONOARILIDRAZINA:



TAVOLE DEI REATTIVI

Soluzione p-nitroanilina

p-nitroanilina	mm 138,124	1,64 g	11,87 mmoli	R23-24/25-33-52/53; S28-36/37-45-61
HCl 32 %		2,5 ml per grammo di p-nitroanilina da diluire con altrettanta H_2O		R34-14; S26-27- 36/37/39-22

Soluzione di sodio nitrito

NaNO_2	mm 69	0,5 g per ogni grammo di p- nitroanilina	11,8 mmoli	R8-25-20-36/37/38-40 S17-45-26-36/37/39
H_2O		1 ml per ogni grammo di p- nitroanilina		

Soluzione sodio solfito

Na_2SO_3	mm 126	1,8 g per ogni grammo di p- nitroanilina	23,5 mmoli	R31-23/24/25-34; S16- 26-36/37/39-22
NaOH 4 %		10 ml	1 M	R35; S26-37/39-45
HCl 32 %		7 ml per ogni grammo di p- nitroanilina, poi altri 2 per grammo		R34-14; S26-27-36/37/39-22
AcONa		quantità variabile		

PROCEDIMENTO:

- In un becker sciogliere la p-nitro-anilina nella soluzione di acido cloridrico 1:1, scaldando leggermente per favorire la dissoluzione; raffreddare rapidamente in modo da precipitare il cloridrato finemente suddiviso. Raffreddare la soluzione sotto i 5°C . Aggiungere, agitando con il termometro, la soluzione di sodio nitrito in H_2O , mantenendo la temperatura sotto i 5°C e restando al riparo dalla luce diretta. Dopo 10' gocciolare poco alla volta la soluzione limpida del sale di diazonio così ottenuto in un becker contenente la soluzione acquosa basica di sodio solfito, mantenendo entrambe le soluzioni a $0-5^\circ\text{C}$. Agitare per 5', poi unire l'acido cloridrico al 32% mantenendo la soluzione nel bagno di ghiaccio, quindi rimuoverla e lasciar rinvenire la sospensione a temperatura ambiente. Precipita un composto giallo (l'idrazosolfonato di sodio)

- Formazione dell'idrazina: Filtrare il solido su buchner e scioglierlo in un becker con l'acido cloridrico al 32%, scaldando fin quasi all'ebollizione (70 °C) e agitando bene. Per raffreddamento precipita il cloridrato di idrazina; filtrarlo e scioglierlo in poca acqua (20-30 ml ed aggiungere acetato di sodio solido per liberare idrazina. Dopodiché si filtra.
- Cristallizzazione: Si ricristallizza da poco EtOH assoluto (circa 9 mL)
- Verificare la purezza del prodotto mediante p.f.

CONSIDERAZIONI PRATICHE

Il colore della soluzione iniziale formata per aggiunta di HCl 32 % è di un viola violaceo (probabile cloruro di p-nitro-anilino), nella fase successiva ovvero nel punto in cui si deve aggiungere H₂O si osserva la presenza di una grossa quantità di flocculi color marrone, a nulla è servito l'aumento di temperatura sotto una costante ed energica agitazione. Si filtra così la sospensione e si trattano le acque di filtraggio come da metodica.

All'aggiunta di acetato di sodio si nota la formazione di un precipitato rosso-arancione. Con la cristallizzazione il prodotto appare miscelato con un solido cristallino bianco. Probabilmente si è trattato di AcONa aggiunto in eccesso, difatti, dopo qualche lavaggio con acqua del filtrato si nota la scomparsa di quest'ultimo. Il punto di fusione verificato è di 157,3 °C, che si avvicina molto con il punto di fusione tabulato, la TLC in questo caso non è stata fatta perché il tipo di prodotto in oggetto non è facilmente separabile.

Dall'analisi delle frasi rischio e sicurezza per le sostanze utilizzate si evidenzia la particolare tossicità delle aniline e omologhi, infatti oltre ad essere tossiche per inalazione, ingestione e contatto sono a rischio "Cute", dicitura che indica il potenziale contributo all'esposizione globale determinato dall'assorbimento per via cutanea, ivi comprese le mucose e gli occhi.

Ma alle aniline è stata attribuita anche la categoria A3, ovvero Carcinogeno riconosciuto per l'animale con rilevanza non nota per l'uomo: L'agente è risultato carcinogeno in animali da esperimento ad una dose relativamente elevata o per vie di somministrazione, in siti, di tipo istologico o mediante meccanismi che possono non essere rilevanti per i lavoratori esposti. Gli studi epidemiologici disponibili non confermano un incremento del rischio del cancro per l'uomo esposto. Le conoscenze disponibili non lasciano presupporre che l'agente possa causare il cancro nell'uomo, se non improbabili e non comuni situazioni di esposizione.