

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA



INFORME N.º 57

Preparación de 4 - Difenilaminosulfonato
de Sodio

por

MAURICIO F. BUHLER, RODOLFO LOPEZ, JOSE P. A. CASTRILLON
y ALDO F. A. MITTA



BUENOS AIRES

1961



De los « *Anales de la Asociación Química Argentina* ».
Tomo 48, Diciembre de 1960, N° 4, pág. 214 a 222.

PREPARACION DE 4-DIFENILAMINOSULFONATO DE SODIO (*)

Por

MAURICIO F. BUHLER, RODOLFO LOPEZ, JOSE P. A. CASTRILLON
y ALDO E. A. MITTA

SUMMARY. — Diphenylamine is directly sulphonated with concentrated sulphuric acid. The influence of the temperature and molar ratio of the reactants on the yield of the reaction has been studied. After neutralization of the reaction products with sodium hydroxide, pure diphenylamino monosulphonate is obtained from the salts mixture, by chromatography on a cellulose column with a mixture n-butanol-ammonium hydroxide (10:1, v/v). The sulphonates can be also separated from the sodium sulphate by extraction of the dried mixture of sodium salts with ethanol or methanol in a Soxhlet apparatus. The analysis of the sulphonates mixture is made by paper chromatography and each compound located in the chromatogram after spraying with sodium dichromate in diluted acid solution. The mixture of diphenyl-aminemono and disulphonic acids in solution behaves as an internal redox indicator, like the pure mono sulphonic acid; the disulphonic acid does not interfere. The infrared spectra of sodium diphenylamine-4-sulphonate and diphenylamine-4,4 disulphonate are shown and analyzed.

El difenilaminosulfonato de sodio es, según Kolthoff y Belcher (1), probablemente el mejor indicador de óxido-reducción para aplicaciones generales. Se lo emplea, por ejemplo, en uno de los métodos oficiales (2) para la determinación de uranio.

Su preparación se ha realizado por sulfonación directa de la difenilamina con ácido sulfúrico concentrado (3); por la misma reacción realizada en presencia de un líquido inerte de alto punto de ebullición (4); por sulfonación de difenilamina con ácido cloro-sulfónico en presencia de nitrobenzeno (5) y por sulfonación de la acetildifenilamina con ácido sulfúrico fumante y posterior hidrólisis del ácido acetildifenilaminosulfónico formado (6). El producto

* Presentado a las Sesiones Químicas Argentinas, Tucumán, 1960.

comercial corriente es la sal de bario del ácido 4-difenilaminosulfónico que se obtiene, luego de separar el ácido sulfúrico por neutralización del producto de la reacción con carbonato de bario, por recristalización de las sales de bario solubles (^{3,6}).

En el presente trabajo se ha revisado la técnica de Merz y Weith(³) para la sulfonación directa de la difenilamina con ácido sulfúrico concentrado. Se han confirmado y ampliado los resultados cualitativos informados por estos autores, y se ha modificado el procedimiento para el aislamiento del producto de la reacción. Se realiza la sulfonación bajo atmósfera de nitrógeno para evitar oxidaciones superficiales, se neutraliza la masa de reacción fundida con solución de hidróxido de sodio, se separa la difenilamina que no ha reaccionado, se lleva a seco la solución de las sales de sodio, y éstas se extraen en Soxhlet con metanol o etanol. Se obtiene así un producto libre de sulfatos, que da soluciones incoloras (a diferencia del comercial que las da algo pardas) y su comportamiento como indicador interno de óxido-reducción es idéntico al de éste.

Sin embargo, la sal así obtenida no es pura, sino que se halla acompañada de productos de un mayor grado de sulfonación como muestra la determinación de su porcentaje de azufre. La cromatografía sobre papel permite constatar la presencia de dos impurezas en algunas muestras, una de ellas, (trisulfonato) sólo en ínfimas proporciones.

Se separan en columna de celulosa los dos componentes principales, derivados mono y disulfónico de la difenilamina, y el análisis de los espectros infrarrojos correspondientes a estas dos sustancias —que aún no habrían sido publicados— confirmaría la ubicación de los grupos sulfónicos en las posiciones 4 y 4,4' respectivamente.

Finalmente, se halló que con uno de los disolventes adecuados para la cromatografía sobre papel del ácido sulfanílico, sulfamida y derivados (butanol normal, 20; hidróxido de amonio 2 vol) (⁷), solamente se desplaza el difenilaminomonosulfonato de sodio. Esto permite una separación muy cómoda de esta sustancia pura en una columna de celulosa.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación. — En un tubo de ensayos de la capacidad adecuada (se han realizado preparaciones sobre cantidades desde 3 a 30 gramos de difenilamina) se coloca la difenilamina con la cantidad estequiométrica o un pequeño exceso de ácido sulfúrico concentrado, se tapa con un tapón con dos orificios en los que lleva insertados dos tubos de vidrio acodados por los que se hace circular nitrógeno desde un cilindro, para mantener sobre la masa de reacción una atmósfera inerte. Esta precaución no es absolutamente necesaria, pero facilita la obtención de productos no coloreados. Se sumerge el tubo en un baño de aceite que se mantiene a 170-180° y, previa homogeneización de la masa de reacción, se mantiene esa temperatura durante 5 a 6 horas. Si la difenilamina usada es pura, el color de la masa en este punto es verde claro, y la masa es transparente. Se deja enfriar hasta aprox. 110°, y se agrega agua hirviente y solución de hidróxido de sodio para neutralizar los ácidos. Durante esta operación se mantiene fundida la difenilamina que no ha reaccionado reteniendo el tubo en el baño de aceite o colocándolo en un baño de agua hirviente y se agita con una varilla, agregando la solución alcalina hasta obtener reacción positiva estable a la fenolftaleína, pero evitando un exceso. Luego se enfría y se filtra la difenilamina insoluble. En algunas operaciones se recuperó la difenilamina por arrastre con vapor de agua, obteniéndosela entonces muy pura. Pero, la operación es lenta.

Sobre la base de la difenilamina recuperada secada en desecador, el rendimiento según sean las condiciones de la reacción (exceso de reactivos empleados y temperatura de calentamiento) varía entre 30 y 100 %. El filtrado se lleva a sequedad en baño de María y finalmente en estufa a 120°C. Una vez seco, el producto se muele en mortero y se lo extrae en Soxhlet con metanol o etanol, o se hace su separación cromatográfica en columna de celulosa. La extracción es más rápida con el primer disolvente. El producto obtenido por eliminación del disolvente y secado en estufa está libre de sulfatos. El rendimiento, con respecto a la difenilamina empleada, es del orden del 30 al 40 %. Las tablas 1 y 2 dan una idea respecto de como influyen sobre el rendimiento, calculado

sobre la base de la difenilamina recuperada, respectivamente, la temperatura y la relación molar de los reactantes a dos rangos de temperatura.

TABLA 1. — *Influencia de la temperatura sobre el rendimiento para una relación molar de los reactantes igual a prox. 1.*

Temperatura	Rendimiento
ap. 150°C	32 %
» 170°C	47 %; 42 %
» 180°C	44 %; 58 %
» 190°C	53 %

TABLA 2. — *Influencia de la relación molar de los reactantes sobre el rendimiento.*

Re- lación	ác. sulfúrico difenilamina	Rendimiento a	
		160-170°	180-90°
	0,5	78 %	ap. 100 %
	1,0	45 %	52 %
	1,4	—	50 %
	2,0	66 %	(*)

(*) Se descompone la difenilamina.

La influencia tanto de un aumento de la temperatura como del exceso de ácido sulfúrico, más que sobre la proporción de difenilamina sulfonada parece manifestarse en un aumento de la cantidad de derivado disulfónico formado. En algunas muestras en que se determinó el porcentaje de S se halló hasta proporciones del orden de 35 % de sal disulfónica suponiéndola como única impureza.

Desde el punto de vista de un mayor rendimiento en el derivado monosulfónico conviene, como era de esperar, trabajar con un exceso de difenilamina. Desde el de una mayor facilidad para la elaboración ulterior de la masa de reacción es preferible operar con exceso de ácido sulfúrico.

Cromatografía. — Un análisis por simple análisis capilar de soluciones acuosas de los productos obtenidos por extracción en el aparato Soxhlet dejándolas ascender en el papel Whatman N.º 1, muestra que las mismas no son homogéneas. Para revelar las manchas se hace uso de la coloración que dan estas sales por oxidación. Los papeles se asperjan con una solución de bicromato de potasio al 0,5 % en ácido sulfúrico 1,5 N.

Para una mejor conservación de los cromatogramas se elimina la acidez sulfúrica, una vez desarrollado el color, mediante asper-

ción con una solución de acetato de sodio al 10 %. Buscando una mejor separación de las manchas, se ensayaron algunos de los disolventes recomendados por Lederer (7) para la cromatografía de ácido sulfanílico, sulfanilamida y derivados. Particularmente eficaz resultó el disolvente constituido por una mezcla de piridina, 8; n-butanol, 4; hidróxido de amonio, 3 y solución saturada de cloruro de sodio, 5 partes en volumen. Con las precauciones habituales para la cromatografía sobre papel se depositan 4 a 5 microgotas de una solución acuosa al 1 % de las sales. Luego se hace correr en forma ascendente en este disolvente. Cuando el frente del disolvente alcanza una altura de aprox. 20 cm, lo que tarda unas 13 horas, se saca el papel de la cuba y se lo deja secar al aire. Luego se hace el revelado con la solución oxidante arriba indicada. Los cromatogramas además de las manchas atribuibles a las sales mono y disulfónicas presentan una tercera mancha de mucho menor intensidad y mucho menor R_f que suponemos debida a un derivado trisulfónico. Las manchas son bien nítidas. La correspondiente al monosulfato es inicialmente violeta, pero al cabo de algunos minutos se transforma en un color pardo más claro que se conserva. El disulfonato da una mancha azul estable, cuyo color se desarrolla con más lentitud. El color estable correspondiente a la tercera mancha es violeta. Los respectivos R_f medidos son: monosulfonato, 0,76; disulfonato, 0,31 y trisulfonato (?), 0,09. Esta marcada diferencia de R_f permite la separación de esas sales en una columna de celulosa. En una pequeña columna de 22 cm de largo y 0,5 cm de diámetro se carga 0,1 g de muestra obtenida por sulfonación con exceso de SO_3H_2 . Se usa como eluyente el disolvente indicado, separando fracciones de 10 ml de eluido. Los primeros 190 ml solamente contenían monoderivado; los siguientes 70 ml no contienen sulfonatos y luego aparece el disulfonato puro. El derivado trisulfónico (?) no alcanzó a obtenerse. Su proporción era seguramente inferior al 1 %. La separación de los mono y diderivados es cuantitativa. Otra separación realizada sobre 0,450 g de una muestra obtenida por sulfonación en presencia de un exceso de difenilamina, dió el siguiente resultado: monosulfónico 80 %, disulfónico 20 %.

Otro de los disolventes ensayados, una mezcla de n-butanol,

20 e hidróxido de amonio, 2 partes en volumen, presenta la particularidad de que en él solamente se desplaza el difenilaminomonosulfonato de sodio. Esta circunstancia es particularmente favorable por cuanto permite una separación de esta substancia en la columna de celulosa que puede realizarse prácticamente sin requerir otro cuidado que el de establecer el momento en que se ha completado el eluido. Asimismo permite omitir la separación previa del sulfato de sodio por extracción en Soxhlet. Se puede cargar en la columna de celulosa directamente la mezcla de las sales de sodio obtenidas al elaborar el producto de la sulfonación luego de separar la difenilamina que no ha reaccionado. Por ejemplo, eluyendo 3 gramos de la mezcla de sales con el citado disolvente en una columna de celulosa de 2,5 cm de diámetro y 30 de alto, el monosulfonato comienza a aparecer al 4.º día y se agota al cabo de 6 días.

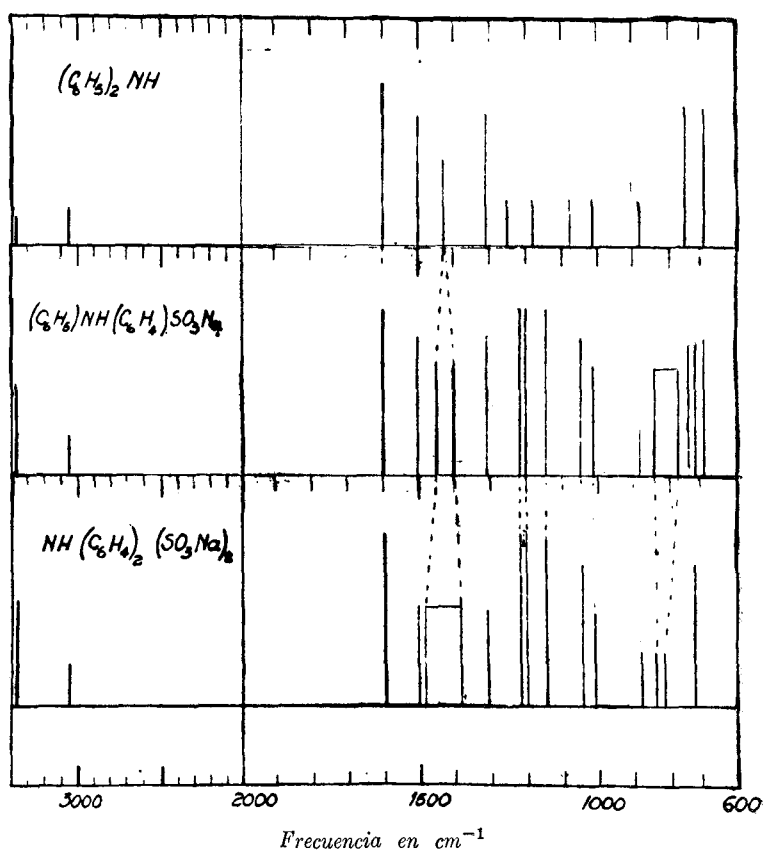
Aunque el procedimiento no se adapte para la preparación de cantidades grandes del difenilaminomonosulfonato de sodio, permite la obtención muy sencilla de esta substancia en forma muy pura y en cantidades más que suficientes para las necesidades de cualquier laboratorio analítico.

Comportamiento como indicador. — La separación del difenilaminodisulfonato de sodio, también al estado puro, permitió comprobar que no posee condiciones de indicador de óxido-reducción análogas a la sal monosulfónica. No se observa cambio de color en el punto de equivalencia, o próximo a él, en la titulación de ión ferroso con solución de bicromato de potasio 0,1 N cuando la operación se realiza en las condiciones corrientes (2). Esto sólo confirmó el hecho ya observado de que las soluciones al 0,2 % de los productos directamente obtenidos por extracción con alcohol de la mezcla de sales tienen como indicadores, un comportamiento prácticamente idéntico al del monosulfonato puro.

Espectros infrarrojos. — Los espectros infrarrojos de los derivados sulfónicos de la difenilamina no se hallan aun registrados en la bibliografía. Entre las frecuencias encontradas, todas las fundamentales, asignables al esqueleto $C_6H_5NHC_6H_5$ (8), aparecen también en los espectros de los sulfonatos (como puede verse en el

diagrama de correlación). Por ejemplo, 3380 cm^{-1} (modo de estiramiento N-H), 3050 cm^{-1} (modo de estiramiento C-H), etc. Aparecen, en cambio, como frecuencias características de los derivados sulfónicos las correspondientes a 1450 y 1400, y 1480-1380 para el mono y disulfónico respectivamente, que se atribuyen a deformaciones C-S.

DIAGRAMA DE CORRELACIÓN



Las bandas fuertes en 1220-1200-1150 corresponderían a vibraciones de torsión fuera del plano, comunes a ambos compuestos. Las de 850-800 y 725 y 710 corresponderían a modos de vibración

simétricos y asimétricos del $-\text{SO}_3\text{Na}$. La diferencia entre los espectros de los dos derivados sulfónicos radica en la desaparición, en el disulfónico, de las bandas características de una vibración asimétrica a la que le corresponden frecuencias entre 690 y 850, y a la transformación del doblete 1400-1450 de estiramiento C-S en una sola banda ancha (1380-1480). La elección de estas 2 zonas del espectro permite llegar a las siguientes conclusiones: a) La desaparición de las bandas de vibración asimétrica permite afirmar que el segundo grupo sulfónico se encuentra en la posición 4'. b). La transformación del doblete 1400-1450 en la banda ancha 1380-1480 y la desaparición de las bandas de vibración asimétrica pueden utilizarse para establecer concentraciones relativas cuando hay mezcla de ambos derivados sulfónicos.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se estudia la sulfonación de la difenilamina por el método de Merz y Weith (³), señalando la influencia que sobre el rendimiento tienen la temperatura y la relación molar de los reactantes.

Para la eliminación de los sulfatos se recurre a la extracción de los sulfonatos de sodio con metanol o etanol en un aparato Soxhlet.

Se indica un método para el análisis de estos productos por cromatografía sobre papel y se realiza la separación de los mono y di sulfonatos de sodio mediante cromatografía en columna de celulosa.

Se describe un procedimiento para la obtención de difenilaminomonosulfonato de sodio puro, directamente a partir de la mezcla de sales de sodio brutas obtenidas por neutralización de la mezcla de reacción, por elución en columna de celulosa con una mezcla de butanol normal, 20; e hidróxido de amonio, 2 partes en volumen.

Se dan y se analizan los espectros infrarrojos correspondientes al difenilamino-4-sulfonato de sodio y al derivado disulfónico.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al personal de la Sección Fluoroquímica su colaboración en la obtención y la interpretación de los espectros infrarrojos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) KOLTHOFF, I. M., BELCHER, R. — *Volumetric Analysis*. Inters. Publ., New York, 1957.
- (2) *Manual of Analytical Methods for the Determination of Uranium and Thorium in Ores*. New Brunswick Laboratory, Atomic Energy Commission, EE.UU. (1955).
- (3) MERZ, V., WEITH, W. — Ber., 6, 1511 (1873); Ber., 5, 283 (1872).
- (4) I. C. I. Ltd., Pat. francesa 718678, Junio 15, 1931; s/C.A., 26, 2748.
- (6) SARVER, L. A., KOLTHOFF, I. M. — *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 2902 (1931).
- (7) LEDERER, E. Y. M. — *Chromatography*, Elsevier Publ. Co., New York, 1954, p. 145.
- (8) PRISTERA, F. — *Anal. Chem.* 25, 844-56 (1953).

Recibido, Septiembre de 1960.

