

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

PACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



APLICACIONES DEL HIERRO ESPONJA  
EN SINTESIS ORGANICA

T E S I S

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL

PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRIA EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD QUIMICA ORGANICA

POR

NORMA NELLY TREVIÑO FLORES

1983

TM

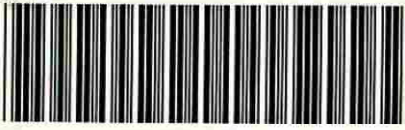
Z5521

FCQ

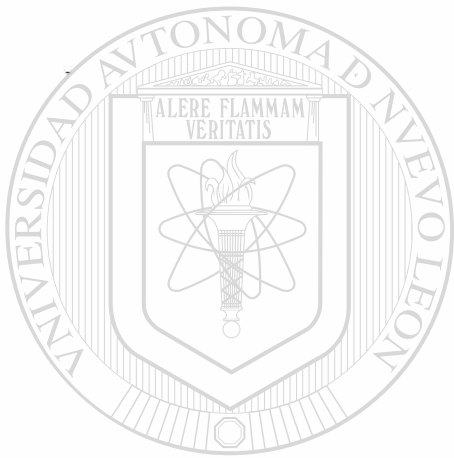
1983

T7





1020066875



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANIL

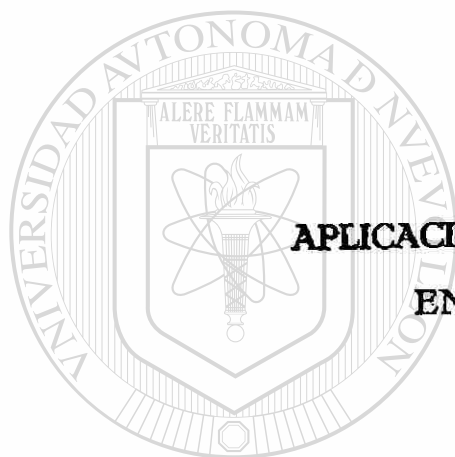
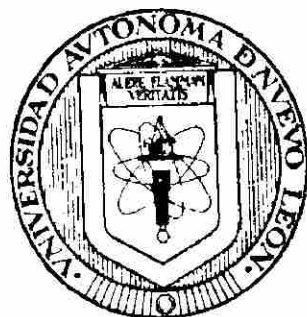
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

INVENTARIADO  
E. AUDITORIA  
U.A. de N.L.

®

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**  
**DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**APLICACIONES DEL HIERRO ESPONJA**  
**EN SINTESIS ORGANICA**

**T E S I S**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN**

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL**  
**DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS**

**PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE**

**MAESTRIA EN CIENCIAS**

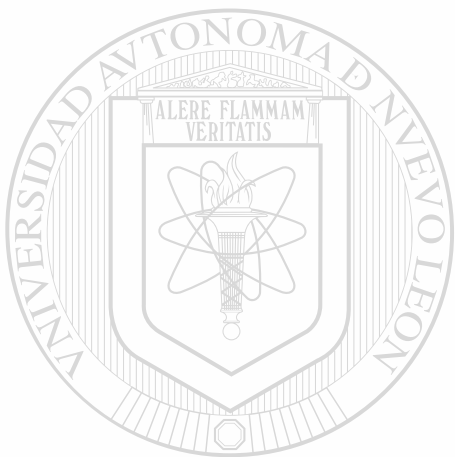
**ESPECIALIDAD QUIMICA ORGANICA**

**POR**

**NORMA NELLY TREVINO FLORES**

**1983**

TM  
ZSSZ1  
FCA  
1983  
†7



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



153128

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

Sr. Coordinador de la Maestría en Ciencias  
La Tesis elaborada por la:

Q.I. NORMA NELLY TREVINO FLORES  
intitulada

"APLICACIONES DEL HIERRO ESPONJA EN SINTESIS  
ORGANICA"

ha sido aceptada como requisito parcial para optar  
el grado académico de:

MAESTRO EN CIENCIAS

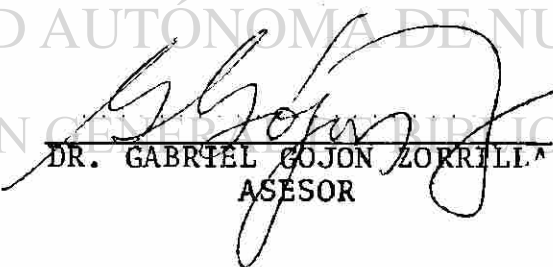
ESPECIALIDAD QUIMICA ORGANICA

En virtud de haber cumplido íntegramente con el re-  
glamento de Tesis vigente y a la vez solicitamos -  
de Usted la aprobación final.

Comité dictaminador de Tesis:

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

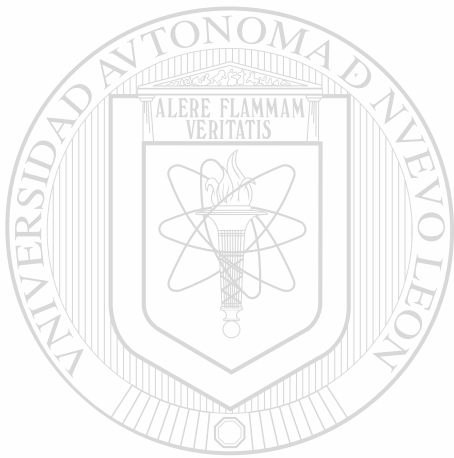
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

  
DR. GABRIEL GOJON ZORRILLA  
ASESOR

  
M.C. BLANCA E. VILLARREAL DE SALINAS  
SINODAL

  
Q.F.B. GLORIA ESQUIVEL DE LA ROSA  
SINODAL

  
M.C. BLANCA E. VILLARREAL DE SALINAS  
COORDINADOR DE LA MAESTRIA



# UANL

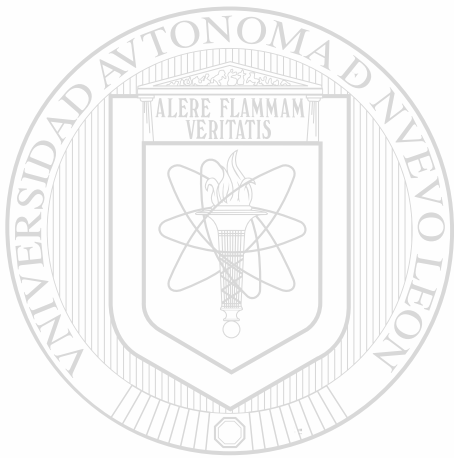
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Señor te doy gracias  
por el modo en que tú estás  
conmigo, que cada cosa pe-  
queña que yo haga me ayude  
a aprender algo nuevo.



Dedico este trabajo  
de Tesis con un pro-  
fundo cariño a mis  
Padres:

Felipa Flores Treviño  
Cristelo Treviño Hinojosa

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## AGRADECIMIENTOS

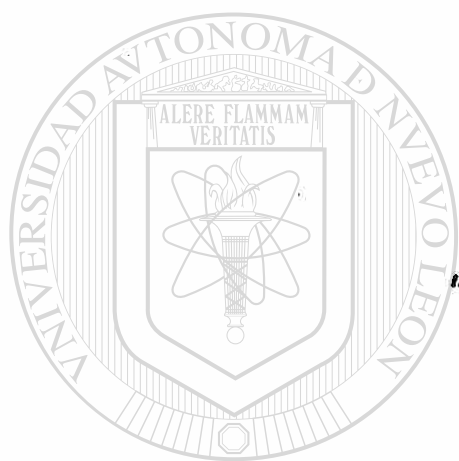
Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que colaboraron en la realización de este trabajo.

En el desarrollo experimental de esta investigación deseo agradecer su valiosa ayuda a la Q.I. Elva Margarita Nerio , a la Lab. Elva Nelly Flores Peña y a los alumnos del curso de Prácticas de Química Orgánica II de la División de Ingeniería y Ciencias Exactas de la Universidad Regiomontana.

En cuanto a la asesoría del trabajo y revisión del escrito agradezco al Dr. Carlos Martínez Dávila su contribución y muy especialmente al director de esta Tesis el Dr. Gabriel Gójon Zorrilla.

Finalmente mi más profundo agradecimiento por su dedicación, paciencia y eficiencia a las Secretarías que mecanografiaron este escrito, -- Sra. Aída Elizondo de Pérez y Sra. Carmen García Krausse.





APLICACIONES

DEL

"HIERRO ESPONJA"

EN

UANL

---

SINTESIS ORGANICA

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# INDICE

	Página
RESUMEN . . . . .	1
ANTECEDENTES E INTRODUCCION . . . . .	2
DESCRIPCION DE APARATOS Y REACTIVOS . . . . .	20
CAPITULO I:	
Determinación del Hierro Total y Metálico en el "hierro esponja" . . . . .	22
CAPITULO II:	
Reducción de compuestos Nitro a Aminas . . . . .	29
CAPITULO III:	
Conversión de Nitroalquenos a Cetonas . . . . .	48
CAPITULO IV:	
Reducción de Compuestos Carbonílicos a Alcoholes . . . . .	<del>57</del>
CAPITULO V:	
Acoplamiento de Haluros Benéficos . . . . .	62
CAPITULO VI:	
Deshalogenación de Derivados Dihalogenados Vecinales . . . . .	89
CAPITULO VII:	
Acoplamiento de Eteres Cloroalquílicos . . . . .	99
CAPITULO VIII:	
Descarboxilación de Ácidos Carboxílicos para preparar Cetonas Simétricas . . . . .	104
CAPITULO IX:	
Desulfuración de Mercaptanos . . . . .	114

	Página
CAPITULO X:	
Lactonización de 4-bromoesteres . . . . .	122
CAPITULO XI:	
Conversión de Alcoholes y Esteres en Halogenuros de Alquilo . . . . .	126
CAPITULO XII:	
Síntesis de Tioésteres Aromáticos . . . . .	132
CAPITULO XIII:	
Formación de Quelatos . . . . .	138
CAPITULO XIV:	
Optimización del Rendimiento en la Reacción de Acoplamiento del Cloruro de Bencilo con Hierro Esponja . . . . .	143
CONDENSACION DE RESULTADOS . . . . .	159
APENDICE . . . . .	162
DISCUSION DE RESULTADOS . . . . .	214
<hr/>	
CONCLUSIONES . . . . .	217
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS . . . . .	218

## RESUMEN

---

Se llevaron a cabo diversas reacciones entre substratos orgánicos y "hierro esponja" (obtenido por el proceso de reducción directa H<sub>2</sub>L) a fin de comparar los rendimientos de estas reacciones con aquéllos reportados cuando fueron utilizadas otras formas de hierro. Además, se optimizó el rendimiento de una reacción específica, la síntesis del 1,2-difeniletano.

Se encontró que el "hierro esponja" puede usarse para reducir grupos nitro, desulfurar mercaptanos, acoplar derivados halogenados, formar quelatos de hierro por reacción con  $\beta$ -dicetonas, convertir compuestos carbonílicos en alcoholes, sintetizar tioésteres aromáticos ( $2\text{Ar-H} + \text{S}_2\text{Cl}_2/\text{Fe} \longrightarrow \text{Ar}_2\text{S}$ ) y cetonas simétricas ( $2\text{RCO}_2\text{H} + \text{Fe} \longrightarrow \text{R-CO-R} + \text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), deshalogenar derivados dihalogenados vecinales, reducir nitroalquenos a cetonas y convertir ( $\text{Fe}/\text{I}_2$ ) alcoholes y ésteres en haluros de alquilo con rendimientos comparables a los obtenidos empleando hierro de alta pureza.

En el caso de la optimización se logró aumentar en alto grado el porcentaje de rendimiento reportado en la literatura. Se llegó además a la conclusión de que en muchos casos el menor peso específico, mayor dispersabilidad y mayor porosidad del "hierro esponja" facilita considerablemente su reacción con substratos orgánicos.

Por último, se introdujo una significativa innovación en el procedimiento empleado para acoplar haluros bencílicos; esta innovación permite duplicar los rendimientos reportados previamente en la literatura utilizando insumos más baratos. El nuevo método es casi seguramente aplicable al acoplamiento de otros tipos de derivados halogenados, tales como los alílicos.

## ANTECEDENTES E INTRODUCCION

Entre las consideraciones que se tomaron en cuenta para realizar esta investigación se encuentran las siguientes:

- (1) El bajo costo del "hierro esponja", si lo comparamos con el hierro metálico de alta pureza. Según información proporcionada por HYL (industria productora del "hierro esponja") 500 g de "hierro esponja", en forma de "pellets" tienen un costo aproximado de \$4.00. El costo de 500 g de hierro de alta pureza, oscila entre \$700.00 y \$3,000.00.
- (2) El alto contenido de hierro metálico en el "hierro esponja". Se ha reportado<sup>1</sup> un contenido de hierro metálico en una muestra típica de "hierro esponja" de 88.1%, así como también un contenido de hierro total de 88.8%. Para comprobar estos datos, se analizó el contenido de hierro metálico y hierro total en el "hierro esponja" empleado, obteniéndose resultados muy cercanos a los reportados. La metodología del análisis y los resultados serán descritos en este escrito.
- (3) El alto contenido de ganga en el "hierro esponja" El "hierro esponja" además de contener hierro metálico y óxidos de hierro ( $Fe_2O_3$  y  $FeO$ ) contiene<sup>1</sup>, carbono (1.83%), fósforo (0.36%), azufre (0.011%), oxígeno (2.3%) además lo que se conoce como ganga, que consiste en  $SiO_2$  (3.5%),  $MgO$  (0.8%),  $Al_2O_3$  (0.8%),  $CaO$  (0.8%) o sea, que el porcentaje de materiales diferentes a hierro metálico en el "hierro esponja" es aproximadamente 12%. No se conocía con certeza el efecto que esta ganga podría causar sobre los rendimientos en las reacciones estudiadas; por lo tanto, esta fue otra de las razones que motivaron la realización de la presente investigación.
- (4) La extensa información obtenida acerca de estudios de reacciones en donde intervengan otras formas de hierro diferentes a "hierro esponja". Existen más de 20 tipos genéricos de reacciones orgánicas en donde el hierro metálico participa como uno de los reactantes. Para esta investigación, se seleccionaron las reacciones que se describen a continuación.

cionaron para su estudio 12 tipos de estas reacciones orgánicas.

- (5) El reducidísimo número de reportes de trabajos en donde el "hierro esponja" se involucre en reacciones orgánicas.

Fred Zapffe<sup>3,4,5,8</sup> y D. K. Taylor<sup>2,6,7</sup> reportan trabajos en donde el "hierro esponja" es utilizado en procesos industriales para purificar gas natural, por eliminación de sulfuro de hidrógeno y mercaptanos. Estas son las pocas referencias de aplicaciones del "hierro esponja", en donde se involucra alguna reacción orgánica. Sin embargo el enfoque de estos trabajos es totalmente distinto al del presente estudio: en esos trabajos no se estudió ni siquiera superficialmente las reacciones orgánicas involucradas, solo se proponen la determinación de la disminución del contenido de azufre en el gas natural.

- (6) El "hierro esponja" posee gran estabilidad química. Raúl Quintero y G.E. Mc Combs<sup>9</sup> reportan que esta estabilidad es debida principalmente a dos factores: (a) Una temperatura de reducción alta, lo cual da como resultado una alta resistencia a la oxidación una vez que el "hierro esponja" ha sido enfriado y descargado y (b) la depositación de carbono a la forma de  $Fe_3C$ , formando una capa protectora contra la reoxidación, puesto que el hierro combinado con carbón está menos disponible al oxígeno que el hierro metálico.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

- (7) La sustitución de otras formas de hierro por el "hierro esponja" en procesos industriales no involucraría el uso de tipo de equipo diferente al utilizado anteriormente. Además, se puede afirmar que la materia prima ("hierro esponja") es muy abundante.

En cuanto a los tipos genéricos de reacciones orgánicas seleccionados (ver páginas 6 y 7) se escogieron para su estudio varias reacciones específicas (ver páginas 8 a 19) en base a que en todos los casos se utilizaban condiciones de trabajo simples, no se empleaban altas temperaturas, todas las reacciones se llevaban a cabo a presión atmosférica, no se manejaban reactivos ni productos en estado gaseoso (excepto nitrógeno, bromuro y cloruro de hidrógeno).

Los distintos tipos de reacciones orgánicas estudiadas serán tratadas en capítulos separados y en cada uno de estos se expondrá, para cada reacción específica: (a) algunas generalidades, (b) las ecuaciones de las reacciones involucradas, (c) los procedimientos experimentales, (d) las observaciones y (e) -- los resultados obtenidos.

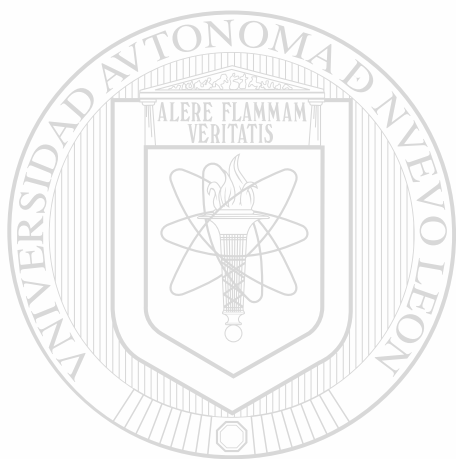
Es importante aclarar que en esta investigación no se efectuó ningún estudio mecanístico de las reacciones, todo el trabajo está enfocado desde el punto de vista puramente sintético, específicamente, el objetivo de este estudio -- fué determinar los rendimientos de todos los productos obtenidos.

Tampoco estaba dentro de los objetivos de esta investigación, el de realizar un análisis exhaustivo de los productos obtenidos en las diferentes reacciones, generalmente se suponía que los productos sintetizados eran los mismos reportados en la literatura ya que su caracterización estaba bien fundamentada en tales reportes.

A pesar de esto, para la mayoría de los productos sintetizados, se cuenta con las propiedades físicas más características (punto de fusión, punto de ebullición, índice de refracción) y con sus espectros del infrarrojo. Para algunos productos también se tienen los resultados de su composición porcentual experimental, para dos de los productos se determinó el espectro de absorción en la región visible. También se cuenta con espectros de resonancia magnética -- nuclear (2 compuestos) y además se analizó el rendimiento de una reacción (-desulfuración del dodecanotiol) por medio de cromatografía de gases.

Los porcentajes de rendimiento fueron determinados de la manera más común a partir de peso o el volumen de los productos obtenidos. No se tuvo la posibilidad de efectuar el análisis de los productos por métodos instrumentales, -- como cromatografía de gases, debido a las propiedades de los productos, ya -- que la mayoría, eran sustancias con altos puntos de ebullición, que hacían im posible su análisis por medio del cromatógrafo de gases.

Finalmente, otro objetivo de este trabajo fué el de optimizar los rendimientos de la reacción de acoplamiento del cloruro de bencilo para sintetizar el dibencilo; los detalles de este proceso de optimización se describen en la última parte de este escrito.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

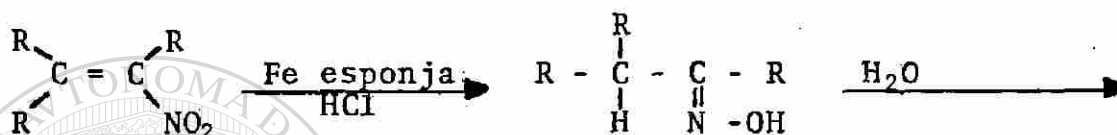


## REACCIONES GENERICAS ESTUDIADA.

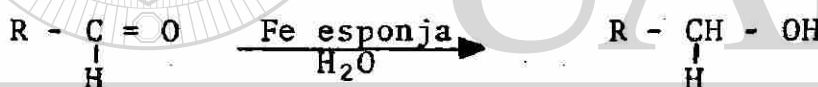
(1) Reducción de grupos nitro



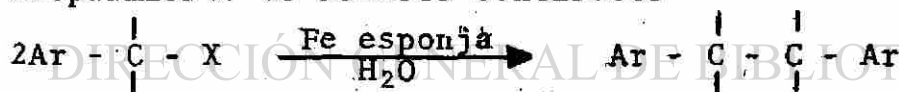
(2) Conversión de nitroalquenos en compuestos carbonílicos



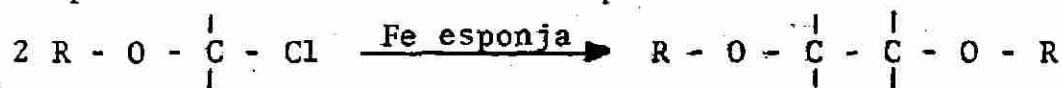
(3) Reducción de grupos carbonilo



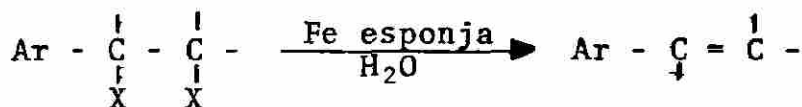
(4) Acoplamiento de haluros bencílicos



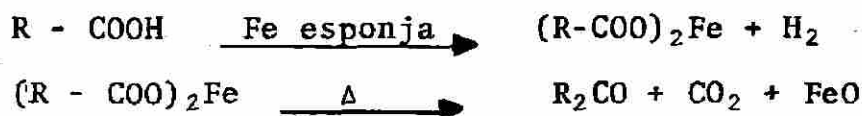
(5) Acoplamiento de éteres cloroalquílicos



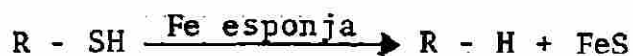
(6) Reacciones de eliminación de derivados dihalogenados vecinales



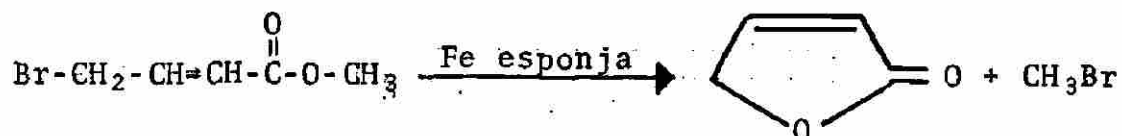
(7) Conversión de ácidos carboxílicos en cetonas



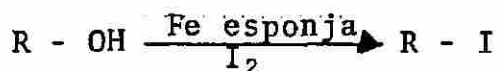
(8) Desulfuración



(9) Formación de lactonas



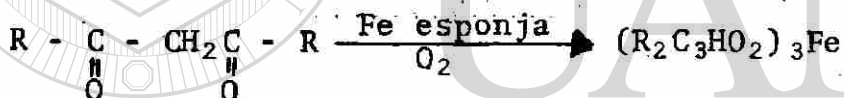
(10) Conversión de alcoholes y ésteres en haluros de alquilo



(11) Síntesis de tioéteres aromáticos



(12) Formación de quelatos de hierro



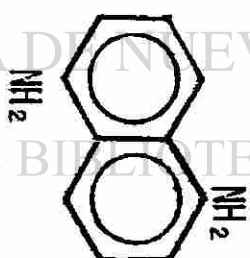
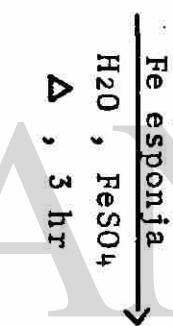
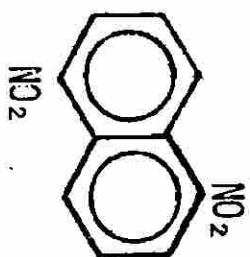
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

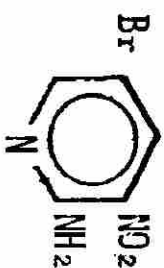
REACCIONES PROBADAS

REDUCCION DE DERIVADOS NITRO ALQUILICOS Y AROMATICOS A AMINAS

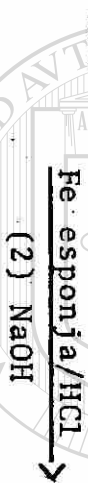
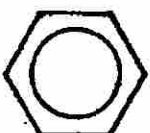


Relación Molar  
Fe esponja/sustrato

9.1



8.4



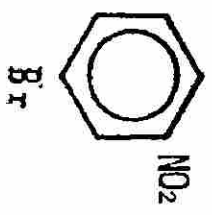
3.2



Fe esponja/HCl  
 $\Delta$ , 6 h.



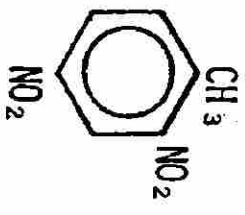
2.8



Fe esponja/HCl  
 (2) NaOH



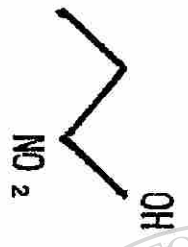
2.8



Fe esponja/HCl  
 (2) KOH/EtOH  
 (3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6N



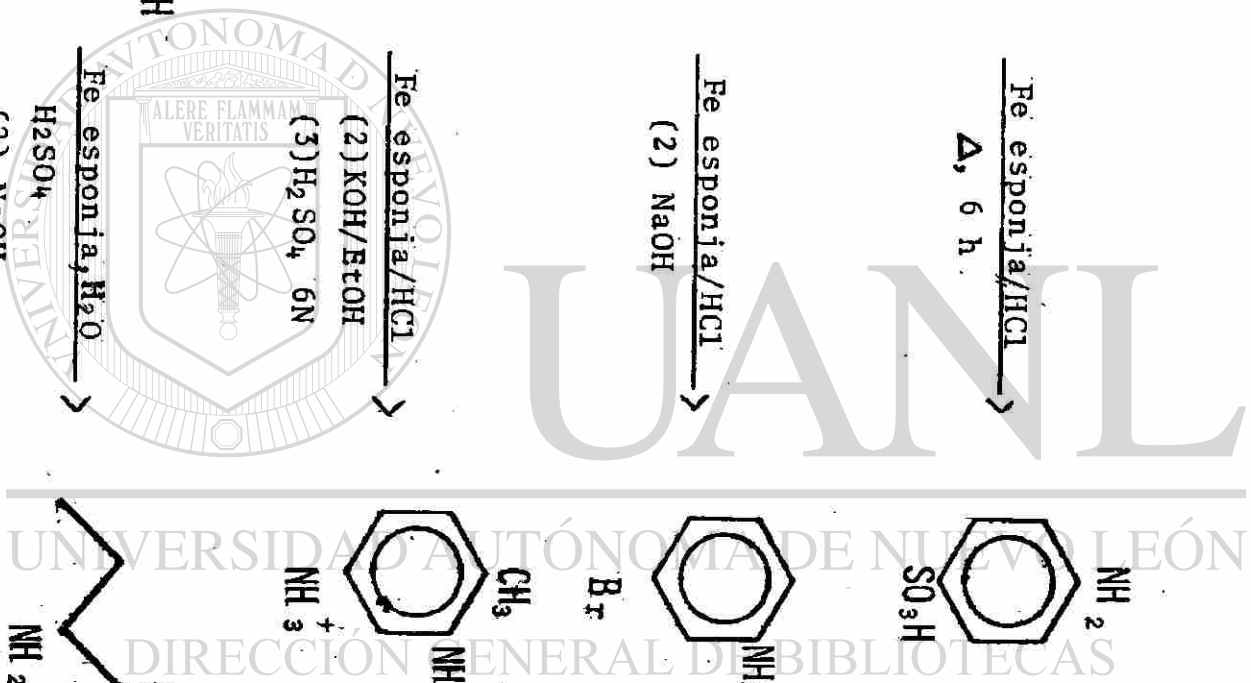
SO<sub>4</sub><sup>+</sup>  
 4.8



Fe esponja, H<sub>2</sub>O  
 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 (2) NaOH

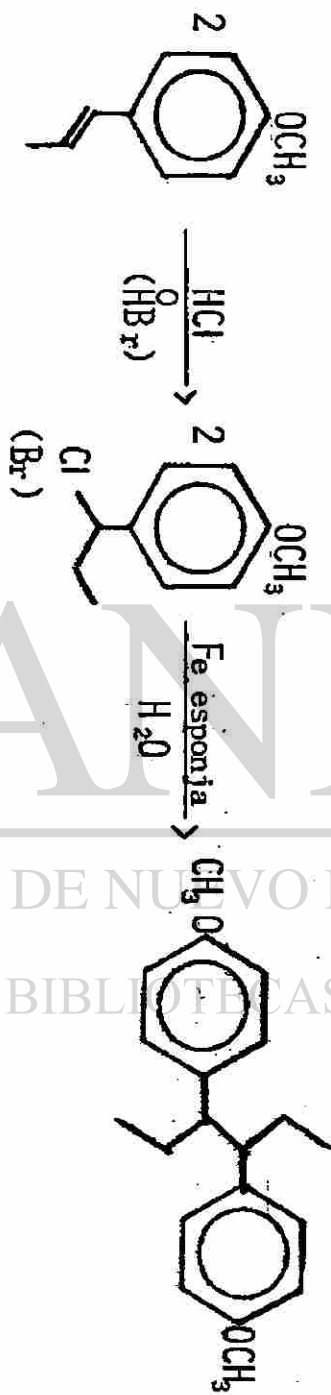


3.5

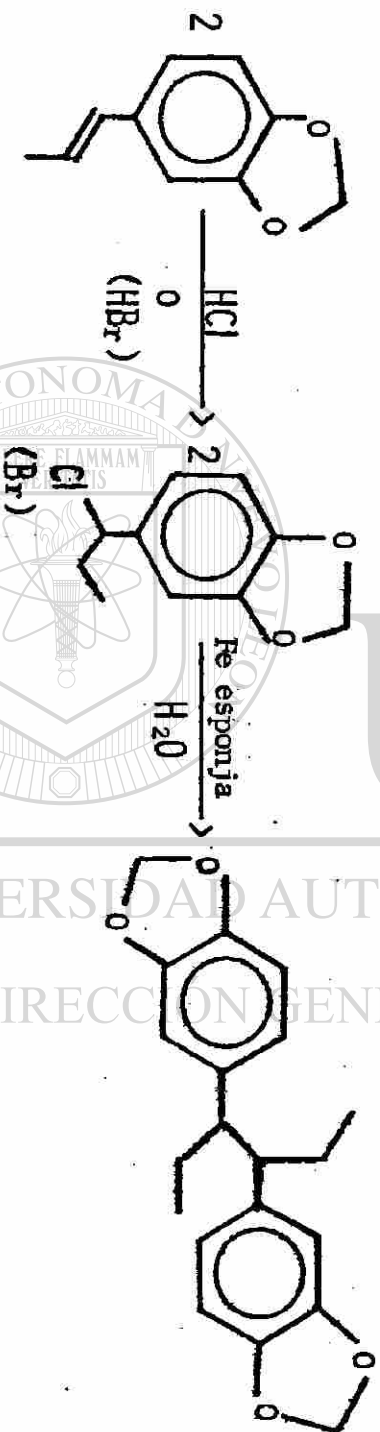




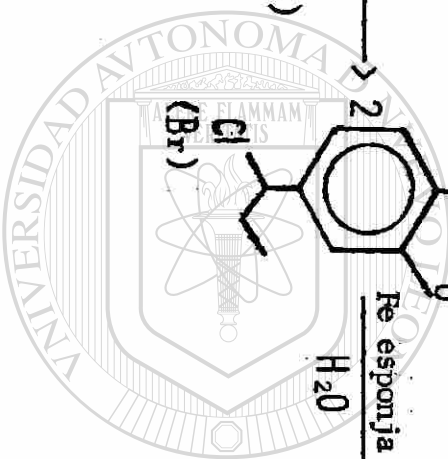
REACCIONES DE ACOPPLAMIENTO DE HALUROS BENZILICOS



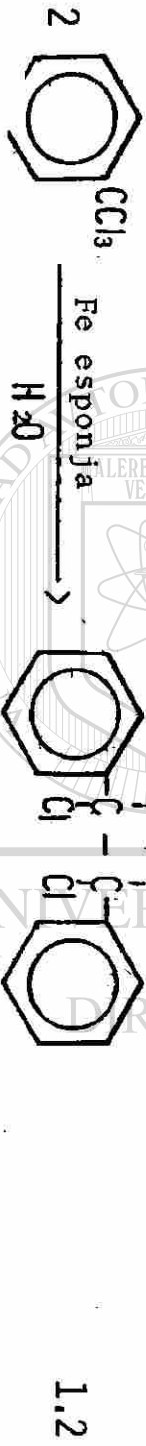
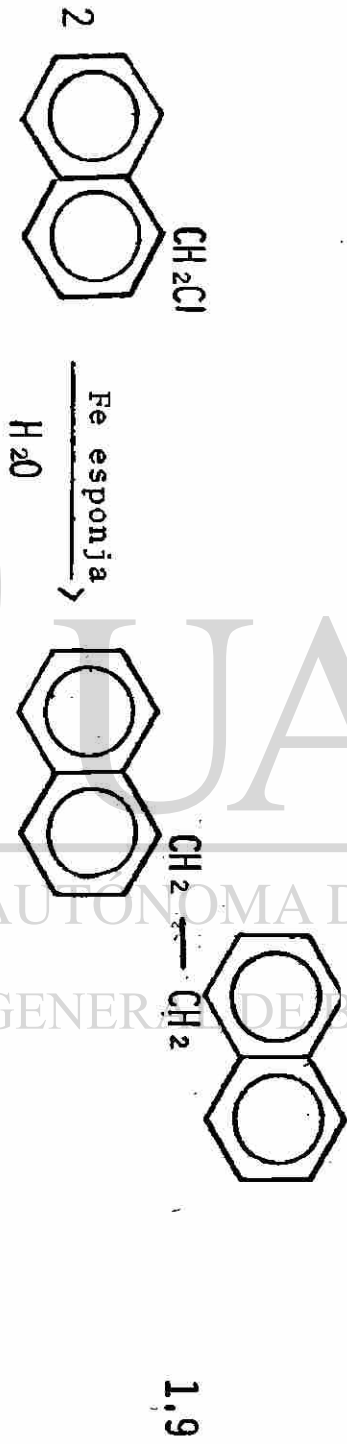
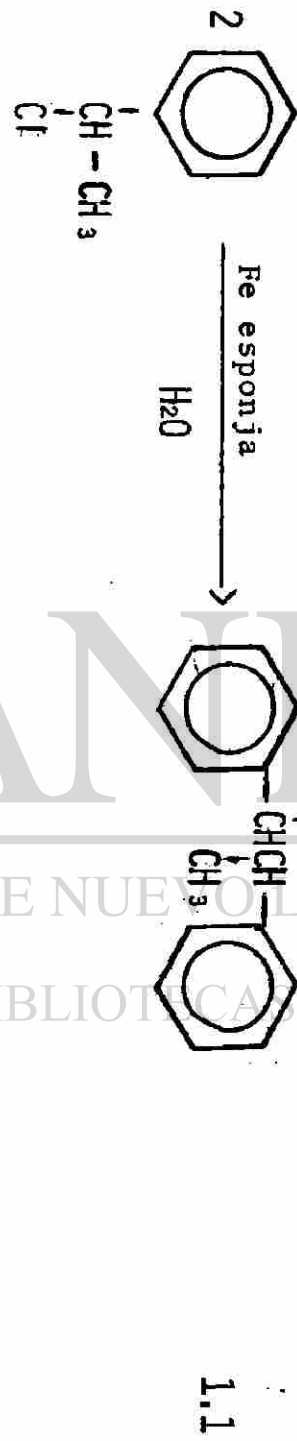
1.7  
1.3

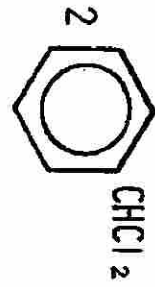


1.2  
0.9



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





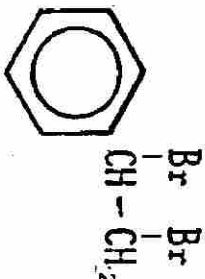
1.5

ACOPLAMIENTO DE ETÉRES CLOROALQUÍLICOS

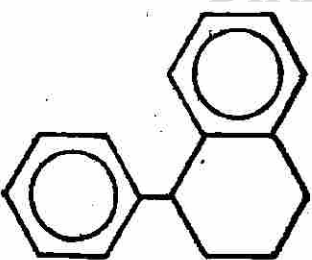


1.6

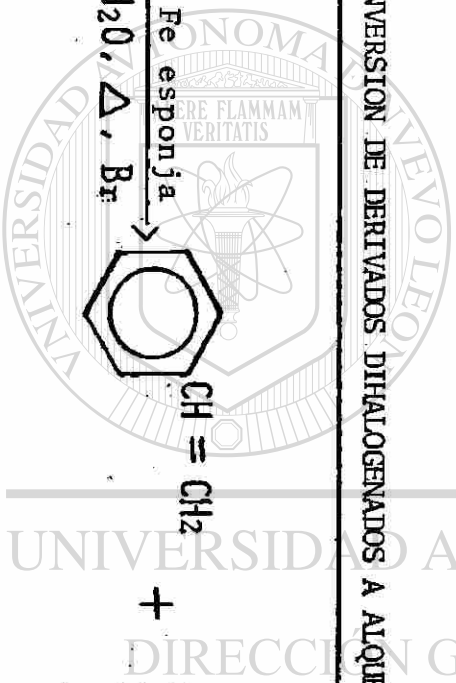
CONVERSION DE DERIVADOS DIHALOGENADOS A ALQUENOS



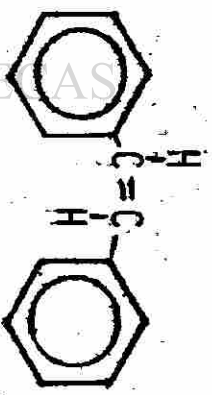
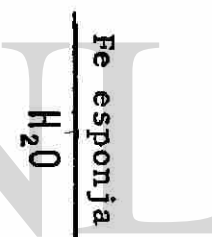
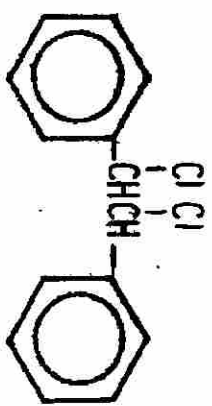
+



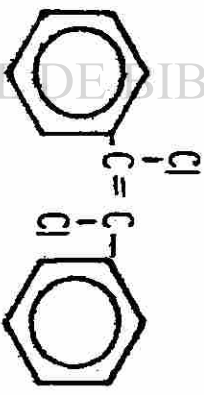
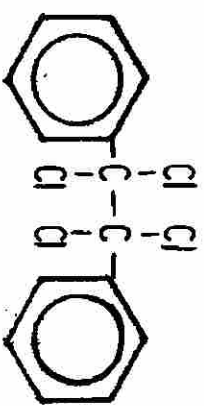
0.84





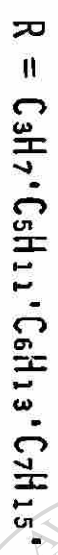
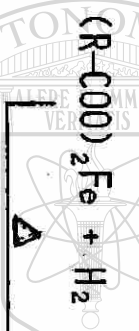
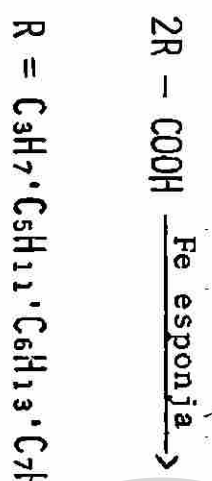


35

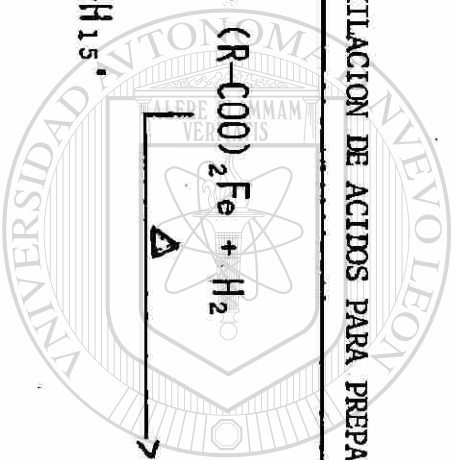


140

DESCARBOXILACION DE ACIDOS PARA PREPARAR CETONAS SIMETRICAS

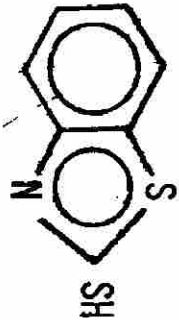


1.2

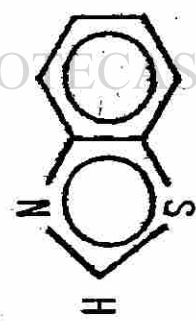


UANL  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

DESULFURACION



Fe esponja  
HOAC, EtOH  
36hr, Δ



2,3



Fe esponja  
5 min, 250°C



0.7 - 6.0

FORMACION DE LACTONAS

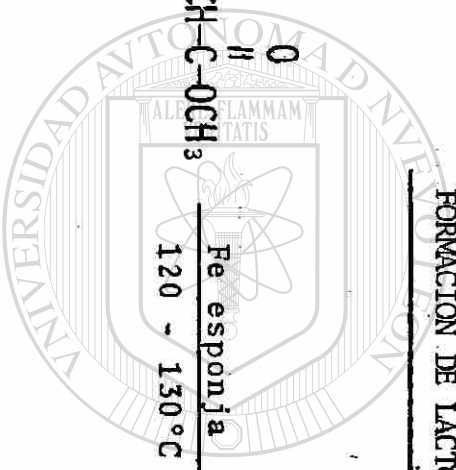


Fe esponja  
120 - 130°C

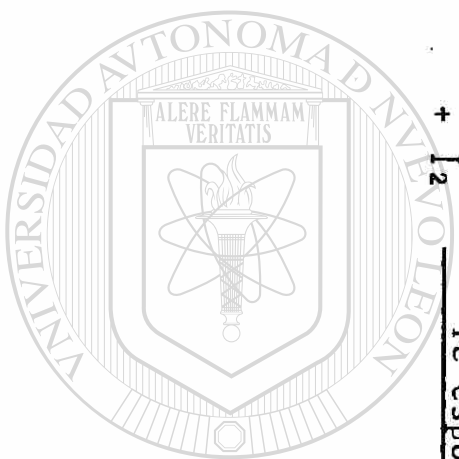
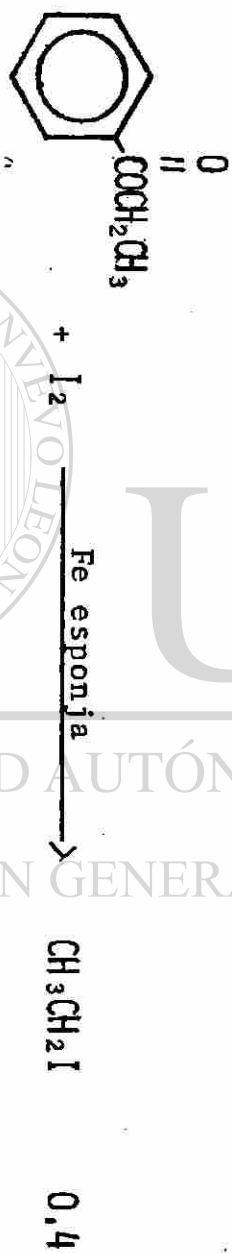


+  $\text{CH}_3\text{Br}$

1.5



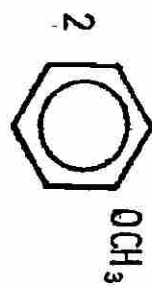
CONVERSION DE ALCOHOLES Y ESTERES EN HALUROS DE ALQUILIO



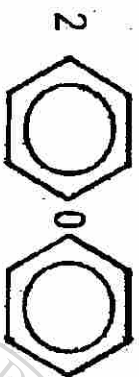
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

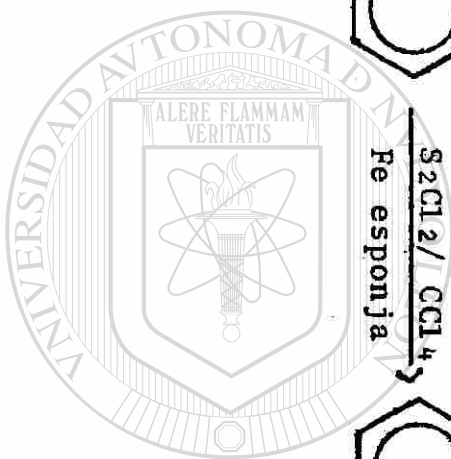
SINTESIS DE TIOETERES AROMATICOS



0,001

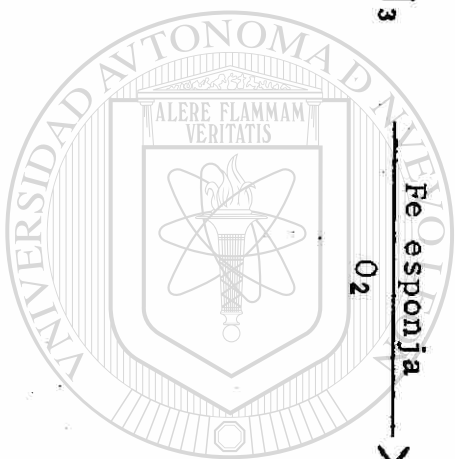
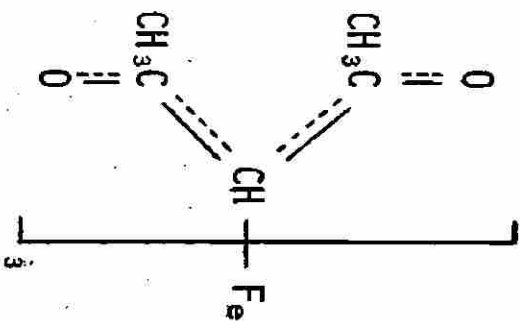
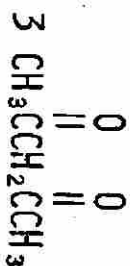
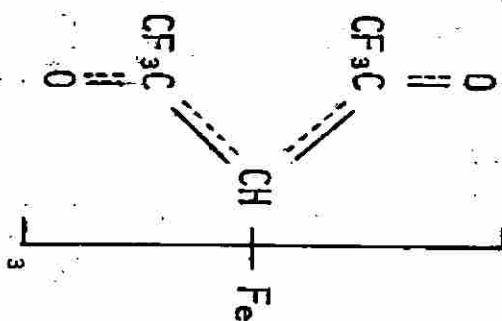


0,001



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

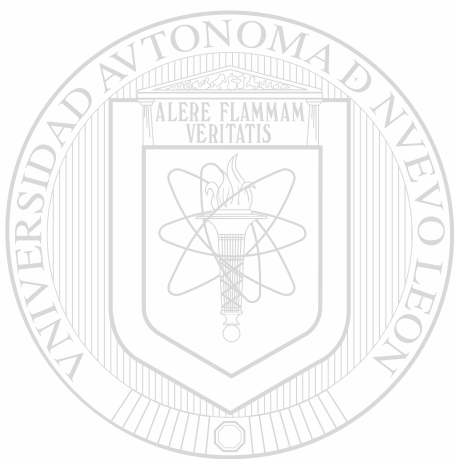
## FORMACION DE QUELATOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

REACCION DE ACOPLAMIENTO DEL CLORURO DE BENCILO  
PARA OPTIMIZAR EL RENDIMIENTO DEL DIBENCILO



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## DESCRIPCION DE LOS APARATOS

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron determinados en un espectrómetro RMN, marca Varian; los espectros de infrarrojo fueron determinados en dos tipos de aparatos, un espectrofotómetro Perkin-Elmer 337 (Grating infrared spectrophotometer) y un espectrofotómetro Beckman 4210.

Los espectros del visible fueron determinados en un espectrofotómetro Specord UV-VIS marca Karl Zeiss (Jena).

Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Electrothermal.

El Cromatógrafo de gases utilizado fué marca Varian ( series 1400 Varian Aerograph ).

Los índices de refracción fueron medidos en un aparato ERMA (No. de serie 16555).

## DESCRIPCION DE REACTIVOS

El "hierro esponja" fué donado por la empresa "HyL" y se utilizó en forma de polvo finamente dividido, no se determinó ni se controló el número de malla en ninguno de los experimentos.

La mayor parte de los reactivos orgánicos utilizados fueron conseguidos a través de Eastman Kodak (E) y Aldrich Chemical Co. (A) algunos pocos de Pfaltz and Bauer Inc. (P), Matheson Coleman (Mat), Mallinckrodt (M) y Fisher (F). A continuación se indica la procedencia de cada reactivo orgánico utilizado y el grado de pureza que presentaban: 2-amino-5-bromo-3-nitro piridina (E, QP) 1,5-dinitro naftaleno (A, analítico), nitrobenceno (M, QP), m-bromonitrobenceno, (E, QP), 2,4-dinitro tolueno (A, QP), cloruro de p-nitro-

bencensulfonilo (E, QP), 2-nitro-1-butanol (E, QP) anisaldehido (E, QP), benzaldehido (E, QP), heptaldehido (E, QP), benzotricloruro (E, QP), cloruro de benzalo (P, Q P), trans-anetol (A, QP), isosafrol (E, QP),  $\alpha$ -cloroetilbenceno (P, QP), 1-(clorometil) nafenaleno (A, IR G.L.), estireno (A, QP), paraformaldehido (E, Q P), butanol (F, QP), ácido butírico (F, QP), ácido hexanóico (E, reactivo), ácido heptanóico (E, QP), ácido octanóico (E, QP), 2-mercaptobenzotiazol (E, QP), 1-dodecanotiol (E, QP), 4-bromocrotonato de metilo (A, QP), benzoato de etilo (E, QP), anisol (E, QP), cloruro de bencilo (E y M, QP), nitroetano (E, QP); todos los solventes usados, metanol, acetona, éter de petróleo, éter etílico, tolueno, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y el ácido acético fueron conseguidos de Productos Monterrey, S.A. (reactivo analítico) y J.T. Baker. Los reactivos inorgánicos se consiguieron a través de J.T. Baker (B) y de Productos Químicos Monterrey, S.A (PM), el nombre de estos reactivos, su procedencia y su grado de pureza se indican a continuación: Sulfato de sodio anhidro (B, reactivo), cloruro de calcio (PM, QP), yodo (B, U.S.P.), ácido sulfúrico (PM, QP), ácido clorhídrico (B y PM, QP), ácido fosfórico (B, reactivo), yoduro de sodio y de potasio (B, reactivo), hidróxido de amonio y de sodio (PM, QP), sulfato ferroso (B, reactivo), hidróxido de bario y de calcio (B, reactivo), cloruro de sodio (P M, QP) bromuro de sodio (B, reactivo), bisulfito y tiosulfato de sodio (B, reactivo).

#### DETERMINACION DE LA COMPOSICION CENTESIMAL

La determinación de composición centesimal fué realizada en Galbraith Laboratories, Inc., P.O. Box 4187, Knoxville, Tenn., 37921, (615) 5-46-13-35.



## CAPITULO I

### DETERMINACION DEL HIERRO TOTAL Y METALICO EN EL HIERRO ESPONJA

Con el fin de caracterizar el "hierro esponja" con el que se trabajó, se llevó a cabo el presente análisis.

#### 1.1. - Determinación de hierro metálico.

Se analizaron 5 muestras de un lote de "hierro esponja" para determinar su contenido de hierro metálico.

Mediante este análisis se determina específicamente el porcentaje de hierro metálico que contiene el mineral.

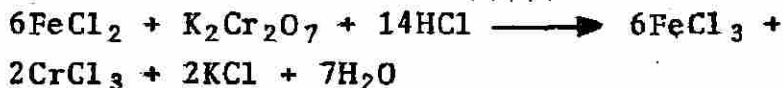
Este método se basa en una disolución selectiva del hierro metálico con cloruro mercuríco, formándose cloruro ferroso el cual es oxidado a cloruro férrico por medio del dicromato de potasio en presencia del indicador defenilamino sulfonato de bario.

Las reacciones que se efectúan durante la determinación son las siguientes:

Disolución con cloruro mercuríco



Titulación con dicromato de potasio



Procedimiento Experimental.

- 1.- Pesar 0.500 g de muestra seca y pulverizada.
- 2.- Pasar cuidadosamente la muestra a un matraz volumétrico de 100 mL y añadir 40 mL de solución de cloruro --mercuríco al 10%.
- 3.- Agitar y calentar a ebullición, mantenerlo hirviendo suavemente por 10-12 minutos.
- 4.- Sacar de la estufa y aforar a 100 mL; dejar enfriar en reposo para que se asiente el precipitado.
- 5.- Filtrar sobre papel filtro, desechando los primeros 15 mL del filtrado.
- 6.- Tomar 50 mL con una pipeta y pasarlos a un matraz de 500 mL.
- 7.- Añadir 10 mL de una mezcla ácido sulfúrico 15% - ácido fosfórico 15% (1:1) y 1 mL del indicador difenil-amino sulfonato de bario\*.
- 8.- Titular con solución de dicromato de potasio 0.0447 N hasta vire a color violeta y anotar la lectura obtenida.

\* Nota: La solución de difenilamino sulfonato de bario se preparó disolviendo 3 g del indicador en 1 L de agua.

El mismo procedimiento se siguió para tratar dos muestras de 0.500 g (0.009 at. g) cada una de un estandar de hierro 95.4% de pureza (reducido por H<sub>2</sub>, J. T. Baker).

#### Cálculos y Resultados.

Los cálculos se basaron en la titulación de las 2 muestras del estandar de hierro 95.4% de pureza. Los resultados fueron:

Muestra	Volumen consumido de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0.0447N
1	93.3 mL
2	93.3 mL

El porcentaje de hierro metálico en el lote analizado de "hierro esponja" se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ hierro metálico} = \text{mL de } K_2Cr_2O_7 \times \frac{\% \text{ Fe del estandar}}{\text{mL de } K_2Cr_2O_7 \text{ consumidos por el estandar}}$$

$$\% \text{ hierro metálico} = \text{mL de } K_2Cr_2O_7 \times \frac{95.4\%}{93.3 \text{ mL}}$$

Se analizaron 5 muestras del lote de "hierro esponja", los resultados fueron los siguientes:

Muestra	mL de $K_2Cr_2O_7$ consumidos	% Fe metálico
1	76.4	78.1
2	76.2	77.9
3	77.2	78.9
4	76.5	78.2
5	75.3	77.0

En base a los resultados anteriores se determinó que el contenido promedio de Fe metálico en el lote de "hierro esponja" analizado es de 78.0%.

La desviación estandar calculada para este método de análisis fue de + 0.7. Por lo tanto el porcentaje de hierro metálico en el "hierro esponja" es de 78.0 ± 0.7%.

### 1.2.- Determinación del hierro total.

La determinación del fierro total en el "hierro esponja" está basada en la oxidación del hierro ferroso ( $Fe^{+2}$ ) a hierro férrico ( $Fe^{+3}$ ) por medio de dicromato de potasio en presencia de un indicador (difenil-amino sulfonato de bario). Las reacciones que se efectúan durante la determinación son las siguientes:

1.- Disolución con ácido clorhídrico.



2.- Reducción con cloruro de estaño (II).



3.- Eliminación del exceso de cloruro de estaño (II).



4.- Titulación con dicromato de potasio.



#### Procedimiento Experimental.

1.- Pesar 0.500 g de muestra seca y pulverizada.

2.- Pasar la muestra a un matraz y disolver con 40 mL de ácido clorhídrico concentrado y calentar suavemente -- hasta disolución completa.

3.- Sacar de la estufa y agregar inmediatamente y gota a gota una solución de cloruro de estaño (II) hasta decolorar la solución en ebullición.

4.- A la solución decolorada agregar 50-100 mL de agua destilada y dejar enfriar.

5.- Añadir en seguida 10 mL de solución de  $\text{HgCl}_2$  10%, 10 mL de solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15% (1:1), 1 mL de indicador difenil-amino sulfonato de bario, agitar un poco para homogenizar la mezcla.

6.- Titular la mezcla anterior con dicromato de potasio hasta un vire azul violeta.

El mismo procedimiento anterior se efectuó para analizar 2 muestras de un Std de hierro 95.4% de pureza (reducido por  $\text{H}_2$ ).

#### Calculos y Resultados.



Muestra	Volumen consumido de $K_2Cr_2O_7$ 0.0447N (mL)
1	96.2
2	83.3
3	97.8
4	95.6
5	92.4

Se utilizó un estandar de hierro metálico al 97.5% de pureza.

Muestra	Volumen consumido de $K_2Cr_2O_7$ 0.0447N (mL)
1	112.5
2	108.2

En base a los resultados anteriores se encontro un contenido promedio de hierro metálico en el "hierro esponja" de -- 83.4%.

### Determinación de hierro total.

Para la determinación del contenido de hierro total se analizaron 5 muestras y los resultados fueron los siguientes:

Muestra	Volumen consumido de $K_2Cr_2O_7$ 0.0447N (mL)
1	197.6
2	180.3
3	178.9
4	179.0
5	180.2

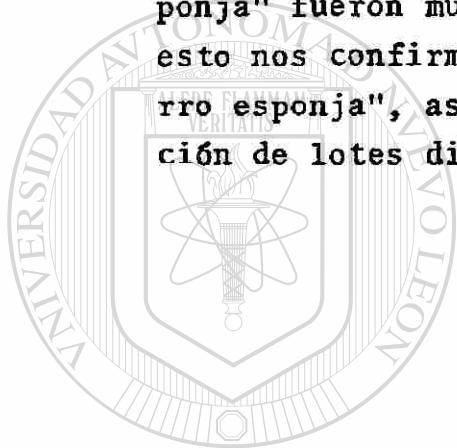
Se analizo el mismo estandar de Fe al 97.5% de pureza siguiendo el mismo método y los resultados fueron:

Muestra del Std de Fe	Volumen consumido de $K_2Cr_2O_7$ 0.0447N (mL)
1	282.2

Muestra del Std de Fe	Volumen consumido de $K_2Cr_2O_7$ 0.0447N (mL)
2	282

De acuerdo a estos resultados se determino que el porcentaje promedio de fierro total en el "hierro esponja" es de -- 88.6%.

Los resultados de esta segunda serie de análisis efectuada mucho tiempo después, y con un lote distinto de "hierro esponja" fueron muy semejantes a los obtenidos inicialmente; esto nos confirma la elevada estabilidad química del "hierro esponja", así como también la uniformidad en la composición de lotes diferentes.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO II

### REDUCCION DE COMPUESTOS NITRO A AMINAS

#### 2.1.- Generalidades.

Los compuestos nitro, aromáticos y alifáticos, pueden ser reducidos a aminas<sup>10</sup>, aunque la reacción se ha aplicado más a menudo a compuestos nitro aromáticos, por su mayor disponibilidad. Muchos agentes reductores han sido utilizados, entre ellos (1) zinc, estaño y hierro (y algunas veces otros metales) y ácido<sup>11</sup>, (2) hidrogenación catalítica<sup>12</sup>, (3) sulfuros, tales como bisulfuro de sodio (NaHS) o sulfuro de amonio<sup>13</sup>, (4) tricloruro de aluminio-trihidruro de aluminio e (5) hidracina y un catalizador<sup>14</sup>. El hidruro de litio y aluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ) reduce compuestos nitro alifáticos a aminas, pero con derivados nitro aromáticos los productos son compuestos azo<sup>15</sup>.

Lo que se intentó en esta investigación fué incluir dentro de todos los tipos de agentes reductores mencionados antes, el "hierro esponja" en medio ácido ó bien, en medio neutro, utilizando sulfato ferroso en proporción catalítica para obtener la conversión de grupos nitro en grupos amino.

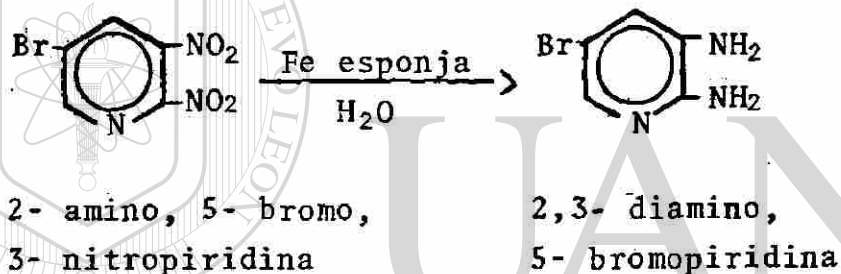
La importancia de esta reacción de reducción es muy grande, debido a la amplia aplicación que tienen las aminas (especialmente las aromáticas) en síntesis orgánica, por ejemplo: en la fabricación de colorantes, medicamentos, productos químicos para acelerar la vulcanización del caucho, etc.



## 2.2.- Preparación del 2,3-diamino, 5-bromo piridina.

El compuesto que se redujo fue el 2-amino, 5-bromo 3-nitro piridina. Para llevar a cabo esta reducción se requirió sintetizar previamente el compuesto a partir de la 2-amino piridina. El rendimiento reportado<sup>16</sup> para esta reducción es 69-76%, también se reportó un punto de fusión de 163°C para el producto.

### Reacción.



### Procedimiento Experimental.

A un matraz provisto de un condensador y un agitador se le agregan 10.9 g (0.05 moles) del 2-amino, 5-bromo, 3-nitropiridina, 30 g (0.42 at. g)\* de "hierro esponja", 40 mL de etanol al 95%, 10 mL de agua y 0.5 mL de ácido clorhídrico concentrado; la mezcla es calentada en un baño de vapor y agitada durante 1 hora, al final de este período el hierro es removido por filtración y es lavado tres veces con porciones de 10 mL de etanol caliente al 95%. El filtrado y los lavados son evaporados a sequedad y el residuo oscuro que corresponde al producto de reacción es recristalizado en agua.

\* La cantidad de atomos-gramo de "hierro esponja", en es

te caso, como en todos los siguientes, se calculó con siderando el porcentaje de hierro metálico que cont nía el "hierro esponja".

### Observaciones.

La reducción del 2-amino, 3-nitro, 5-bromo piridina se lle-  
vó a cabo cuatro veces, 3 de éstas utilizando "hierro espon-  
ja" y una utilizando hierro purificado (J.T . Baker, 95% pu-  
reza).

En el primer experimento el producto recristalizado quedó -  
de color verde y en el filtrado aparecieron más cristales -  
en forma de agujas de color amarillo oscuro; se juntaron -  
estos cristales y el peso fué de 4.2 g, con un intervalo de  
fusión de 165-170°C.

En el segundo experimento realizado con "hierro esponja" se  
elevaron al doble las cantidades de los reactivos, el pro-  
ducto después de la recristalización quedó de color amari-  
llo y pesó 5.4 g el punto de fusión fue de 166-168°C. En  
el tercer experimento con "hierro esponja" se obtuvieron i-  
nicialmente 2.43 g solamente, se concentró el licor madre  
de la recristalización y se obtuvieron 1.2 g más de crista-  
les; en total fueron 3.6 g. Se les determinó el punto de -  
fusión y fué de 178-179°C. Se recristalizó una segunda vez  
este producto y se obtuvieron 1.78 g, con punto de fusión -  
de 182-184°C.

Por último, cuando se utilizó el hierro purificado se obtu-  
vieron 2.83 g de producto, con punto de fusión de 175-180°C.

### Resultados Obtenidos.

Los rendimientos de esta reacción así como los pesos y puntos de fusión de los productos se presentan en la Tabla No. 1.

TABLA NO. 1

Resultados de la reducción de la 2-amino, 5-bromo, 3-nitropiridina.

Experi- mento	Tipo de Fe	Cantidad de Producto g (moles)	Punto de Fu- sión (°C)	% Rendimiento
1	esponja	4.2 (0.022)	165 - 169	44
2	esponja	5.4 (0.028)	166 - 168	29
3	esponja	3.6 (0.019)	178 - 179	38
4	95% pureza	2.8 (0.015)	175 - 180	30

Se recristalizó el producto obtenido en el experimento 3 y se obtuvieron 1.78 g (0.009 moles), que corresponden a un 18% de rendimiento: el punto de fusión en este caso fue 180-181°.

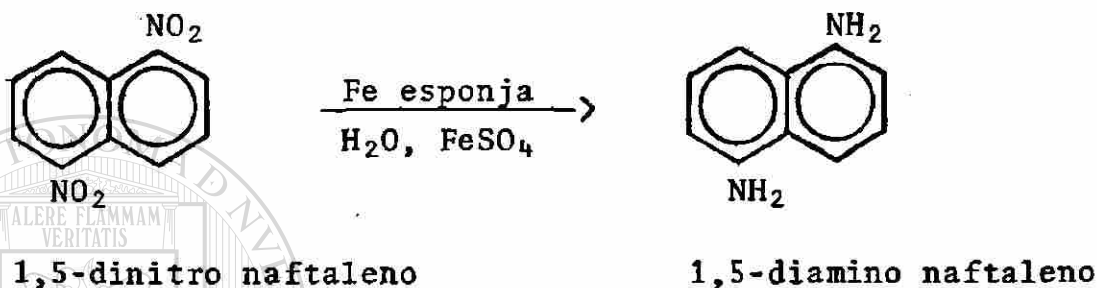
Se envió una muestra del producto recristalizado a los Laboratorios Galbraith para la determinación de % C y % H, los resultados fueron los siguientes: % C - 32.38 y % H - 2.98. El % C teórico para la 2, 3-diamino, 5-bromo piridina es 32.08 y el % de H teórico es 3.2.

Además al producto se le corrió un espectro de absorción del infrarrojo que se presenta en el apéndice (páginas 162-163). El rendimiento reportado en la literatura<sup>16</sup> es de 69-76%.

### 2.3.- Preparación del 1,5-diamino naftaleno.

El 1,5-diamino naftaleno fué preparado por reducci3n en medio neutro del 1,5-dinitronaftaleno utilizando sulfato ferroso como catalizador.

Reacci3n.



Procedimiento Experimental.

A un matraz acoplado a un agitador mecánico, a un condensador y a un term3metro, se le agregan 20 g. (0.092 moles) de 1,5-dinitro naftaleno, 200 mL de agua, 60 g (0.84 at. g) de "hierro esponja" y 6 g de sulfato ferroso. El contenido del matraz se agita y calienta durante tres horas, la mezcla se enfría en una mezcla de hielo-agua continuando la agitaci3n. Posteriormente, la mezcla se filtra y el residuo es disuelto en etanol caliente, a la disoluci3n se le agrega carb3n activado y se filtra en caliente. El filtrado se deja enfriar y los cristales que aparecen en 3l se recristalizan de nuevo en etanol, el producto se pesa y se le determina su punto de fusi3n. Este mismo procedimiento se repiti3 7 veces.

Observaciones.

En casi todos los experimentos se observó lo siguiente: al iniciar el calentamiento y agitación la mezcla de reacción adquirió un color verdoso y se formó espuma, después la solución se tornó casi negra, manteniéndose así durante el resto del calentamiento.

La temperatura de la mezcla de reacción se bajó a 5°C, se filtró la mezcla y al residuo negro se le agregó etanol caliente, obteniéndose un filtrado de color morado oscuro. A esta solución alcohólica se le agregó carbón activado y se calentó a ebullición, después se filtró y el filtrado se enfrió cristalizando el producto, que se separó posteriormente por filtración. Los cristales tomaron en los diversos experimentos coloraciones variables: blanco, violeta pálido morados y hasta café-rojizos. En los resultados se mencionan las cantidades de producto obtenidas. Sólo en dos experimentos estos cristales no se recrystalizaron; los cristales presentaban forma de agujas.

---

#### Resultados Obtenidos.

Se muestran en la Tabla No. 2.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TABLA NO. 2

Resultados de la reducción del 1,5-dinitronaftaleno.

Experi- mento	Cantidad de produc- to: g (moles)	Punto de Fusión (°C)	% de Rendimiento
1	2.82 (0.018)	190-193	19.4
2	8.5 (0.054)*	190-195	59
2	5.5 (0.035)	190-192	38
3	2.1 (0.013)	154-162	15
4	2.0 (0.013)	183-189	14
5	4.25 (0.027)*	187-190	29.2
5	3.6 (0.019)	189-190	20.6
6	5.8 (0.037)	188-190	40.3
7	4.8 (0.030)	185-189	33.1

\* Cantidad obtenida de la 1a. cristalización.

Los resultados del análisis elemental para el producto re-  
cristalizado son: %C - 75.8, %H - 6.42, %N - 17.57. La com-  
posición centesimal calculada para el 1,5-diamino naftaleno  
es: %C - 75.9, %H - 6.3 y %N - 17.7.

Se incluye en el apéndice (páginas 164-165) el espectro IR  
del producto, junto con el reportado<sup>69</sup>.

El rendimiento reportado en la literatura<sup>17</sup> para esta reac-  
ción es de 48.3% y se reporta un punto de fusión para el --  
producto de 190°C.

#### 2.4.- Preparación de la Anilina.

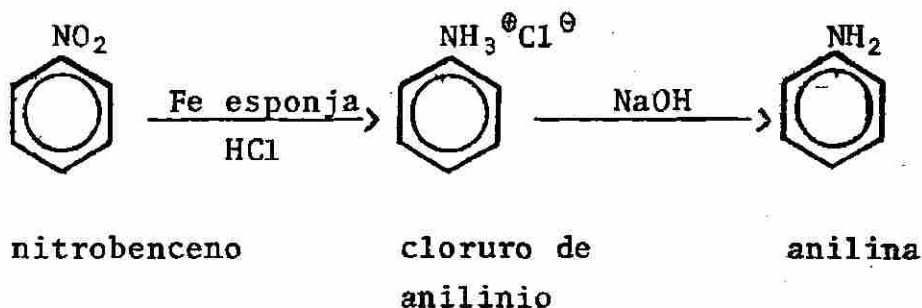
La reducción del nitrobenzeno para preparar anilina es una de las reacciones más estudiadas sobre todo a nivel industrial, por la gran importancia comercial de la anilina. La reducción utilizando hierro en medio ácido es la que tiene mayor aplicación industrial debido al bajo costo del hierro, comparado con otros agentes reductores, como estaño o zinc, ya que proporciona rendimientos muy altos: Vogel<sup>18</sup> reporta un rendimiento para la anilina del 98%.

No se tiene conocimiento del tipo de hierro que se está usando en la industria para llevar a cabo esta reducción, pero hasta donde se sabe, no es "hierro esponja"; al menos no hay un solo reporte que así lo mencione. Por lo tanto la sustitución del hierro utilizado en la industria por el "hierro esponja" conduciría a obtener el producto a un costo mucho menor.

A nivel de laboratorio, el metal que más se utiliza para este fin es el estaño; la técnica experimental que se utiliza es muy semejante a la que se empleó en este trabajo.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Reacciones.  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Procedimiento Experimental.

A un matraz acoplado a un condensador, se le agrega 5 mL (0.05 moles) de nitrobenzeno y 11.3 g (0.16 at. g) de "hie

ro esponja". Luego con agitación se agregan lentamente - 25 mL (0.3 moles) de ácido clorhídrico concentrado. Cuando se termina la adición del ácido, la mezcla se calienta durante 10 min., se pasa a otro matraz y se alcaliniza con hidróxido de sodio 6N. Luego la mezcla se destila por --- arrastre con vapor de agua, hasta que el destilado no salga turbio. Al destilado se le agrega cloruro de sodio hasta saturar, se separa la anilina, y a la fase acuosa se le extrae con éter etílico. Se evapora el éter y finalmente se destila la anilina, recogiendo la fracción que destile entre 180-184°C.

Este mismo procedimiento con muy ligeras variaciones se ha efectuado 15 veces.

#### Observaciones.

En algunos casos cuando se le ha agregado la mitad del ácido a la mezcla de reacción, se presenta una reacción muy vigorosa. En la destilación por arrastre, se obtenía la anilina de color rojo-anaranjado, suspendida en el agua. Finalmente, en casi todos los experimentos la anilina producida presentaba un color rojo anaranjado y destilaba entre 179-184°C.

#### Resultados Obtenidos.

En la mayoría de los experimentos se usaron diferentes cantidades de nitrobenzeno, por lo tanto en la Tabla No. 3, donde se muestran los rendimientos de esta reacción, no se indican las cantidades obtenidas de anilina. Como se había mencionado antes, en todos los casos la anilina se obtuvo entre 179°C - 184°C. En dos ó tres casos el intervalo fué más amplio, desde 170-190°C.



TABLA NO. 3

## Resultados de la Reducción del Nitrobenceno

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% Rendimiento	75.5	74.1	84.1	74.9	56.1	67.7	67.6	54	60	75.6

Experimento	11	12	13	14	15
% Rendimiento	74.5	55.8	62.3	74.1	70.5

Se efectuó esta misma reacción utilizando hierro purificado y estaño y los resultados en el % de rendimiento variaron desde 65 a 80%, siendo muy comparables a los obtenidos con "hierro esponja".

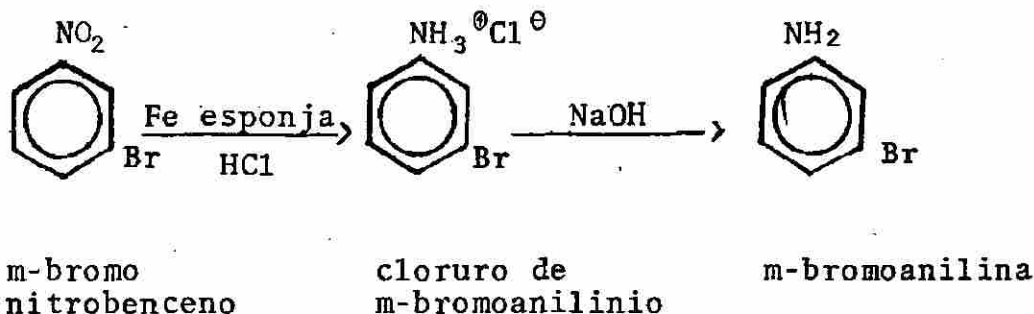
Se adjunta en el apéndice (página 166) el espectro IR de uno de los productos obtenidos, junto con el reportado para la anilina<sup>69</sup>.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.5.- Preparación de la m'bromo anilina<sup>19</sup>.

La m'bromo anilina fué preparada a partir del m'bromo nitrobenceno, utilizando "hierro esponja" en medio ácido.

Reacciones.



### Procedimiento Experimental.

A un matraz de tres bocas de 1 L acoplado a un aparato generador de cloruro de hidrógeno seco, a un agitador mecánico y a un condensador se le añade 50 g (0.25 moles) de m-bromo nitrobenzeno, 50 g (0.7 at. g de "hierro esponja" (relación molar: Fe esp/m'bromo nitro benzeno =2.8) y 2.50 mL de alcohol etílico al 96%, la mezcla se agita y se satura con cloruro de hidrógeno seco<sup>20</sup>. Después, al matraz de le agregó 500 mL de agua, la mezcla se alcalinizó con 60 mL de una solución saturada de hidróxido de sodio y se filtró. Después se evaporó el etanol a vacío; en el residuo quedaron dos fases: la inferior de color rojo y la superior amarilla. La fase acuosa se extrajo con 300 mL de éter etílico, el éter se evaporó quedando como residuo un líquido anaranjado, que se juntó con la fase orgánica, la que fué destilada a presión reducida.

Se realizó, por segunda ocasión, esta reacción siguiendo el mismo procedimiento anterior hasta la evaporación al vacío del etanol; el residuo se separó ahora mediante una destilación por arrastre con vapor y se destilaron aproximadamente 2 litros de la mezcla agua-producto; esta mezcla se saturó con cloruro de sodio y luego se extrajo con 600 mL de éter etílico. La fase etérea se secó con sulfato de sodio anhidro y el éter fue evaporado; el residuo ya no se destiló.

### Observaciones.

En la literatura<sup>19</sup> no se menciona que se haya utilizado agitación, sin embargo en los dos experimentos realizados sí se utilizó.

La mezcla de reacción en ambos experimentos, adquirió un color café cuando se estaba saturando con cloruro de hidróge-  
no.

En el primer experimento, de la destilación a vacío se obtu-  
vieron 20 mL de producto (m-bromoanilina) que destila entre  
120-145°C/13 mm de Hg (Lit<sup>21</sup> p. eb=251<sup>760</sup>, 130<sup>12</sup>) .

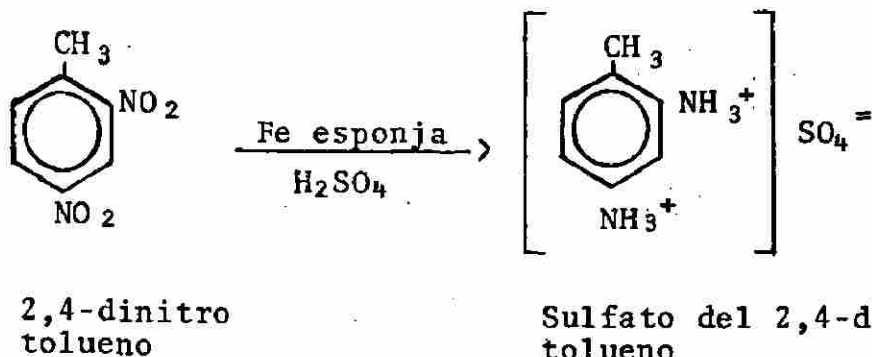
En el segundo experimento se obtuvieron 10 mL de un líquido  
rojo, que no se destiló.

### Resultados Obtenidos.

En el primer experimento se obtuvieron 32 g (0.19 moles) de  
m'-bromoanilina (el espectro IR se encuentra en el apéndice,  
pag. 167-168) que corresponden a un rendimiento de 74%. En  
el segundo experimento se obtuvieron 15.8 g (0.09 moles) --  
que corresponden a un 37% de rendimiento. En la literatu-  
ra<sup>19</sup> se reporta un rendimiento del 86%; no se mencionan las  
propiedades físicas del producto.

## 2.6.- Reducción del 2,4-dinitro tolueno.

### Reacción.



### Procedimiento Experimental.

En un matraz de tres bocas de 1 L se mezclaron 100 mL de etanol al 50%, 45.5 g (0.25 moles) de 2,4-dinitro tolueno y 86 g (1.2 at. g) de "hierro esponja" pulverizado, a dicho matraz se le introdujo un agitador mecánico, se le colocó un refrigerante en posición de reflujo y además se conectó a un embudo conteniendo 5.2 mL de ácido clorhídrico en 25 mL de etanol al 50%. Se procedió a calentar el contenido del matraz con una manta; la adición del ácido se efectuó en 30 minutos, los primeros diez minutos se agregó una gota cada 10 segundos, luego se aumentó la velocidad de adición a una gota cada cuatro segundos; después de añadir todo el ácido, se continuó el calentamiento junto con la agitación por espacio de 2 horas más; terminado ese período, se desmontó el aparato y a la mezcla caliente se le agregó 33 mL de una solución preparada de hidróxido de potasio en etanol; sin dejar enfriarse la mezcla, se procedió a filtrar dicha mezcla, se enjuagó el matraz de reacción con 100 mL de etanol y este mismo alcohol se utilizó para lavar los residuos de hierro en la filtración; al filtrado se le agregaron 84 mL (0.5 moles, 49 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro) de una solución de ácido sulfúrico 6 N, se dejó que la mezcla adquiriera la temperatura ambiente y el precipitado formado en el recipiente (la sal del 2,4-diaminotolueno) se filtró por succión; el pro--

ducto sólido fue lavado con dos porciones de 25 mL de etanol al 95%, se secó en la estufa por espacio de 3 horas, se pesó y se le determinó el punto de fusión.

### Observaciones.

Al agitar la solución de "hierro esponja", 2,4-dinitro tolueno y etanol al 50%, e ir agregándole ácido clorhídrico, se desprendió mucho calor y humos blancos, al inicio de la reacción la mezcla tenía un color amarillento que fué cambiando, hasta adquirir un color café oscuro. La mezcla fué filtrada y el filtrado quedó de color café, lo mismo que el residuo. Al agregarle al filtrado ácido sulfúrico 6N aumentó la temperatura y la solución adquirió una tonalidad café-rojiza. Después de enfriar esta solución se filtró obteniéndose un precipitado café que corresponde a la sal del 2,4 diamino tolueno.

### Resultados Obtenidos.

El producto seco pesó 29.37 g y su intervalo de descomposición fué de 247-252°C.

El intervalo de descomposición reportado<sup>22</sup> para el sulfato del 2,4-diamino tolueno es 249-251°C.

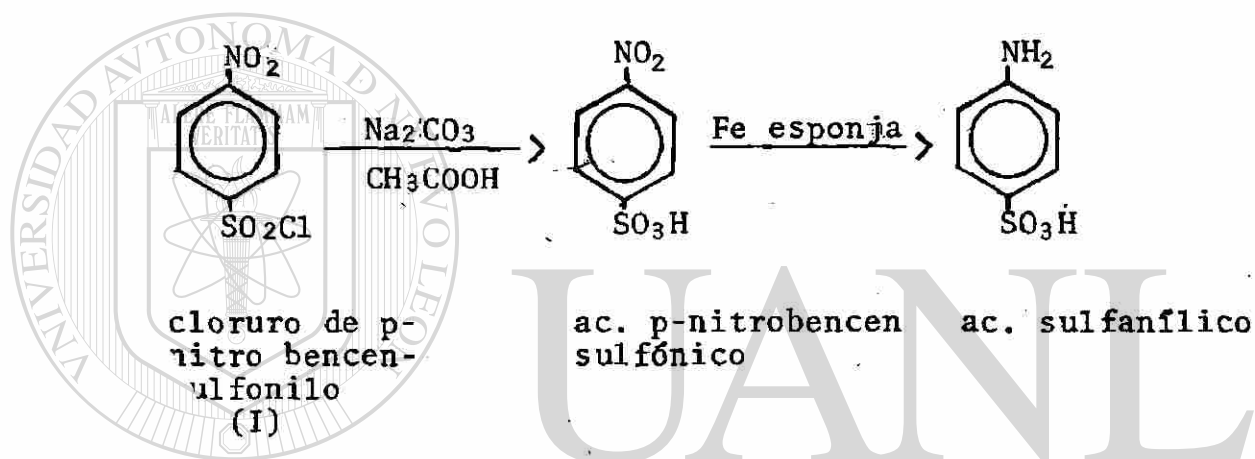
El rendimiento obtenido para el sulfato del 2,4-diamino tolueno fué de 53.4%. El reportado<sup>22</sup> es de 89%.

### 2.7- Reducción del ácido p-nitro bencen sulfónico.

La técnica experimental que se empleó para efectuar esta reacción está reportada<sup>23</sup> para el caso de la reducción del

cloruro de o-nitro bencensulfonilo a fin de preparar ácido ortanflico. En este caso se aplicó dicha técnica para preparar ácido sulfanflico. Por supuesto, la manera más común de preparar este ácido es a partir de la sulfonación de la anilina pero aquí se pretendió estudiar la aplicación del "hierro esponja" en la reducción del grupo nitro.

### Reacciones.



### rocedimiento Experimental.

A un matraz provisto de un agitador y de un condensador se le agregan 100 g (0.45 moles) de cloruro de p-nitro bencen sulfonilo y 50 g (0.47 p.f.g.) de carbonato sódico anhidro y 300 mL de agua. La mezcla se calienta a ebullición 1 h para favorecer la hidrólisis de (I). La solución color rojo-anaranjado se filtra y el filtrado se acidifica con ácido acético (25 mL). La solución se transfiere a un matraz, provisto de un condensador y agitador mecánico, se calienta a ebullición añadiéndosele 12 g de hierro cada cuarto de hora, hasta agregar 175 g (2.6 at. g) en total. A los pocos minutos la solución toma un color pardo oscuro formándose espuma.

Después de agitar 6 h, la mezcla de reacción se filtra y el residuo se lava con pequeñas cantidades de agua caliente -- que se juntan con el filtrado.

El filtrado se enfría a unos 15°C y se le añaden lentamente 47.5 mL de ácido clorhídrico concentrado. El producto se separa en forma de cristales incoloros. Cuando la temperatura desciende de nuevo a 15°C se filtra la solución y el sólido cristalino se lava con agua y después con alcohol etílico. Si se añaden al filtrado otros 20 mL de ácido clorhídrico conc. se obtiene mayor cantidad de precipitado, que también se separa por filtración.

#### Observaciones.

La mayoría de las observaciones ya fueron mencionadas en el procedimiento experimental.

Cabe mencionar que se presentaron algunos problemas con el agitador, por lo que el tiempo de agitación no fue constante sino que se interrumpió algunas veces durante el calentamiento.

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### Resultados Obtenidos.

El producto pesó 44 g, lo cual corresponde a un rendimiento de 55.5%, y su punto de descomposición fue de 302°C. El espectro de absorción del infrarrojo de este producto se presenta en el apéndice junto con el reportado<sup>69</sup> (páginas 169-170).

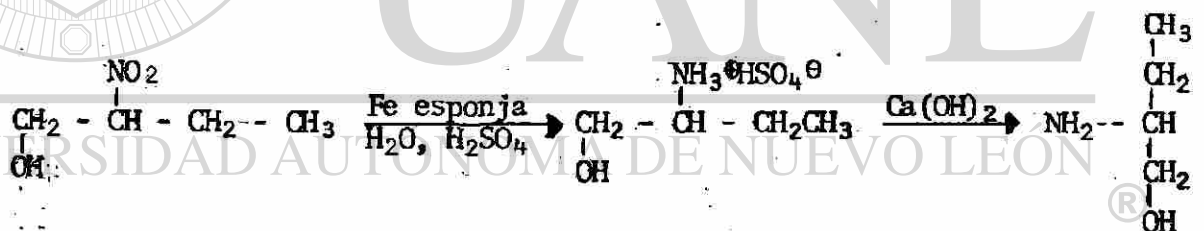
El rendimiento reportado<sup>23</sup> para la reacción de obtención del ácido ortanfílico es de 57%.

## 2.8.- Preparación del 2-amino-1-butanol.

En este experimento se realizó una reducción de un derivado nitro alifático, específicamente de un nitroalcohol.

La reducción de derivados nitro alifáticos no ha sido tan extensamente estudiada como la de derivados nitro aromáticos. Sin embargo, también tiene importancia en síntesis orgánica para preparar aminas alifáticas. En este caso particular, el producto de la reducción es un aminoalcohol; algunos de estos compuestos han sido ensayados en farmacología: por ejemplo, la cocaína es el benzoato de un aminoalcohol y muchos sustitutos de la cocaína son también esteres de aminoalcoholes.

### Reacciones.



2-nitro 1-butanol

Bisulfato del 2-amino-1-butanol

2-amino-1-butanol

### Procedimiento Experimental.

A un matraz de tres bocas, acoplado a un agitador mecánico, a un condensador y a un embudo de separación, se le agrega 166 g (2.37 at. g) de "hierro esponja" y 166 mL de agua, la mezcla se calienta y agita, y mediante el embudo de separación se le agrega una solución preparada mezclando 79.3 g



(0.67 moles) de 2-nitro-1-butanol y 17.5 mL (0.32 moles) de ácido sulfúrico concentrado. Después de la adición de 2-nitro-1-butanol se calienta la mezcla de reacción una hora adicional, luego, al matraz se le agrega 100 g (1.75 p.f.g.) de hidróxido de calcio y se agita su contenido durante una hora. Después, la mezcla se filtra y el residuo se lava -- con 4 porciones de 50 mL de agua. A la mezcla de lavados y filtrado se le agrega 5 g (0.032 p.f.g.) de hidróxido de bario y esta mezcla se agita durante 15 minutos, luego se filtra y el filtrado es destilado fraccionadamente a vacío, -- hasta que toda el agua sea eliminada, luego se destila el residuo.

#### Observaciones.

Durante la adición de la solución de nitroalcohol-ácido sulfúrico, la mezcla de reacción adquirió una coloración negra, con desprendimiento de calor, la temperatura de reacción se mantuvo en 98°C. Al agregar el hidróxido de calcio la mezcla se hizo más pastosa; de la filtración de esta mezcla, se obtuvo un líquido de color café rojizo. El residuo se lavó con agua, hasta que ésta se obtuvo con una coloración ligeramente amarilla. Al agregar el hidróxido de bario la solución adquirió una coloración anaranjada y apareció una turbidez. El agua fue destilada, primero a 40°C/53 mm de Hg, luego se redujo la presión y toda el agua fue removida entre 35-40°C /14 mm de Hg. Finalmente se destiló un líquido color amarillo desde 74°C a 89°C/14 mm de Hg.

El experimento se realizó 2 veces y lo anterior ocurrió en ambos casos. En el segundo experimento el líquido amarillo destiló entre 74 y 81°C/13 mm de Hg. Se determinó el espectro IR para el producto del segundo experimento.

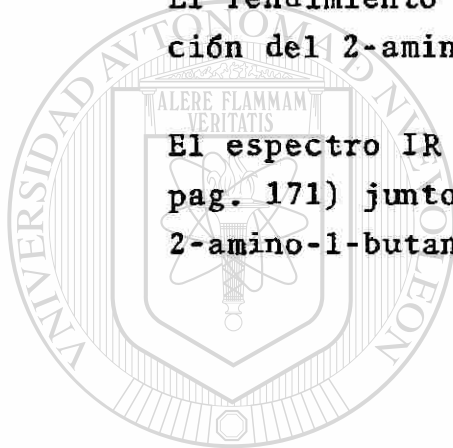
### Resultados Obtenidos.

En el primer experimento el líquido obtenido pesó 25 g ( -- 0.2804 moles) correspondientes a un rendimiento de 42.2%.

En el segundo experimento se usaron 39.7 g (0.33 moles) del 2-nitro-1-butanol, y el peso del líquido obtenido fué de -- 22.1 g (0.25 moles) que corresponde a un 75.7% de rendimiento.

El rendimiento reportado<sup>24</sup> es de 90%. El punto de ebullición del 2-amino-1-butanol es de 80°C/11 mm de Hg.

El espectro IR del producto se presenta en el apéndice ( -- pag. 171) junto con el reportado en la literatura para el 2-amino-1-butanol.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

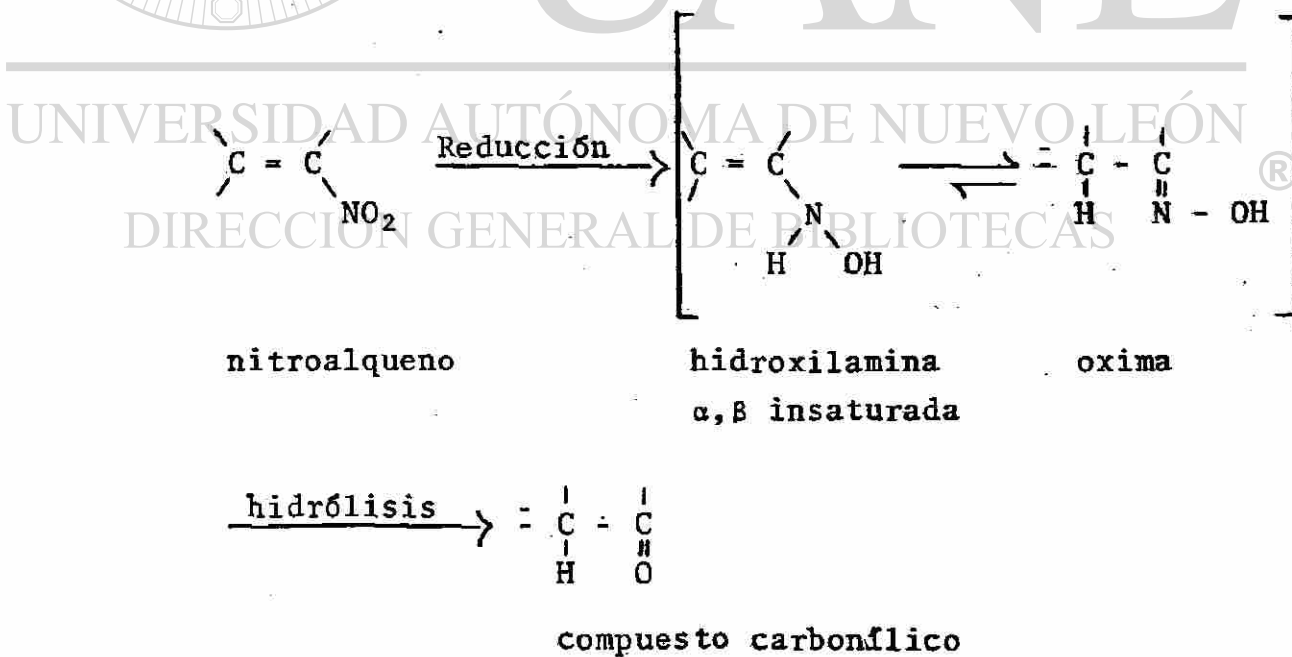


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO III

### CONVERSION DE NITROALQUENOS A CETONAS

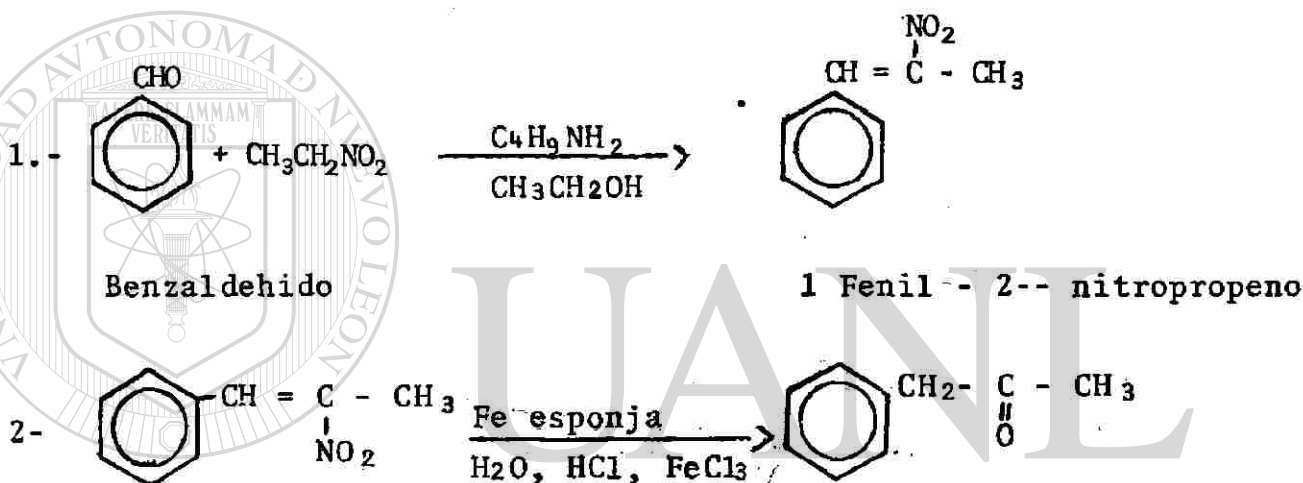
3.1.- La conversión de nitroalquenos a cetonas involucra dos tipos de reacciones; primero, una reducción seguida de una hidrólisis. El producto de la reducción puede ser una hidroxilamina  $\alpha, \beta$ -insaturada, que entonces intervendría en un equilibrio tautomérico con una oxima, el equilibrio estaría desplazado hacia la formación de la oxima; pero a su vez; - la oxima no es lo suficientemente estable, y en las condiciones ácidas del medio rápidamente se hidroliza, "in situ" para formar una cetona o aldehído, según sea la estructura del nitroalqueno.



### 3.2.- Preparación de la Fenilacetona.

Para preparar la fenilacetona se parte del 1-fenil-2-nitropropeno, pero este compuesto no se tenía disponible y fué - preparado a partir del benzaldehído y nitroetano, utilizando butilamina como catalizador. Esta reacción es una con-- densación aldólica tipo Knoevenagel.

#### Reacciones.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

#### Procedimiento Experimental.

A un matraz de 1 L acoplado a un condensador, se le agrega 102 mL (106.2, 1 mol) de benzaldehído, 71.9 mL (1 mol) de - nitroetano, 5 mL (3.7 g, 0.05 moles) de butilamina y 100 mL (81 g) de alcohol etílico absoluto. El contenido del ma -- traz se calienta durante 8 horas y después la mezcla es en-- friada y agitada. El precipitado formado se separa por fil -- tración y se recristaliza en alcohol etílico absoluto.

A un matraz de tres bocas de 1 L, acoplado a un condensador, a un agitador mecánico y a un embudo de separación, se le a

grega 55.8 g (0.83 at. g) de "hierro esponja", 22.8 g (0.14 moles) de 1-fenil-2-nitropropeno, 100 mL de agua, 0.1 g de cloruro férrico; la mezcla se calienta y se agita y mediante el embudo de separación se agregan 15 mL (0.19 moles) - de ácido clorhídrico concentrado, gota a gota, por espacio de 5 a 6 horas. Después la mezcla de reacción se neutraliza con una solución de hidróxido de sodio al 25%. La mezcla se destila por arrastre con vapor y el destilado se extrae con éter, el éter es evaporado y el residuo se destila.

#### Observaciones.

La reducción del 1-fenil-2-nitropropeno se ha efectuado dos veces.

Durante las 6 horas de calentamiento la mezcla de reacción adquirió una coloración negra y de la destilación se obtuvo un destilado color rosa. Las extracciones se efectuaron con 1 L de éter etílico en total, la fase acuosa quedó completamente incolora. El residuo de la evaporación del éter etílico, se destiló desde 213°C hasta 216°C a presión atmosférica. En el segundo experimento, el producto destiló entre 214°y 218°C.

#### Resultados Obtenidos.

No se incluyen los obtenidos en la reacción de preparación de 1-fenil-2-nitropropeno.

En el primer experimento se obtuvieron 9.5 g (0.07 moles)-de producto; corresponden a un rendimiento de 50.8%. (intervalo de ebullición 213-216°C). El espectro IR de este

producto se incluye en apéndice (pág. 173), junto con el reportado para la fenilacetona.

En el segundo experimento, se utilizaron 49.2 g del nitroalqueno (0.3 moles) y se obtuvieron 18.5 g (0.14 moles) de producto, correspondientes a un rendimiento de 45.7%. (intervalo de ebullición 214-128°C).

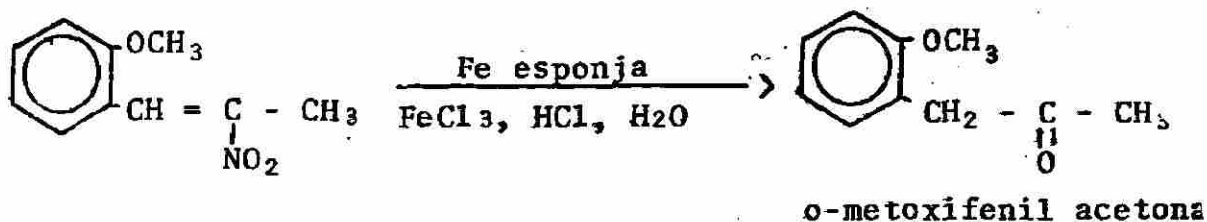
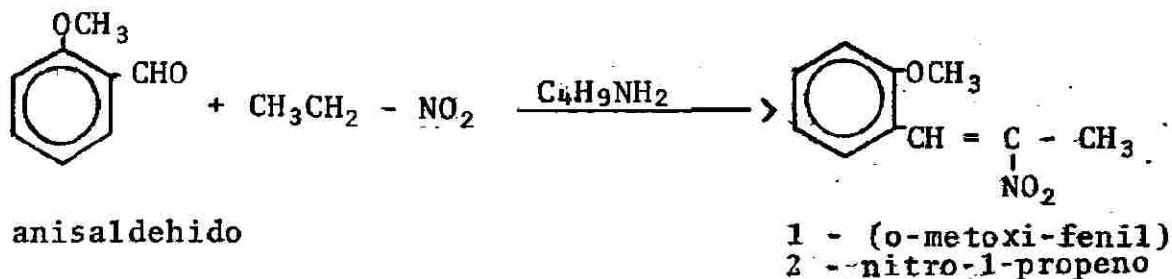
El rendimiento máximo reportado en la literatura<sup>25</sup> es de 77% y también se reporta un intervalo de ebullición de 215 - 216°C para la fenil propanona, que es el producto de la reacción de reducción llevada a cabo.

### 3.3.- Preparación de la o-metoxifenilacetona.

Lo mismo que en la reacción anterior (3.2) se requirió sintetizar el nitroalqueno a partir de o-anisaldehído, nitroetano y butilamina; es decir, también se utilizó una condensación aldólica tipo Knoevenagel.

#### Reacciones.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



### Procedimiento Experimental.

(a) A un matraz, acoplado a un condensador, en cuyo extremo superior se conectó otro condensador para destilación, se le añadió 60 mL (0.5 moles) de o-anisaldehído, 43.1 mL (0.6 moles) de nitroetano, 10 mL (0.1 moles) de butilamina y 100 mL de tolueno. El contenido del matraz se calentó, sin agitación, durante 5 horas, durante las cuales se iba destilando el agua de la mezcla de reacción: junto con ésta destilaba también tolueno, pero éste se devolvía al matraz de reacción.

(b) Después, el contenido del matraz se pasa a un matraz de tres bocas, de 3L acoplado a un agitador mecánico, a un embudo de separación y a un condensador; a este matraz también se agregan 2 g de cloruro férrico, 250 mL de agua y 100 g (1.39 at. g) de "hierro esponja"; el contenido del matraz es calentado a 75°C y agitado, mientras son añadidos en un período de dos horas, 180 mL (0.22) moles de ácido clorhídrico concentrado. Después de la adición del ácido la mezcla de reacción se calienta 30 minutos adicionales; luego, el producto es separado mediante una destilación por arrastre y el destilado es extraído con tolueno. La fase orgánica es agitada 30 minutos con una solución de bisulfito de sodio (sirve para remover cualquier material aldehídico presente; puesto que la cetona es muy inerte al bisulfito de sodio, el rendimiento no disminuye por este procedimiento), preparada disolviendo 26 g de bisulfito en 500 mL de agua, la fase orgánica se lava con agua y el tolueno es evaporado al vacío. El residuo se destila para purificarlo.

### Observaciones.

Sólo se incluyen las observaciones correspondientes a la reducción del nitroalqueno.

Durante el calentamiento la temperatura se elevó hasta 90° C pero luego baja hasta 75°C.

Al inicio de la destilación por arrastre en el destilado la fase orgánica roja no se disolvía en el agua, pero con el transcurso de la destilación fué disolviéndose parcialmente. Los primeros 2 L de destilado se extrajeron con 900 mL de tolueno; en este paso la separación de las fases se tardó un largo tiempo, porque se formaba mucha espuma y la solución resultante quedó de color rojo.

Se obtuvieron otros 2 litros de destilado, y se utilizaron otros 200 mL de tolueno para la extracción. Se juntaron los dos extractos y después de agitarlos durante 30 minutos con la solución de bisulfito de sodio, la fase orgánica adquirió una coloración amarilla.

El tolueno se evaporó a 88°C a presión reducida. En el residuo quedaron 75 mL de un líquido amarillo, sin destilar. Al destilar a presión reducida este líquido, se recogió una fracción que destiló entre 120-132°C a 10 mm de Hg.

### Resultados Obtenidos.

La fracción que destiló entre 120°-132°C/10 mm de Hg pesó 31.2 g (0.2 moles), correspondientes a un rendimiento de 40%. El índice de refracción para este producto fué de 1.5245 a 20°C. El espectro IR de este producto se presenta en el apéndice (pág. 174) junto con el reportado para la o-metoxifenilacetona.



Para la o-metoxifenilacetona se reporta<sup>27</sup> un punto de ebullición de 127-130°/10 mm y un índice de refracción de --- 1.5250. El rendimiento reportado<sup>26</sup> es de 65 - 73%.

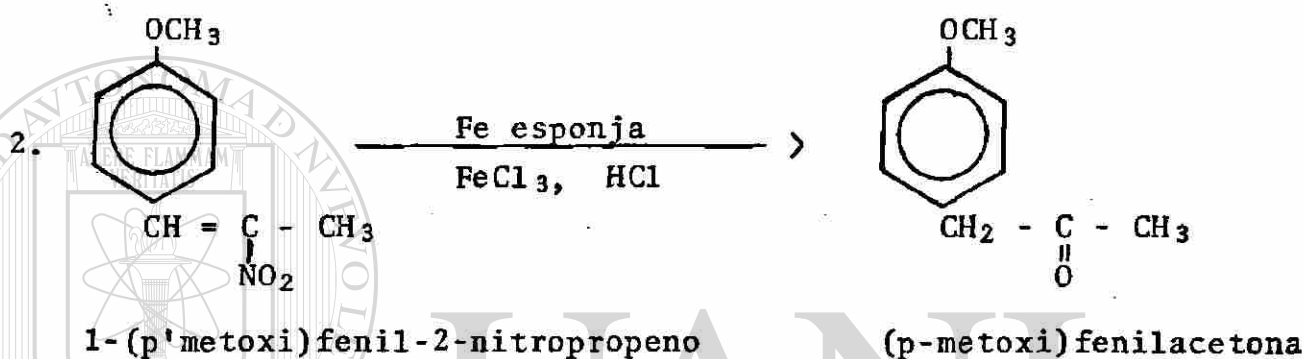
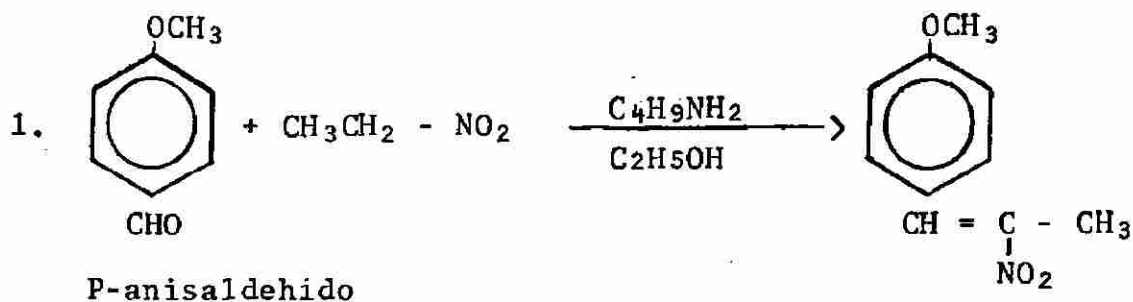
### 3.4.- Preparación de la p-metoxifenilacetona.

En la literatura<sup>28</sup> se reporta la preparación de la p-metoxifenilacetona como un paso intermedio en la síntesis de la paredrina, lo cual presenta especial interés, ya que esta sustancia posee actividad fisiológica.

La paredrina, 1-(p-hidroxifenil)-2-amino propano, como hidrobromuro y en solución, es usada para reducir el volumen de la mucosa nasal en resfriados y condiciones alérgicas y en oftalmología como un coadyuvante al 1% de la atropina y al 4% de la homatropina. Presenta las ventajas de no producir prácticamente ninguna estimulación del sistema nervioso central y mínimos efectos colaterales.

Al igual que en los casos anteriores, se requirió sintetizar el nitroalqueno mediante una condensación aldólica tipo Knoevenagel. ®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Reacciones.Procedimiento Experimental.

- 1) En un matraz, una mezcla de p-metoxibenzaldehído (27.2 g, 0.2 moles), nitroetano (15 g, 0.2 moles), alcohol absoluto (35 mL) y butilamina (4.0 mL) son refluídos durante 6 horas. Después la mezcla se enfría y el producto se separa por filtración. El filtrado se concentra para separar la mayor cantidad de producto.
- 2) En un matraz de tres bocas, se mezclan 1-(p-metoxifenil)-2-nitropropeno (20 g, 0.1 moles), "hierro esponja" (42 g, 0.62 at. g), agua (500 mL) y cloruro férrico (0.1 g), esta mezcla fué calentada a reflujo con agitación durante 8 horas. En el transcurso de este período de 8 horas, mediante un embudo de separación, se agregó a la mezcla 90 mL de ácido clorhídrico concentrado. Luego, la mezcla fué destilada por arrastre con vapor. El destilado se extrajo con éter etílico, se evaporó el éter y el residuo fué destilado a presión reducida.

Observaciones.

Déspués de las 6 horas de reflujo, la mezcla que tenfa un color amarillo claro, adquirió una coloración café rojiza. Cuando se enfrió esta mezcla, se formaron cristales en forma de agujas de color amarillo.

Durante las 8 horas en la mezcla de reacción (reducida) la temperatura se mantuvo a 90°C. Se obtuvieron 900 mL de una solución turbia con gotas de aceite de color amarillo, en la destilación por arrastre.

En la destilación a presión reducida se recogió la fracción que destiló entre 115-125°C/6 mm.

Resultados Obtenidos.

La fracción que destiló entre 115°-125°C/6 mm. pesó 7.1 g (0.043 moles) lo que corresponde a un rendimiento de 43.3%.

El rendimiento reportado<sup>28</sup> es de 59% para la p-metoxifenil acetona (p.eb. 117-122°/16 mm).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO IV

### REDUCCION DE COMPUESTOS CARBONILICOS A ALCOHOLES

#### 4.1.- Generalidades.

Los aldehidos y las cetonas pueden reducirse a alcoholes - mediante el uso de ciertos agentes reductores, de los cuales el hidruro de litio y aluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ) y otros hidruros metálicos complejos son los más comunmente usados.

Antes del descubrimiento de los hidruros metálicos complejos, la hidrogenación catalítica fué el método más común - para efectuar esta reducción de compuestos carbonílicos. - Entre los catalizadores que más se utilizan para la hidrogenación están el platino, cromita de cobre y rutenio.

Algunas veces se ha utilizado el hierro como catalizador - de la hidrogenación de grupos carbonílicos<sup>29, 30, 31.</sup>

A nivel industrial sigue utilizándose el método de reducción por hidrogenación catalítica debido al costo relativa mente alto de los hidruros metálicos complejos.

Dentro de los objetivos del presente trabajo, que se mencionaron en la introducción, estaba el de llevar a cabo sólo reacciones en donde se utilizaran condiciones sencillas y comunes de laboratorio. Por lo tanto, se buscó en la bibliografía reportes de trabajos donde se utilizara el hierro como agente reductor y agua ó ácido como donadores de hidrógenos. Sólo se consiguieron dos artículos, en donde se reporta el uso de hierro para esta reacción de reducción en las condiciones deseadas.



Después de este período la solución aún caliente se separó en porciones y fué destilada por arrastre con vapor recogiendo unos 500 mL del destilado. Del destilado se separa el aceite y la fase acuosa es destilada para recuperar el alcohol disuelto, posteriormente al aceite se le agregan 83 mL (0.42 moles) de NaOH 20% para hidrolizar el acetato heptílico, la mezcla se pasa a un matraz acoplado con agitador y condensador a reflujo y se calienta en baño a vapor agitándose durante 4 horas. Después el aceite se separa y se destila, se recoge la fracción que destile entre 172-176°C.

El procedimiento anterior se efectuó 3 veces con "hierro esponja" y una vez con fierro al 95.4% de pureza (J.T. --- Baker).

#### Observaciones.

Después de calentar con agitación la mezcla de reacción se formó una capa aceitosa en la superficie de dicha mezcla. Se separó el producto mediante una destilación por arrastre con vapor, siendo el destilado color amarillo claro.

Al destilar la fase acuosa casi no queda nada de residuo, apenas unos 3 mL, los cuales se juntaron con los 23 mL --- (aproximadamente) del aceite que se separó de la fase acuosa y esta mezcla se calentó a reflujo con hidróxido de sodio agitándose con agitador mecánico. Cuando se agregó la sosa se formaron manchas de color verde en la solución; las dos fases resultantes de este reflujo se separaron, una era de color café y la inferior negra. Finalmente, se obtuvo una fracción, en la destilación, que se recogió entre 172° - 176°C quedando un residuo sólido amarillo, al cual ya no se le agregó agua para tratar de recuperar mayor cantidad de producto.

En otro experimento la mezcla de reacción quedó muy espesa, dificultándose la agitación mecánica. Cuando se efectuó la destilación también se tuvieron algunos problemas por la espuma que se formaba en la mezcla por destilar. La destilación de la fase acuosa se llevó a cabo, pero no se logró separar nada de producto. El producto de la hidrólisis era de color amarillo fuerte. El destilado también se recogió entre 172-176°C; quedó un residuo anaranjado que se descartó.

Las observaciones de los otros dos experimentos realizados tanto para el hierro purificado como para el "hierro esponja", son semejantes a las indicadas en los experimentos anteriores.

#### Resultados Obtenidos.

Se muestran en la Tabla No. 4

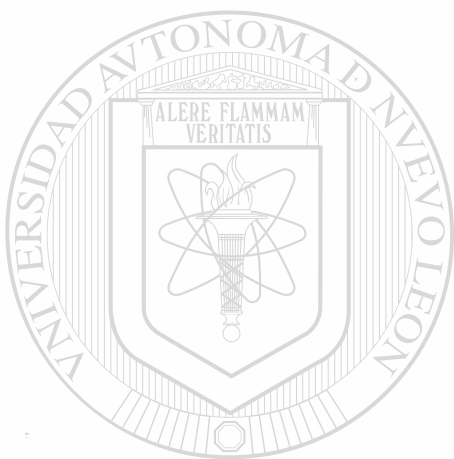
TABLA NO. 4

Resultados de la reducción del heptaldehído

Experi- mento.	Cantidad heptaldehído g (moles)	Cantidad heptanol g (moles)	Temperaturas de destilación °C	Fe utili- zado.	% Rendi- miento
1	37.5 (0.33)	21.4 (0.18)	172 - 176	esponja	56.0
2	37.5 (0.33)	17.3 (0.15)	172 - 176	esponja	45.3
3	78.5 (0.69)	40.4 (0.35)	174 - 176	esponja	50.5
4	37.1 (0.325)	24.7 (0.21)	173 - 176	purifi- cado.	64.6

El espectro de absorción del infrarrojo del producto se encuentra en el apéndice (pag. 175-176) junto con el reportado<sup>69</sup>.

El % de rendimiento reportado<sup>33</sup> es 75-81%. El punto de ebullición del heptanol es 176° C.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## CAPITULO V

### ACOPLAMIENTO DE HALUROS BENCILICOS

#### 5.1.- Generalidades.

Las reacciones en donde se unen dos grupos alquilo se denominan acoplamientos. Con frecuencia se efectúa este tipo de reacciones tratando un haluro de alquilo con un compuesto organometálico.

Cuando el compuesto organometálico es un reactivo de Grignard (R-MgX), el acoplamiento tiene lugar fácilmente con haluros de alquilo activos, tales como alílicos o bencílicos.

Otros reactivos que se han usado para la reacción de acoplamiento son: compuestos organo metálicos de zinc, organo-sódicos y organo-potásicos. Estos dos últimos son más reactivos que los reactivos de Grignard y pueden acoplarse aun con haluros de alquilo menos reactivos que los alílicos o bencílicos.

Cuando el sodio metálico es añadido a un haluro de alquilo, el derivado alquilosódico (R-Na) inicialmente formado ataca a otra molecula de haluro de alquilo, R-X; es así que se produce un compuesto simétrico (R-R). Esta reacción es llamada de Wurtz; sin embargo, algunas reacciones laterales son tan comunes que este método es raramente utilizado.

Otros metales, tales como la plata y el zinc, han sido utilizados para efectuar reacciones tipo Wurtz. También se han utilizado reactivos de Grignard, acompañados con sales tales como cloruros de fierro (III) y de cobalto (II) en é-

ter anhidro, para llevar a cabo a esta reacción de acoplamiento.

Aunque todos los métodos mencionados anteriormente han probado su valor en varias síntesis, todos requieren el uso de solventes y condiciones anhidras, con todos los inconvenientes inherentes en estas técnicas. Otro problema, sobre todo cuando se usan metales muy electropositivos, es que los haluros de alquilo pierden fácilmente una molécula de halógeno de hidrógeno; esto es, los productos obtenidos serán los de eliminación y no los de acoplamiento.

Ogata, Turuta y Oda<sup>34</sup> encontraron que los cloruros de bencilo y benzalo podían reaccionar en medio acuoso con hierro para dar dibencilo y estilbena respectivamente. En esta investigación probamos estas reacciones y otras con haluros bencílicos, utilizando "hierro esponja".

En este caso, no se presentan los problemas de obtener condiciones anhidras, ni la eliminación de HX y se tiene la ventaja del menor costo del "hierro esponja".

#### 5.2.- Preparación del Tetracloruro de Tolano (1,1,2,2-tetracloro-1,2-difeniletano).

Este producto se preparó a partir del benzotricloruro ( $\alpha, \alpha$ ,  $\alpha$ -tricloro tolueno) mediante la reacción de acoplamiento con "hierro esponja" en agua.

El tetracloruro de tolano es un producto intermedio en la preparación del  $\alpha, \alpha$ -dicloro estilbena (1,2-dicloro-1,2 difeniletano) cuando reacciona el hierro con benzotricloruro en solución acuosa. Sin embargo, bajo condiciones adecuadas, se puede detener la reacción en el paso intermedio y aislar el producto proveniente de la reacción de acoplamiento.



gregando poco a poco (15 min.) con agitación 29.3 g (0.15 moles) de benzotricloruro, una vez terminada la adición se continuó agitando y calentando la mezcla durante media hora. El producto de reacción se extrajo con benceno y éste se evaporó al vacío, el residuo resultante se lavó con éter de petróleo, luego con hidróxido de amonio acuoso y finalmente con agua. Se pesó el producto crudo y se recristalizó en ácido acético glacial.

Esta reacción se ha llevado a cabo, cuatro veces utilizando "hierro esponja" y una vez utilizando hierro (95.4% de pureza) (experimento No. 5).

#### Observaciones.

En el primer experimento realizado con "hierro esponja" y el llevado a cabo con hierro purificado, se siguieron las condiciones establecidas en el procedimiento experimental descrito anteriormente.

En el segundo experimento la adición del benzotricloruro se realizó en un lapso de 5 minutos, y la mezcla se calentó y agitó durante 15 minutos.

En el tercer experimento, la adición del benzotricloruro se efectuó en un minuto y el tiempo de calentamiento y agitación fué de tres minutos.

En el cuarto experimento que se realizó utilizando "hierro esponja", la adición del benzotricloruro se efectuó en 10 minutos, y la mezcla se calentó durante 30 minutos.

En cuanto al resto del procedimiento, en todos los experimentos ocurrió lo que se describe en seguida. Al agregar el benzotricloruro a la mezcla de agua - "hierro esponja" -

se formó un poco de espuma, que se incrementó al agitar la mezcla y se desprendieron humos blancos durante la agitación por el condensador. Al terminar la agitación y calentamiento, en la mezcla de reacción se observaron dos fases, la superior de color gris y la inferior que contenía el hierro sin reaccionar. Durante la filtración se observaron unos cristales en el residuo, por lo que éste se lavó con benceno caliente hasta que se disolvieron todos los cristales que estaban junto con el hierro que había quedado sin reaccionar. De la extracción se obtuvo una fase bencénica de color amarillo. Al evaporar el benceno quedó como residuo un sólido color café con algo de líquido, también color café. Con los lavados, el sólido obtenido adquirió un color amarillo pálido ó blanco.

Con respecto al experimento realizado con hierro purificado, la diferencia más notoria fué que cuando se agitó la mezcla había menor dispersión del hierro a través de la mezcla. Se observaba más clara la mezcla de reacción, ya que el hierro se quedaba más tiempo en el fondo del matraz.

---

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

### Resultados Obtenidos.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En todos los experimentos se utilizaron 0.15 moles (29.3 g) de benzotricloruro. Las cantidades obtenidas del producto, así como los puntos de fusión y los rendimientos se muestran en la Tabla No. 5.

TABLA NO. 5

Resultados del Acoplamiento del Benzotricloruro.

Expe- rimen- to.	Moles del prod. sin recrista- lizar (A)	Moles del prod. re- cristali- zado (B)	Moles del prod. 2 veces re- cristali- zado (C)	P.f. A (°C)	P.f. B (°C)	P.f. C (°C)	% Rend. A	% Rend. B	% Rend. C
1	0.029	0.022	0.018	145- 152	155- 162	160- 163	39	29	24
2	0.030	0.020	...	150- 156	160- 164	...	40	27	...
3	0.033	0.022	...	153- 158	160- 162	...	44	29	...
4	0.035	0.021	...	150- 156	160- 163	...	47	28	...
5	0.035	0.015	0.012	150- 154	156- 164	160- 163	47	20	16

En la literatura<sup>35</sup> se reporta un 25% de rendimiento del pro-  
ducto sin recristalizar y un 20% de rendimiento para el pro-  
ducto, tetracloruro de tolano, recristalizado. Para este -  
producto reportan un punto de fusión de 160-162°C. ®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El espectro IR del producto obtenido en uno de los experi-  
mentos se presenta en el apéndice (Pág. 177-178).

El análisis elemental determinado para el producto de esta  
reacción fué: %C - 51.41, %H - 3.21; el que corresponde al  
tetracloruro de tolano es: %C - 52.5, %H - 3.1.

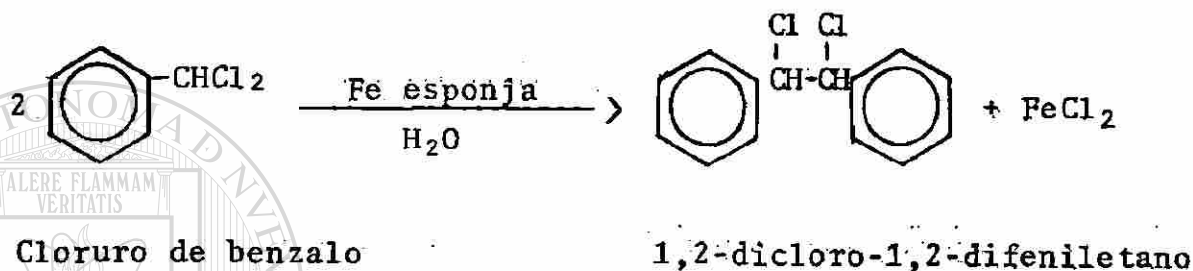
### 5.3.- Preparación del 1,2-dicloro-1,2-difenil etano.

Este compuesto se preparó por acoplamiento del cloruro de -

benzalo con "hierro esponja" en agua.

Las características de esta reacción son las mismas señaladas para la reacción anterior del benzotricloruro (ver sección 5.2).

### Reacción.



### Procedimiento Experimental.

A un matraz de tres bocas, acoplado a un agitador mecánico, a un refrigerante y a un embudo de separación, se le agregó 200 mL de agua y 35 g (0.49 at. g) de "hierro esponja", esta mezcla se calentó y luego se le adicionó 40.5 mL (50.9 g, 0.32 moles) de cloruro de benzalo, esta adición se efectuó en un lapso de 8 minutos y después se continuó el calentamiento y la agitación por espacio de media hora. La mezcla de reacción se filtró, el residuo se lavó con benceno y el producto se extrajo con 600 mL de benceno. El benceno se evaporó mediante una destilación simple a vacío y el residuo que corresponde al producto de reacción se lavó con éter petróleo, hidróxido de amonio acuoso y agua. El producto se recristalizó en etanol.

Este procedimiento se repitió dos veces utilizando en ambos experimentos "hierro esponja".



### Observaciones.

En dos experimentos se observó lo siguiente: al agregar el cloruro de benzalo a la mezcla "hierro esponja" - agua no se observó cambio. Al agregar el benceno a la mezcla de reacción, se generó espuma; después de filtrar la mezcla de reacción, la fase acuosa tenía una coloración verde y la fase bencénica, amarillo pálido.

El residuo resultante de la evaporación del benceno tenía un color rojizo y al añadir el éter de petróleo y filtrar, el sólido obtenido tenía un color café pálido, finalmente después de los lavados se obtuvo un sólido de color blanco. De la recrystalización se obtuvieron cristales blancos.

### Resultados Obtenidos.

En el primer experimento se obtuvieron 4.7 g (0.02 moles) del producto sin recrystalizar. El producto recrystalizó y se obtuvieron 3.6 g (0.014 moles), se determinó el punto de fusión y fué de 182-190°C; este peso corresponde a un rendimiento de 8.7%. Se recrystalizó una segunda vez el producto, obteniéndose 2.0 g (0.008); este producto tenía un punto de fusión de 190°C. El rendimiento correspondiente es de 5.0%.

En el segundo experimento, el producto proveniente de la recrystalización, con punto de fusión 191-193°C, pesó 2.0 g (0.008 moles) lo que corresponde a un rendimiento de 5%.

En la literatura<sup>35</sup> se reporta un peso de 3.8 g para el producto resultante de la recrystalización, lo que corresponde a un rendimiento de 9.6%.

El espectro IR del producto (1,2-dicloro, 1-2-difenil etano) se presenta en el apéndice (pag. 179-180).

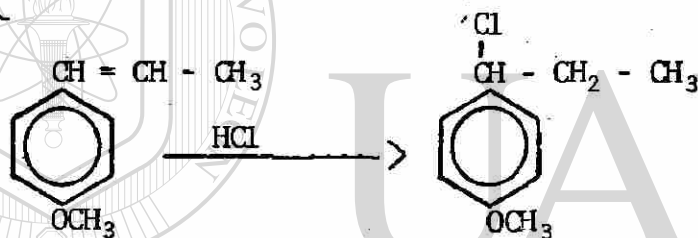


5.4.- Preparación del 3,4-bis-(p-metoxifenil) hexano.

Para preparar este producto se partió del anetol, el cual se sometió primeramente a una reacción de adición, tanto con cloruro de hidrógeno como con bromuro de hidrógeno; los aductos, mediante la reacción de acoplamiento, fueron convertidos en 3,4-bis-(p-metoxifenil) hexano (II). Esta sustancia (II) está estrechamente relacionada con la estructura del hexestrol 3,4-bis (p-hidroxifenil) hexano, el cual posee propiedades estrogénicas, lo mismo que algunos de sus derivados.

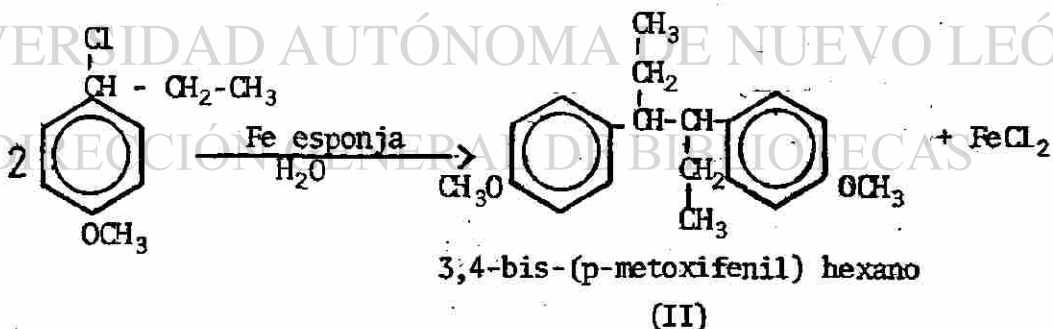
Reacciones.

1.-



anetol

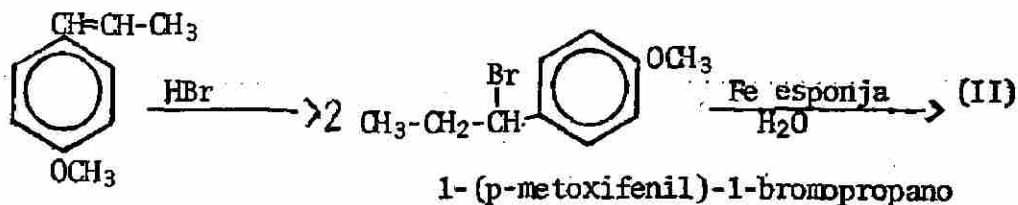
1-(p-metoxifenil)-1-cloropropano



3,4-bis-(p-metoxifenil) hexano

(II)

2.-



1-(p-metoxifenil)-1-bromopropano

(II)

## 1. Generando inicialmente el aducto del anetol-HCl.

### Procedimiento Experimental.

El siguiente procedimiento es el que se llevó a cabo -- cuando el anetol se trató con cloruro de hidrógeno para formar  $\alpha$ -cloropropilanisol.

Una mezcla de 101 mL (99.8 g, 0.67 moles) de anetol y 22 mL de éter de petróleo (intervalo de ebullición 30-60°C) fué enfriada en un baño de hielo a 0°C. Esta mezcla se saturó con cloruro de hidrógeno seco<sup>20</sup>. A la mezcla resultante se le agregó agua helada y se agitó; mediante un embudo de separación se separó la fase orgánica. Esta fase orgánica se agregó lentamente a una mezcla de -- 1000 mL de agua (previamente calentada a 80°C) y 80 g (- 1.12 at. g) de "hierro esponja", contenidos éstos en un matraz de tres bocas, acoplado a un agitador mecánico, a un refrigerante y a un embudo de separación. Una vez -- terminada la adición del  $\alpha$ -cloropropilanisol (producto de la reacción de anetol con cloruro de hidrógeno), la -- mezcla de reacción se calentó durante media hora. La -- mezcla resultante se dejó reposar durante una noche a 2°<sup>®</sup> C; después la mezcla se filtró, el producto se extrajo -- con benceno éste se evaporó y el residuo se destiló a -- presión reducida. Al residuo de esta ultima destilación se le agrego metanol (20 mL) y la solución se destiló.

### Observaciones.

Después de saturar con cloruro de hidrógeno durante 1 hora la mezcla anetol-éter de petróleo, ésta quedó de color amarillo-anaranjado; cuando se lavó con agua la fase orgánica quedó de color pardo. Cuando la temperatura de la mezcla agua-"hierro esponja" era de 80°C, se empezó a agregar el

$\alpha$ -cloropropilanol y no ocurrió ninguna reacción vigorosa; al final de la adición en la mezcla de reacción se formó es puma; se calentó durante 36 min. más de lo establecido.

Después de dejar reposar durante 20 horas la mezcla de reacción, ésta se filtró obteniéndose un filtrado orgánico color amarillo. En la destilación al vacío, después de separar el anetol que no reaccionó, quedó un residuo aceitoso color café oscuro; luego este residuo se destiló obteniéndose un producto de color amarillo parcialmente solidificado (cristales blancos).

De la disolución metanólica del residuo que no destiló, no logró recuperarse más producto

#### Resultados Obtenidos.

Se obtuvieron 18 g (0,06 moles) de producto, la mayor parte de éste destiló entre 218-219°C/9mm de Hg, el resto del producto se recogió entre 220-240°C/9mm de Hg. Este peso corresponde a un rendimiento de 18% calculado en base a la cantidad utilizada de anetol.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El espectro de IR del producto se encuentra en el apéndice (pag. 181). En la literatura<sup>36</sup> se reporta un rendimiento de 31% para el 3,4-bis-(p-metoxifenil) hexano, que destiló entre 222-235°/13mm de Hg.

## 2. Generando inicialmente el aducto del anetol-HBr.

### Procedimiento Experimental.

Estos procedimientos se llevaron a cabo cuando se sintetizó el aducto del anetol con bromuro de hidrógeno.

(2.1) A un matraz se agregaron 40 g (0.27 moles) de anetol y 200 mL de tolueno y el matraz se colocó en un baño de hielo-sal. La mezcla anetol-tolueno se saturó con bromuro de hidrógeno, generado a partir de bromuro de sodio y ácido sulfúrico concentrado, durante media hora. La mezcla resultante se lavó con agua helada; la fase orgánica fue transferida a un embudo de separación, al cual se le agregó hielo molido para evitar la descomposición del compuesto halogenado. Este embudo se conectó a un matraz de tres bocas, el cual estaba también acoplado a un agitador mecánico y a un condensador; al matraz previamente se le agregó 240 mL de agua (calentada a 98°C) y 24 g (0.34 at. g) de "hierro esponja". La solución del  $\alpha$ -bromopropilanol en tolueno fue añadida lentamente al matraz de tres bocas a través del embudo; conforme se agregaba, se destilaba el tolueno junto con el agua. Cuando se terminó esta adición, se continuó la agitación y el calentamiento, por espacio de tres horas. Después la mezcla de reacción se dejó enfriar, se filtró y el producto fue extraído con éter etílico; la fase etérea fue secada con sulfato de sodio anhidro. Luego se evaporó el éter y el residuo fue destilado a presión reducida.

(2.2) Se mezclaron 100 g (0.67 moles) de anetol con 60 mL de éter de petróleo, hasta disolver completamente. La mezcla es enfriada en baño de hielo-sal a 3°C. A través de la solución se burbujeó bromuro de hidrógeno durante hora y media.

La mezcla resultante de la adición se agrega a una mezcla de 103 g (1.5 at. g) de "hierro esponja" y 90 mL de agua. Esta nueva mezcla es agitada y

calentada a reflujo a 97°C, durante tres horas. Se filtra a vacío la mezcla de reacción, el residuo se lava con 400 mL de benceno y se separan las fases; la fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro y se destila para evaporar el benceno. El residuo se destila a presión reducida.

### Observaciones.

(2.1) Durante el calentamiento de la mezcla de reacción a 93°C se destilaron 160 mL de tolueno, y en ese momento el condensador se cambió a la posición vertical (para reflujo). La solución acuosa adquirió un color anaranjado al extraer con éter, éste casi no tomó ninguna coloración. A partir de la destilación a presión reducida, se obtuvo el producto en estado líquido (no solidificó).

(2.2) La mezcla resultante de la saturación con bromuro de hidrógeno tomó una coloración verde-parduzco y luego cambió a color ámbar. Cuando se agregó el producto bromado a la mezcla acuosa con hierro, se desprendieron gases color morado durante un par de minutos; la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo alrededor de 100°C. Al final de la agitación (3 horas) se obtuvo una solución verde oscura con aroma de anís.

En la destilación a presión reducida se obtuvo un líquido viscoso amarillo y luego un líquido viscoso café.

### Resultados Obtenidos.

- (2.1) El peso del producto resultante de este procedimiento que destiló entre 160°-225°C/9 mm fué 4.1 g (0.014 moles), este peso corresponde a un rendimiento de 10%, en base a la cantidad inicial de anetol.

En la literatura<sup>37</sup> se reporta que el residuo de la evaporación del éter se cristalizó, obteniéndose 8.1 g de un producto de punto de fusión de 144°C, lo cual corresponde a un rendimiento de 20%. El licor madre de esta recristalización se destiló a presión reducida, obteniéndose 17 g de una fracción que destiló entre 180-200°C/6 mm; esta fracción no da ningún producto cristalino cuando se intentó cristalizar en metanol-ligroína. Por lo tanto, el porcentaje de rendimiento total en esta reacción es de 62% en base a la cantidad inicial de anetol.

Se indica además en la literatura<sup>37</sup> que el compuesto con punto de fusión 144°C, corresponde al meso-3,4-di-p-anisilhexano y que la fracción que destiló entre 180-200°C/6 mm corresponde a la mezcla racémica del dianisilhexano.

- (2.2) Entre 200°-245°C/15 mm se obtuvo un producto que pesó 26 g (0.087 moles) (parcialmente solidificado). Esto corresponde a un rendimiento de 26%. En este experimento como en el anterior no se tomó en cuenta para calcular el rendimiento de la reacción la cantidad recuperada de anetol. El espectro de absorción del infrarrojo del producto (II) se muestra en la página No. 181 (apéndice).

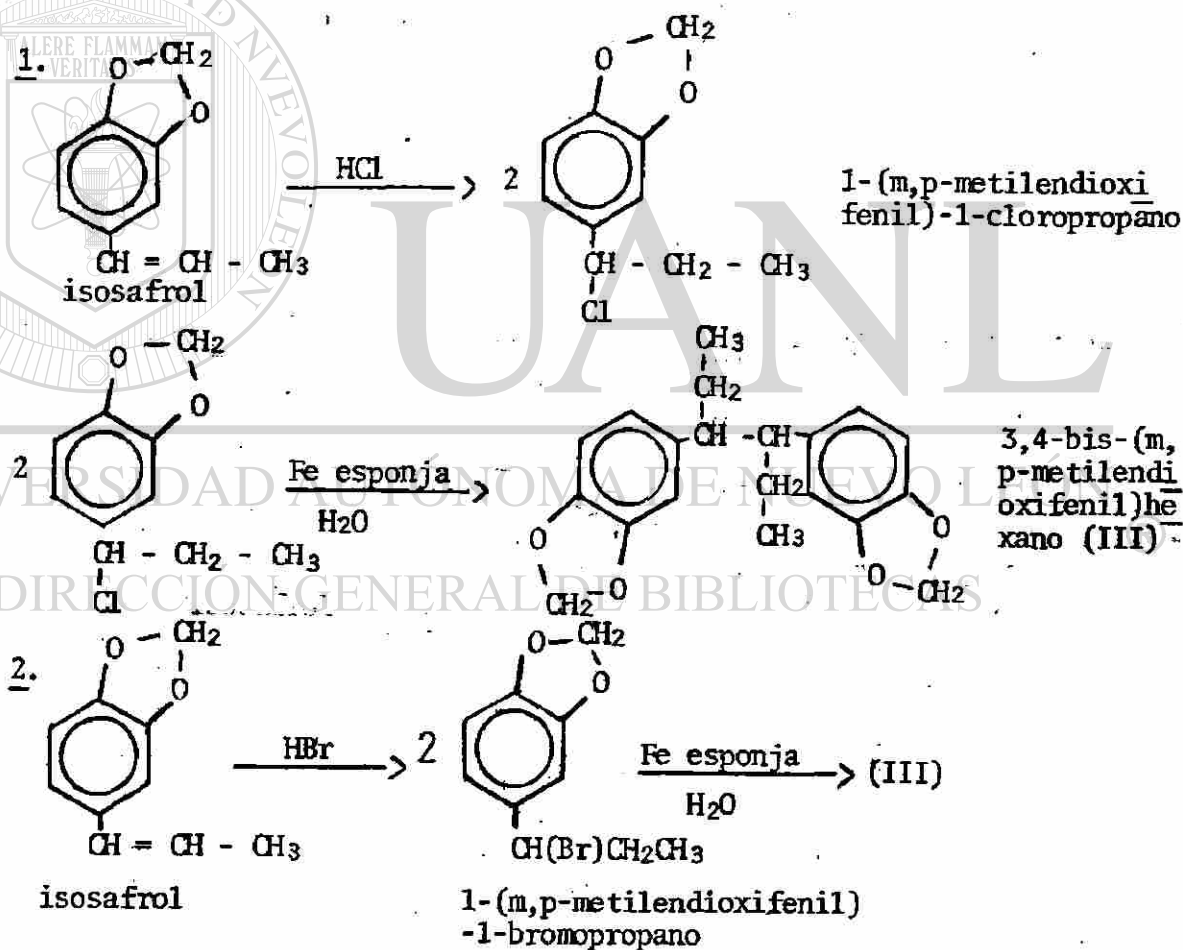
#### 5.5.- Preparación del 3,4-Bis (m,p-metilendioxfenil) hexano.

Este compuesto (III) se preparó a partir de isosafrol. Es-

te último compuesto se trató con bromuro de hidrógeno ó con cloruro de hidrógeno y cada uno de los derivados halogenados se hizo reaccionar con "hierro esponja" y agua, para -- que mediante la reacción de acoplamiento se formara el producto (III).

También (III) al igual que el producto de la reacción anterior (sección 5.4) es un éter homólogo del hexestrol.

### Reacciones.



1. Generando inicialmente el aducto del isosafrol-HBr.

### Procedimiento Experimental.



Se realizaron varias veces estas reacciones, los procedimientos que se llevaron a cabo se describen a continuación.

(1.1) Una mezcla de 50 g (0.3 moles) de isosafrol y 100 mL de ligroína (intervalo de ebullición 60°-100°C) enfriada a -5°C se saturó con bromuro de hidrógeno seco. Esta mezcla se pasó a un embudo de separación, el cual se conectó a un matraz de tres bocas, que contenía 200 mL de agua (calentada a 100°C previamente) y 20 g (0.28 at. g) de "hierro esponja". La mezcla saturada con bromuro de hidrógeno se agregó al matraz, con agitación mecánica y calentando. Terminada esta adición se continuó la adición y el calentamiento durante 4 horas. La mezcla de reacción resultante se filtró y se extrajo con 400 mL de benceno, éste se evaporó a presión atmosférica (en el caso de la reacción con hierro purificado, esta destilación se efectuó a presión reducida). El residuo resultante se sometió a una destilación a presión reducida.

(1.2) El procedimiento en este experimento es el mismo que el anterior, solo que en lugar de utilizar ligroína se usó éter de petróleo (intervalo de ebullición 30-60°C).

(1.3) Lo que se hizo variar en este experimento fueron las cantidades de los reactivos y en lugar de ligroína se usó tolueno. En este experimento se utilizaron 100 g (0.6 moles) de isosafrol, 150 g de tolueno, 40 g (0.56 at. g) de "hierro esponja" y 400 mL de agua. En este caso, la solución hidrobromada se le agregó a la mezcla agua-"hierro esponja" en una hora y además durante esta adición se destiló el tolueno junto con parte de la cantidad de agua utilizada en la reacción.



- (1.4) También se realizó el mismo procedimiento (1.1) sólo que en lugar de utilizar "hierro esponja" se utilizó hierro purificado (95.4% de pureza).

#### Observaciones.

- (1.1) En el momento que la mezcla isosafrol-ligroína alcanzó la temperatura de  $-5^{\circ}\text{C}$ , se inició el burbujeo del bromuro de hidrógeno en dicha mezcla. Después de 20 minutos la solución adquirió una coloración café y se suspendió el burbujeo del bromuro de hidrógeno.

En la reacción de acoplamiento, al finalizar la adición del aducto HBr-isosafrol, se observó la formación de mucha espuma en la mezcla de reacción.

Para la extracción del producto se utilizaron 400 mL de benceno; éste se evaporó y el residuo resultante era un líquido de color negro.

Durante la destilación a presión reducida se obtuvo una fracción a  $120^{\circ}\text{C}/7$  mm de Hg, correspondiente al isosafrol que no reaccionó. Finalmente se recogió la fracción correspondiente a un líquido muy viscoso verde que destiló entre  $220^{\circ} - 250^{\circ}/7$  mm de Hg; se intentó cristalizar este producto en etanol benceno pero sin éxito.

- .2) Al saturar con bromuro de hidrógeno la mezcla de isosafrol y éter de petróleo, ésta adquirió un color amarillo. La temperatura de la mezcla se mantuvo -- abajo de  $0^{\circ}\text{C}$  durante la saturación, la que se efectuó en media hora. Después de la saturación con bromuro de hidrógeno, la mezcla cambió de color adquiriendo

un color verde-opaco.

La fase bencénica proveniente de la extracción era de color café claro. El volumen del residuo resultante de la destilación del benceno, fué de 33 mL. El producto destilado a presión reducida, se obtuvo en forma de un aceite muy viscoso color amarillo oscuro.

(1.3) Se hizo burbujear bromuro de hidrógeno durante media hora y la adición de la mezcla resultante al "hierro esponja"-agua se efectuó en una hora. Durante este lapso se destilaron 120 mL de agua junto con 120 mL de tolueno. El producto se extrajo con 400 mL de benceno.

En la destilación a presión reducida, se recogió una fracción que destiló entre 98-100°C/6 mm, luego la temperatura subió a 110°C y empezó a salir el destilado de color amarillo. La segunda fracción destiló entre 215-240°C/7 mm Hg.

(1.4) En la destilación a presión reducida, primero se recogió un líquido amarillo pálido que destiló entre 220-240°C/15 mm y luego desde 240°- 250°C/16 mm empezó a destilar un líquido café. Deben corresponder al mismo producto, solo que el último está más impuro. Se obtuvo una cantidad de destilado muy escasa.

#### Resultados Obtenidos.

Los resultados de los diferentes experimentos realizados se muestran en la Tabla No. 6.

TABLA NO. 6

Resultado del acoplamiento del aducto del isosafrol-HBr

Experi- mento.	Rango de ebullición (°C)	Peso del Producto	Moles del Producto	% Rendimiento
1.1.	220-250/7 mm	24.0 g	0.074	48
1.2	238-240/10 mm	23.6 g	0.072	47
1.3	160-180/6 mm	1.6 g	0.004	2
1.4	240-250/16 mm	2.4 g	0.007	5

El espectro IR del producto se encuentra en el apéndice --- (pág. 182-183). En la literatura<sup>37</sup> se reporta un 32% de -- rendimiento para el producto obtenido por el procedimiento (1.1); parte de este producto se obtuvo en forma sólida, -- del residuo de la evaporación del benceno, y el resto del - residuo se destiló separando una fracción a 210°C/3 mm Hg. Para el producto sólido recristalizado se reporta un 24% de rendimiento y un punto de fusión de 174-175°C. Este produc to es el meso-3,4-bis (m,p-metilendioxfenil) hexano y la - fracción líquida de alto punto de ebullición corresponde a la mezcla racémica del mismo producto (III).

## 2. Generando inicialmente el aducto del isosafrol-HCl.

### Procedimiento Experimental.

El procedimiento experimental que se llevó a cabo es seme-- jante al descrito anteriormente (página 77). Las condicio- nes de trabajo y cantidades de reactivos para los distintos

experimentos (se efectuaron 5), se muestran en la Tabla No. 7.

TABLA NO. 7

Condiciones Experimentales en la Reacción de Acoplamiento del Aducto del Isosafrol-HCl con "hierro esponja"

Expe- rimen- to.	Cantidad de Isosafrol g (moles)	Solvente	Volumen de Solvente (mL)	Volumen de H <sub>2</sub> O (mL)	Cantidad de Fe es- ponja, g. (at.g)	Tiempo de Calenta- miento. (hr.)
2.1	56 (0.35)	ligroina	100	100	30 (0.42)	1
2.2	85 (0.52)	éter de petróleo	50	250	40 (0.56)	0.5
2.3	50 (0.31)	éter de petróleo	50	100	30 (0.42)	1
2.4	78 (0.48)	éter de petróleo	50	250	40 (0.56)	0.5
2.5	85 (0.52)	éter de petróleo	50	250	40 (0.56)	0.5

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Observaciones.

(2.1) En este experimento se separó una fracción sólida -- después de evaporar el benceno. Este sólido se re-  
cristalizó en una mezcla de etanol-benceno (4:1) ob-  
teniéndose cristales de color blanco.

Por otra parte, el residuo líquido de la evaporación del benceno se destiló a presión reducida, destilan-  
do primero una fracción entre 110 - 118°C/10 mm (iso-  
safrol sin reaccionar). Luego, destiló un líquido -  
verde viscoso, entre 225 y 238° C.

- (2.2) El residuo líquido amarillo, resultante de la destilación del benceno, se sometió a la destilación a presión reducida y se recogió primero la fracción que destiló entre 150° y 170°C/44 mm. La segunda fracción fué un líquido viscoso verde, que destiló entre 230 - 260°/11 mm.
- (2.3) Después de destilar el benceno quedó un residuo líquido amarillo que destiló a 148 - 149°/43 mm de Hg. Se disminuyó la presión y la segunda fracción destiló entre 230 - 240°C/13 mm Hg.
- (2.4) Al destilar el residuo líquido amarillo verdoso proveniente de la evaporación del benceno, primero se separó una fracción (35 mL) que destiló entre 100-110°C/10 mm. Una segunda fracción destiló entre 230 - 240°C/10 mm Hg., obteniéndose un líquido viscoso de color amarillo oscuro.
- (2.5) En la destilación a presión reducida se separó la fracción del isosafrol sin reaccionar, a 97 - 98°C/7 mm de Hg (aquí se mantuvo constante la temperatura); terminó de destilar a 104°C/7 mm de Hg. ®
- DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
- El producto destiló entre 233-245°C/7 mm Hg, obteniéndose un líquido extremadamente viscoso color amarillo.

#### Resultados Obtenidos.

En la Tabla No. 8 se muestran los rendimientos, junto con las cantidades obtenidas de producto, para cada uno de los experimentos realizados.

Todos los rendimientos excepto el correspondiente al experimento #4 se calcularon en base a la cantidad inicialmente utilizada de isosafrol:

TABLA NO. 8

Resultados del Acoplamiento del Aducto del Isosafrol-HCl

Experi- mento.	Peso del producto obtenido (g)	moles del producto.	% de Rendimiento
2.1	21.3	0.065	38
2.2	4.4	0.013	5.2
2.3	6.8	0.020	13
2.4	13.1	0.038	34*
2.5	7.9	0.023	9.3

\*Rendimiento calculado en base a la cantidad de isosafrol que no se recuperó.

En el caso del primer experimento los 21.3 g que se obtuvieron se componen de 2.7 g de un producto sólido y de 18.6 de un producto líquido. El intervalo de fusión del sólido fué de 134-136°C.

El rendimiento reportado en la literatura<sup>36</sup> es de 37% para el producto líquido con punto de ebullición 255°-268°C/13 mm Hg. Este producto se logró cristalizar, aunque no se reporta la cantidad de producto recuperada. De la cristalización se reporta haber obtenido dos fracciones, una de bajo punto de fusión, pero no se menciona dicho punto de fusión y otra con punto de fusión de 175°C, que se supone sea el -

meso-2,3-di-(m,p-metilendioxifenil) hexano.

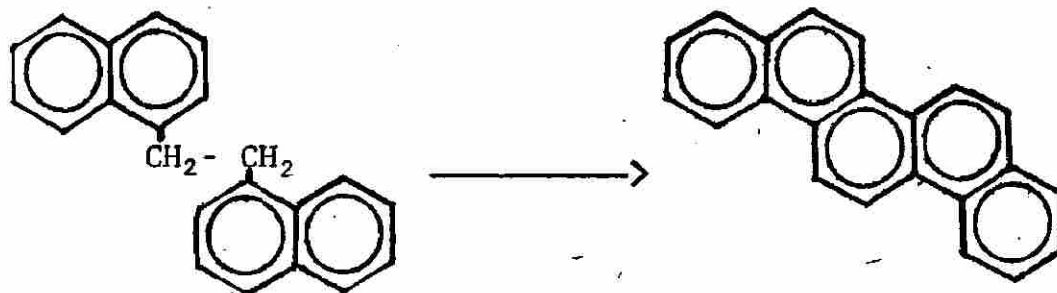
La composición centesimal determinada para el producto obtenido es %C - 74.24, %H = 6.57 y %O - 19.19, la correspondiente a III es %C - 73.6, %H - 6.7 y 19.7% O.

El espectro de absorción del infrarrojo del producto (III) se encuentra en las páginas 184-185 (apéndice).

#### 5.6.- Preparación del 1,2-di- $\alpha,\alpha$ -naftiletano.

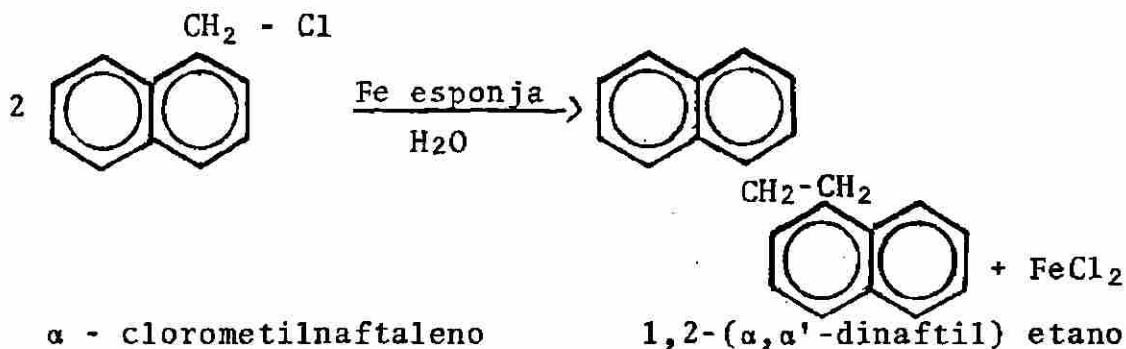
Este compuesto fué preparado a partir de  $\alpha$ -(clorometil)-naftaleno y "hierro esponja" en agua. También se puede preparar el dinaftil etano a partir de  $\alpha$ -(bromometil)-naftaleno.

Esta síntesis es importante ya que el 1,2-di- $\alpha,\alpha$ -naftiletano es fácilmente convertible en el piceno por deshidrogenación con cloruro de aluminio. Algunos derivados del piceno tienen importancia biológica por su relación con los triterpenos y con el problema cancerogénico.



1,2-di- $\alpha,\alpha$ -naftiletano

Piceno

Reacción.Procedimiento Experimental.

A un matraz de tres bocas de 1 L acoplado a un agitador mecánico y a un condensador, se le agregó 26 g (0.15 moles) - de  $\alpha$ -(clorometil) naftaleno, 20 g (0.28 at. g) de "hierro - esponja" (en polvo) y 100 mL de agua. La mezcla se calentó a reflujo y se agitó durante 2 horas. Luego a la mezcla de reacción se le agregó benceno para extraer el producto, se filtró la mezcla y la fase bencénica se secó con sulfato de sodio anhidro. El benceno se evaporó y el residuo se filtró para separar el sólido que precipitó.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Observaciones.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Después de 1 hora de reflujo la mezcla de reacción tomó un color verde-oscuro; luego adquirió un color café. Al efectuar la extracción la fase bencénica quedó de color café y la acuosa, verde-amarillento.

Después de destilar el benceno, el residuo resultante se dejó reposar 3 días, después de lo cual casi todo el residuo solidificó.

Resultados Obtenidos.



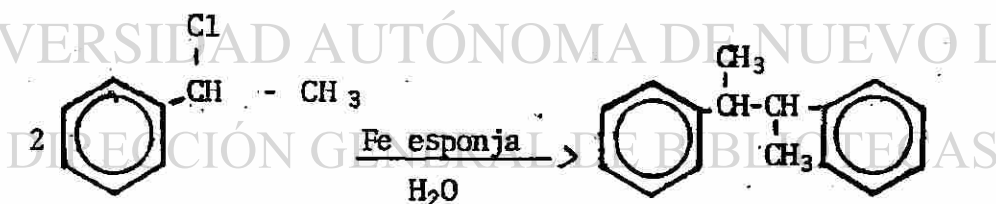
El peso obtenido para el producto fué de 4.5 g (0.016 moles), con un intervalo de fusión de 155°-158°C. El punto de fusión reportado para el 1,2-di- $\alpha,\alpha'$ -naftiletano es 160°. La composición centesimal determinada para el producto es: %C-93.45, %H-6.44 y la correspondiente al dinaftiletano es %C-93.62 %H-6.4.

El rendimiento obtenido es de 22%. El reportado<sup>36</sup> es de 24%. El espectro IR obtenido se encuentra en el apéndice (pag. 186-187).

### 5.7.- Preparación del 2,3-difenilbutano.

El 2,3-difenilbutano se preparó a partir del  $\alpha$ -cloroetil benceno, mediante la reacción de acoplamiento con "hierro esponja" y agua.

#### Reacción.



$\alpha$  - cloroetil  
benceno

2,3-difenilbutano

#### Procedimiento Experimental.

- 1) Mediante un embudo de separación se añadieron 30 g (0.21 moles) de  $\alpha$ -cloroetil benceno a un matraz de tres bocas que contenía 140 mL de agua y 12 g (0.17 at. g) de "hierro esponja". La adición se efectuó en un lapso de 10 minutos. La mezcla de reacción se agitó y calentó durante 3 horas. Después se agregó al matraz 200 mL de

benceno y se filtró la mezcla. El benceno fué evaporado y el residuo se destiló a presión reducida; el producto se recrystalizó en etanol.

- 2) La única diferencia en este experimento, con respecto al anterior es que se utilizaron 21.7 g (0.16 moles) de  $\alpha$ -cloroetil benceno.

### Observaciones.

- 1) El residuo de la destilación del benceno se destiló a presión reducida, recogiéndose una fracción entre 74°-90°C/6mm, correspondiente al  $\alpha$ -cloroetil benceno sin reaccionar. De esta fracción se recogieron 15 mL (15.9 g, 0.113 moles).

La segunda fracción empezó a destilar lentamente a 128°C/6 mm y entre 140-150°C/6 mm destiló la mayor parte del producto.

En la recrystalización del producto con etanol, inicialmente no se formaron cristales pero después de aproximadamente un mes, se observó la formación de cristales grandes en forma de aguja; ya se había evaporado el etanol, pero todavía había en el producto algo de líquido. Se determinó el punto de fusión de estos cristales y fué de 121°-124°C.

- 2) En la segunda ocasión que se repitió el experimento, no se requirió destilar el residuo de la destilación del benceno ya que éste solidificó. Se recrystalizó el producto en etanol, en esta ocasión sí cristalizó rápidamente. El punto de fusión de los cristales obtenidos fué de 123-125°C.

### Resultados Obtenidos.

- 1) El peso resultante de la fracción obtenida entre 140-150°C/6 mm fué de 2.8 g (0.013 moles). En base a la -- cantidad inicial utilizada de  $\alpha$ -cloroetil benceno (0.21 moles) el rendimiento es 12% y en base a la cantidad de reactivo que no se recuperó, el rendimiento correspon-- diente es 27%.
  
- 2) El peso resultante del producto sólido obtenido fué de 6.9 g (0.033 moles). Esto corresponde a un rendimiento de 41%.

El rendimiento que reporta en la literatura<sup>40</sup> para el - producto 2,3-difenil butano, que destiló entre 115-155° C/10 mm es de 46%.

El espectro IR del producto se presenta en el apéndice (pág. 188-189). La composición centesimal determinada para este mismo producto es: %C - 91.23, %H - 8.70. La composición correspondiente al 2,3-difenil butano es %C - 91.43, %H - 8.57.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO VI

### DESHALOGENACION DE DERIVADOS DIHALOGENADOS VECINALES

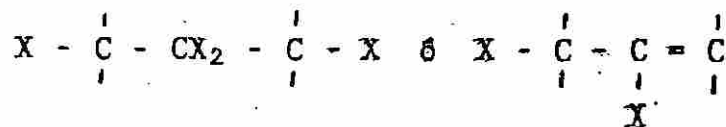
#### 6.1.- Generalidades.

La deshalogenación ha sido llevada a cabo con muchos reactivos, los más comunes han sido el zinc, el magnesio y el ion yoduro. Entre los reactivos menos frecuentemente usados están el fenil litio, fenil hidracina e hidruro de litio y aluminio<sup>39</sup>. En este trabajo se probó el "hierro esponja" para efectuar este tipo de reacción.

Aunque esta reacción usualmente da buenos rendimientos no es muy útil, debido a que el mejor camino para preparar vic-dihalogenuros, es por la adición de halogenos (X<sub>2</sub>) al doble enlace.

Sin embargo, estas reacciones son algunas veces utilizadas para purificar las olefinas o para proteger dobles enlaces.

Una característica útil de este tipo de reacciones es que no existe duda acerca de la posición del nuevo doble enlace, así que se puede usar para formar dobles enlaces donde sean requeridos. Por ejemplo, los alenos que no son fácilmente preparados por otros métodos, pueden ser preparados<sup>39</sup> utilizando compuestos del tipo



## 6.2.- Preparación del Estireno.

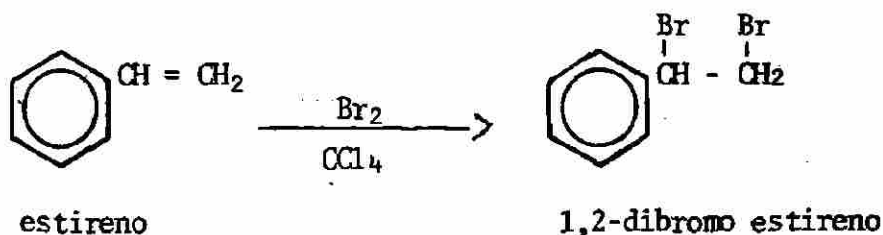
El estireno se preparó a partir de la reacción de deshalogenación del 1,2-dibromoestireno, utilizando "hierro esponja" y agua.

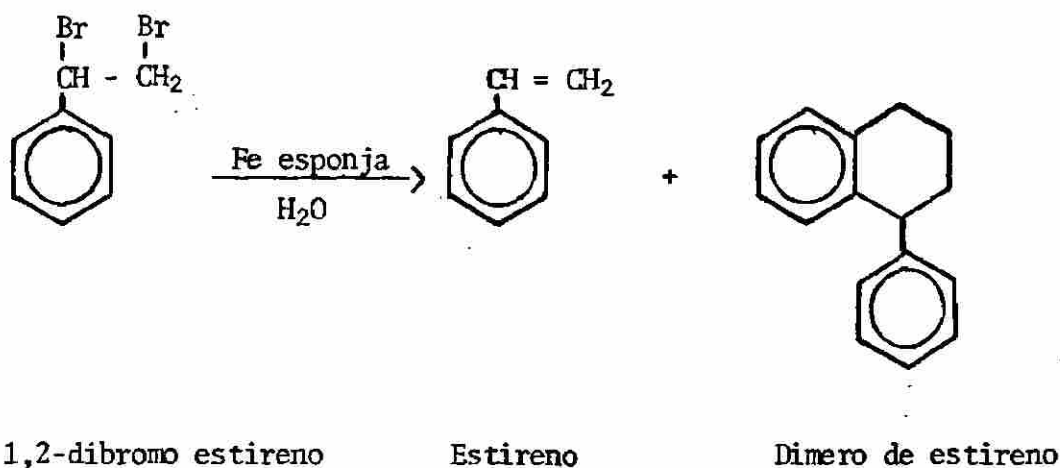
Para llevar a cabo esta reacción se requirió preparar el 1,2-dibromoestireno. La reacción que se utilizó para dicha preparación, fué la adición del bromo al estireno.

Esto significa que se utilizó el mismo reactivo que posteriormente constituye el producto final de la síntesis. Por supuesto, el objetivo al efectuar esta reacción de deshalogenación, no es precisamente llevar a cabo la síntesis del estireno sino probar la reacción de eliminación en derivados dihalogenados vecinales con "hierro esponja".

Quizá esta reacción en particular no sea importante, si la consideramos como un camino para obtener el estireno. Sin embargo, si se considera como una ruta para eliminar dos átomos de halógenos vecinales, en un compuesto orgánico, adquiere mucha importancia. Sobre todo, porque el uso del "hierro esponja" involucraría una disminución de costos significativa, con respecto a la utilización de cualquiera de los otros reactivos que se utilizan en esta reacción y que se mencionaron en la sección 6.1.

### Reacciones.





### Procedimiento Experimental.

Preparación del 1,2-dibromo estireno. A un matraz de tres bocas, acoplado a un condensador, se le agregó 22 mL (19.9 g, 0.19 moles) de estireno, disuelto en 50 mL de tetracloruro de carbono; esta solución se enfrió a 0°C. Cuando se alcanzó esta temperatura, se le adicionó a la solución 9.7 mL (30.3 g, 0.19 moles) de bromo en un lapso de 15-20 min. El producto solidificó cuando se agregó todo el bromo y se recristalizó en etanol absoluto. Se obtuvieron 28 g (0.1 moles) del 1,2-dibromo estireno, con punto de fusión 70-71°. En la literatura<sup>27</sup> se reporta un punto de fusión de 72-73° para este mismo producto.

Desbromación del 1,2-dibromoestireno.- A un matraz de tres bocas acoplado a un agitador mecánico y a un condensador, se le agregó 64 mL de agua y 5.6 g (0.08 at. g) de "hierro esponja", esta mezcla se calentó a 95°C y entonces se le agregó 25 g (0.095 moles) de 1,2-dibromoestireno.

La mezcla de reacción se agitó y calentó a reflujo durante 8 horas, después la mezcla se filtró y el filtrado se extrajo con 150 mL de benceno. La fase bencénica se secó con sulfato de sodio anhidro y el benceno se destiló a vacío.

El residuo resultante se destiló a presión reducida.

### Observaciones.

Después del calentamiento de ocho horas la solución quedó de color negro. El producto se extrajo con 150 mL de benceno; el extracto bencénico era de color amarillo.

Al evaporarse el benceno quedó una buena cantidad de líquido como residuo; éste era de color amarillo. Luego este residuo fué sometido a una destilación a presión reducida y destiló sólo una fracción líquida parcialmente solidificada entre 119-125°. La prueba de  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  efectuada para el producto fué negativa.

Después de algún tiempo relativamente largo, fué observado que el producto estaba completamente solidificado y después pasó otra vez al estado líquido.

### Resultados Obtenidos.

Se obtuvieron 8.3 g (0.04 moles) de la fracción que destiló entre 119-125°/8 mm de Hg.

En la literatura<sup>37</sup> se reporta que se separaron dos fracciones, una entre 50-57°C (20-30 mm de Hg) y para esta fracción se reporta un peso de 2.5 g (0.024 moles) (25% rendimiento). De la segunda fracción se reporta que se obtuvieron 2.7 g (0.013 moles) entre 110-120°/5 mm de Hg. (13.6% de rendimiento).

En la literatura<sup>38</sup> la primera fracción se identifica como estireno y de la 2da. fracción sólo se menciona que es un dime

ro del estireno y además que no dá las pruebas de Beilstein ni de  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$ .

El destilado de este experimento dio negativa la prueba de Beilstein y dió prueba negativa para la reacción con  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$ .

El rendimiento para la obtención de estireno en esta reacción es nulo. El % de rendimiento para el dímero fué de -- 42%.

Los espectros de absorción del infrarrojo y de resonancia magnética nuclear del producto se presentan en el apéndice (págs. 190-191-192).

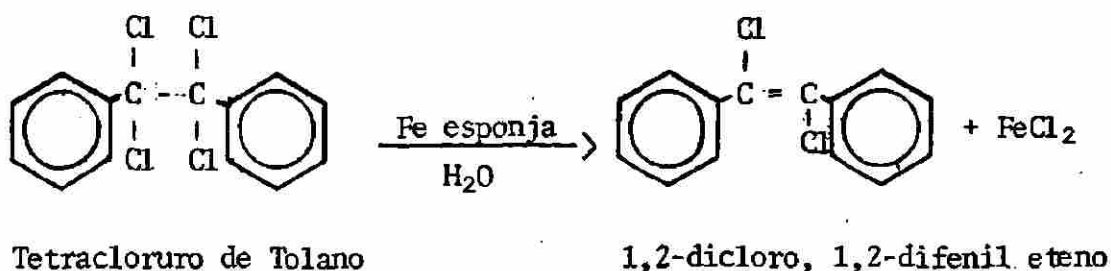
### 6.3.- Preparación del 1,2-dicloro, 1,2-difeniletano.

Este compuesto se preparó a partir del tetracloruro de tolano, utilizando "hierro esponja" y agua.

El tetracloruro de tolano se preparó previamente (sección 5.2, página 59) a partir del benzotricloruro, mediante una reacción de acoplamiento, utilizando también "hierro esponja" y agua. O sea que en ambas reacciones, acoplamiento y eliminación, se utilizan los mismos reactivos solo que en la reacción de eliminación (deshalogenación) se utilizan condiciones de reacción más severas (mayor tiempo de calentamiento y mayor exceso de "hierro esponja").

Reacción.





### Procedimiento Experimental.

1) A un matraz de tres bocas, acoplado a un agitador mecánico y a un refrigerante, se le añadió 100 mL de agua, 20 g (0.28 at. g) de "hierro esponja" y 0.5 g (0.002 moles) de tetracoloruro de tolano, esta mezcla se calentó y se agitó durante 4 horas. Luego la mezcla se filtró y al filtrado se le agregó benceno, para extraer el producto. La fase bencénica se secó con sulfato de sodio anhidro, el benceno se destiló a vacío, en un evaporador rotatorio y el residuo resultante se recristalizó en etanol. El producto se secó y se pesó.

2) El procedimiento anterior se repitió por segunda vez exactamente de la misma manera.

3) El procedimiento en este experimento fué el mismo que en los anteriores, solo que se modificaron las cantidades de reactivos utilizados. En este experimento se utilizaron 3.9 g (0.012 moles) de tetracoloruro de tolano, 40 g (0.56 at. g) de "hierro esponja" y 200 mL de agua.

4) La técnica experimental es la misma, las cantidades de reactivos fueron las siguientes: 3.5 g (0.011 moles) de tetracoloruro de tolano, 40 g de "hierro esponja" y 200 mL de agua.

- 5) La técnica experimental, al igual que las cantidades de reactivos, fueron las mismas que en primer experimento, solo que en este experimento, se sustituyó el "hierro esponja" por hierro purificado (95.4% pureza).

### Observaciones.

Las observaciones generales para todos los experimentos realizados fueron las siguientes:

Durante el calentamiento de la mezcla de reacción la temperatura se mantuvo entre 96-97°C. Generalmente se observa desde este paso la formación de un sólido en la mezcla de reacción.

El residuo resultante de la evaporación del benceno es un sólido, que en la mayoría de los casos es de color amarillo pero en algunos experimentos se obtuvo de color blanco.

Después de recrystalizar el producto se obtuvieron cristales de color blanco.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### Resultados Obtenidos.

En la Tabla No. 9 se muestran las cantidades obtenidas de producto, junto con los puntos de fusión respectivos y los rendimientos correspondientes.

TABLA NO. 9

Resultados de la deshalogenación del tetracloruro de tolueno

Experi- mento.	Cantidad obte- nida del pro- ducto. (g)	Moles del producto $\times 10^4$	Punto de Fusión (°C)	Rendimiento %
1	0.16	6.4	155-160	41.1
2	0.15	6.0	142-151	38.6
3	1.6	64	150-165	53.5
4	1.4	56	147	51.6
5	0.28	11.2	155-162	71.8

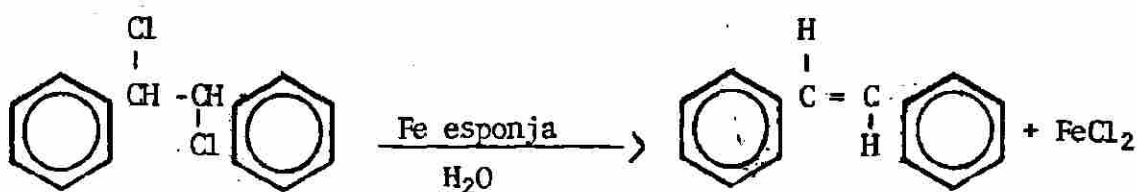
En la literatura<sup>35</sup>, se reporta un rendimiento de 64% para el  $\alpha, \alpha'$ -dicloro estilbeno y un punto de fusión para dicho compuesto de 143-145°C.

El espectro IR para el producto se presenta en el apéndice (pág. 193-4).

#### 6:4.- Preparación del trans-estilbeno.

Se preparó a partir del 1,2-dicloro 1,2-difeniletano, utilizando "hierro esponja" y agua para la deshalogenación.

Se sabe que el producto de esta reacción es el isomero trans, ya que este es un sólido mientras que el cis estilbeno es un aceite, que no cristaliza<sup>27</sup>.

Reacción.

1,2-dicloro, 1,2-difeniletano IV

trans-estilbeno

Procedimiento Experimental.

(1) A un matraz acoplado a un agitador mecánico y a un condensador, se le agregó 2 g (0.008 mol) de dicloruro de  $\alpha, \alpha'$ -estilbeno (1,2-difenil 1,2-dicloro etano), 100 mL de agua y 20 g (0.28 at.g) de "hierro esponja". Esta mezcla se calentó y agitó durante 24 horas, el producto se extrajo con benceno de la mezcla de reacción, el benceno se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a vacío. El residuo resultante de la evaporación del benceno se recrystalizó con etanol absoluto.

(2) Se repitió el procedimiento anterior utilizando 3g (0.012 mol) de IV, 30 g (0.42 at.g) de "hierro esponja" y 100 mL de agua.

Observaciones.

En ambos experimentos el residuo de la destilación del benceno era un sólido de color verde amarillento.

En el primer experimento, cuando estaba secando en la estufa el producto final éste se fundió. Sin embargo, algo del producto se logró recuperar debido a que los cristales que

se fundieron quedaron impregnados en el papel filtro y de ahí se separaron, disolviéndolos en etanol caliente y recristalizándolos posteriormente.

Los cristales obtenidos en ambos experimentos después de la recristalización eran de color blanco.

#### Resultados Obtenidos.

En el primer experimento se obtuvieron 0.38 g, con punto de fusión 119-123°C (lit.<sup>35</sup> 122-124°C); el rendimiento correspondiente es de 27%.

En el segundo experimento se obtuvo 1 g de producto con punto de fusión 120-122°C; esta cantidad de producto corresponde a un 43% de rendimiento. En la literatura se reporta<sup>35</sup> un rendimiento de 70% para esta reacción.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO VII

### ACOPLAMIENTO DE ETERES CLOROALQUILICOS

#### 7.1.- Generalidades.

Teramura y Oda han reportado<sup>41</sup> que los siguientes éteres cloroalquílicos (ROCH<sub>2</sub>-Cl) (2 moles) con cobre en polvo -- (relación molar Cu/ROCH<sub>2</sub>Cl=2) dan los diéteres correspondientes (ROCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en las siguientes condiciones: (R, temperatura, tiempo (h) y rendimiento): CH<sub>3</sub>, 70°C, 5, 73%; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, 80°C, 5, 70%; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 150°C, 3, 66.6%, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>, 50°C, 10, 41%; Cl-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 140°C, 10, 50.5%; C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, 130°C, 10, 52%, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, 150°C, 5, 50%. También el α-cloro etil, butil éter a 120°C en 5 horas dá un 50.5% de rendimiento del diéter correspondiente (CH(CH<sub>3</sub>) OBU)<sub>2</sub> y el

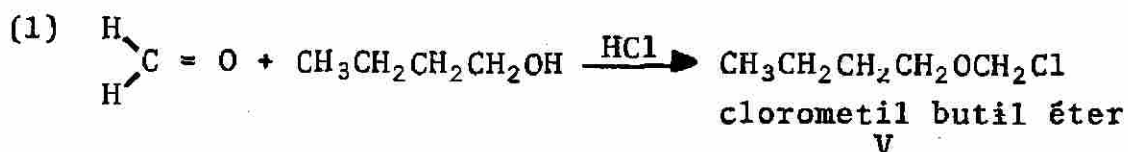
α-cloro propil, butil éter a 110°C en 10 hrs. dá un 54% de producto (CHPrOBu)<sub>2</sub>. Los mismos investigadores reportan que el hierro en polvo proporciona los mismos resultados.®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### 7.2.- Preparación del dibutil éter del etilenglicol (1,2-dibutoxi etano, VI).

El compuesto VI se intentó preparar a partir del (clorometil) butil éter V y "hierro esponja".

Fué necesario preparar al compuesto V mediante una reacción de condensación, utilizando formaldehído, butanol y cloruro de hidrógeno seco.

Reacciones.Procedimiento Experimental.

## (1) Formación del (clorometil) butil éter.

A un matraz de 1 L se le agrega 150 g, de una solución de formaldehído al 37% (50 g de formaldehído; 1.7 moles) y 150 g (185.2 mL 2 moles) de 1-butanol, esta solución se enfría en un baño de hielo y se satura con cloruro de hidrógeno seco. Después de esto, a la mezcla de reacción se le agrega cloruro de calcio hasta precipitación de sales. Luego la fase orgánica se separa de la acuosa mediante un embudo de separación y se seca con cloruro de calcio anhidro. El producto se destila.

## (2) Formación de VI.

A un matraz de tres bocas, acoplado a un condensador, a un agitador y a un termómetro, se le agrega 39 g (0.32 moles) del clorometil butil éter, y 40 g (0.56 at. g) de "hierro esponja", la mezcla se calienta durante 3 h a 150°C, con agitación. Después al contenido del matraz se le agrega éter etílico y el hierro es eliminado por filtración.

Se destila el éter a presión atmosférica y el residuo resultante se destila a presión reducida.

Este procedimiento se llevó a cabo dos veces utilizando "hierro esponja" (2.1 y 2.2) y una vez utilizando hierro al 97% de pureza (2.3).

### Observaciones.

(1) Cuando se agregó el cloruro de calcio a la mezcla de reacción, después de saturarla durante 1 h. con cloruro de hidrógeno, no hubo formación de precipitado. En la destilación se recogió un líquido incoloro, con punto de ebullición de 167°C.

Este producto se utilizó para realizar tres experimentos de acoplamiento, en los 2 primeros se usó "hierro esponja" (2.1 y 2.2) y en el último hierro purificado (97% de pureza) (2.3).

(2.1) Al principio, la agitación era más eficiente en este experimento que en el 2.3 (cuando se utilizó hierro purificado). La temperatura se elevó hasta 170°C, manteniéndose ahí durante algún tiempo. Se observó el desprendimiento de humos blancos por el tapón del agitador, que después cesó. La temperatura fluctuó entre 145°-170°C. Cuando transcurrió una hora y 45 minutos, se suspendió el calentamiento de la mezcla de reacción, pero luego se continuó al siguiente día. La solución presentaba un color amarillo-verdoso.

Cuando la mezcla alcanzó la temperatura de 150°C no había reflujo, por lo que al finalizar el tiempo de reacción, se dejó que la temperatura se elevara a 165°C ---



(temperatura de reflujo); notándose el desprendimiento de humos blancos a través del condensador.

El filtrado presentaba un color amarillo opaco. Para la extracción se utilizó el éter caliente. Durante la destilación a presión reducida, se recogieron 35 mL de un líquido incoloro que destiló a 76°C/17 mm, quedando muy poco residuo, aproximadamente 0.5 mL (1.2 g).

(2.2) La temperatura se mantuvo constante a 150°C durante el calentamiento. Después de filtrar el hierro, el filtrado presentó un color amarillo claro.

En la destilación se recogió una fracción (73.3 g) que destiló a 67°C/18 mm de Hg, luego se incrementó la presión a 112 mm de Hg y el líquido destiló a 112°C. El peso del residuo amarillo fué de 1.3 g.

(2.3) En este experimento se utilizaron 30 g de V y 26.5 g - (0.48 at. g) de hierro purificado.

Durante el calentamiento la temperatura fluctuó entre 155°C y 170°C. El filtrado presentó color verde, no presentó turbidez como en el caso del experimento. (2.1)

En la destilación a presión reducida se recogió una fracción que destiló entre 58-68°C/10 mm de Hg, no quedando casi nada de residuo (0.1 g).

El punto de ebullición determinado para el líquido destilado a presión atmosférica fué 170°C.

Resultados Obtenidos.

En la literatura<sup>41</sup> se reporta que el (clorometil) butil éter utilizado para la reacción de acoplamiento destila entre 130-140°C. También se reporta que de la reacción de acoplamiento se obtuvieron 57 g (0.33 moles) del producto (dibutil éter del etilenglicol intervalo de ebullición 179-181°C), lo cual corresponde a un rendimiento de 66.6%.

Como se menciona en las observaciones, los resultados obtenidos en los experimentos realizados son muy distintos a los reportados. Primero el punto de ebullición del presunto (clorometil) butil éter fué de 167°C, más alto que el reportado (130-140°C) y segundo los rendimientos de la reacción de acoplamiento son casi nulos. No es posible determinar el rendimiento en base a la escasa cantidad de residuo obtenido de la destilación ya que observando el espectro de absorción en el infrarrojo de dicho residuo se encontró que contenía muchas impurezas.

El punto de ebullición determinado para la fracción que destiló entre 58-68°C/10 mm fué de 170°C a presión atmosférica; es mucho más alto que el reportado para el reactante V, pero más bajo que el que se reporta para VI, y por ello se pensó que tal vez el destilado podía corresponder al producto VI. Inicialmente, en base a que durante la destilación no se observó un intervalo muy amplio de temperaturas se concluyó que debía de haber destilado sólo un compuesto y éste tendría que ser el reaccionante V. Para confirmar esto se determinó un espectro de resonancia magnética nuclear (se presenta en el apéndice pág. 195) de tal líquido destilado. Por interpretación del espectro RMN, parece ser que el líquido destilado corresponde efectivamente al reaccionante V y no al producto VI.

CAPITULO VIII

DESCARBOXILACION DE ACIDOS CARBOXILICOS PARA PREPARAR CETONAS SIMÉTRICAS.

8.-1.- Generalidades<sup>42</sup>.

Los ácidos carboxílicos pueden ser convertidos en cetonas simétricas por pirólisis en presencia de óxido de torio ( $\text{ThO}_2$ ). Un método alternativo involucra el calentamiento de las sales ferrosas del ácido. También, se pueden preparar por calentamiento de las sales de calcio y bario del ácido, aunque este último método da muy bajos rendimientos. Sin embargo, las metilcetonas han sido preparadas por calentamiento del acetato de bario con sales de bario de otros ácidos. Cuando el grupo alquilo es largo, el éster metílico, en lugar del ácido, puede ser descarbometoxilado sobre óxido de torio para preparar cetonas simétricas.

En esta investigación se estudió esta reacción utilizando "hierro esponja" para preparar las sales ferrosas, las cuales posteriormente se descomponían en cetonas simétricas.®

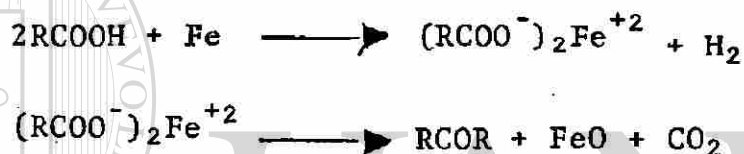
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

8.2.- Antecedentes de la preparación de cetonas alifáticas simétricas utilizando limaduras de hierro.

Davis y Schultz<sup>43</sup> reportaron que la descarboxilación térmica de carbocilatos de hierro es un método excelente para la preparación de cetonas alifáticas simétricas a partir de ácidos simples como el etanóico y el butanóico. Eastfield y Taylor<sup>44</sup> habían reportado anteriormente la síntesis de cetonas si --

métricas con rendimientos de 60-80%, mediante la reacción de ácidos grasos de cadena recta con limaduras de hierro, seguida por una destilación. Ellos tuvieron éxito con ácidos carboxílicos de 18 a 30 carbonos, pero reportaron resultados negativos para ácidos simples, como el ácido etanoico, el ácido butanoico y el ácido feniletanoico.

Se ha demostrado<sup>43</sup> que cuando los ácidos grasos se someten a reflujo con hierro en polvo, el hidrógeno se desprende como gas y se forman los carboxilatos de hierro (II). Al calentarse tales carboxilatos se descomponen para dar cetonas sintéticas, óxido ferroso y dióxido de carbono.



La formación de las sales ocurre muy rápidamente con los ácidos etanoico y propanoico; con el ácido butanoico y con ácidos de mayor número de carbonos, las velocidades de reacción son más bajas. El desprendimiento de hidrógeno ocurre en el intervalo de 80°-140°C.

Se sabe que los carboxilatos formados son de hierro (II) en base a varias observaciones tales como el hecho de que la mezcla de reacción presentara una coloración verde claro, característico de compuestos de hierro (II). Si las sales enfriadas se exponen al aire, la superficie de estas cambia a un color café oscuro debido a la oxidación del hierro (II) a hierro (III). Sin embargo, cuando los carboxilatos se mantienen en atmósfera de nitrógeno, no exhiben cambio en el color verde claro. Además, los destilados crudos de las sales de hierro, tienen color verde claro y dan prueba positiva para el ión hierro (II). En contacto con el aire, el destilado verde claro cambia a un color café claro.

La descomposición de los carboxilatos de hierro (II) ocurre entre 250-300°C, excepto el etanoato y propanoato de hierro (II) que son estables hasta 400-500°C.

### 8.3.- Reacciones.



#### Procedimiento Experimental General.

Los ácidos utilizados para la reacción de descarboxilación son: el butírico, el hexanoico, el heptanoico y el octanoico.

La técnica experimental que se utilizó para descarboxilar estos ácidos es la misma y se describe a continuación. La cantidad que se utilizó de ácido en todos los casos fué 1 mol.

Las cantidades empleadas de "hierro esponja" no se incluyen en el procedimiento, éstas cantidades para cada experimento se indican en la Tabla No. 10.

A un matraz de 1 L de tres bocas, acoplado a un agitador, a un condensador y a un termómetro se le agrega el ácido carboxílico y el "hierro esponja" (el condensador está conectado por el extremo superior a una trampa de agua, mediante una chaqueta de calentamiento y se agita hasta que cese el burbujeo en la trampa de agua (ver Tabla No. 10). Después, la mezcla es enfriada y el matraz es conectado a un tanque de nitrógeno seco. El nitrógeno es suministrado mientras el aparato de reflujo es cambiado a una posición de destilación. Se suspende el suministro de nitrógeno y la mezcla se empieza a calentar para efectuar la destilación del producto cru-

do, luego a éste se le agrega una solución de bicarbonato de sodio acuoso. La fase orgánica se separa y es secada -- con sulfato de sodio anhidro y finalmente el producto se -- destila. Si el producto es sólido se recristaliza en eta-- nol.

TABLA NO. 10

Condiciones Experimentales de la descarboxilación de ácidos carboxílicos para preparar cetonas simétricas.

Expe- rimen to	Acido utilizado	Tipo de hierro utilizado	Peso de hierro g (at. g)	Tiempo de calenta-- miento (h)	Producto de Reacción
1	butírico	esponja	86.5 (1.21)	5	4-heptanona
2	butírico	esponja	30.8 (0.43)	7	4-heptanona
3	butírico	esponja	86.5 (1.21)	5	4-heptanona
4	hexanoico	esponja	86.5 (1.21)	5	6-undecanona
5	hexanoico	esponja	86.5 (1.21)	5	6-undecanona
6	hexanoico	esponja	123 (1.72)	1.5	6-undecanona
7	hexanoico	purificado*	86.5 (1.55)	5	6-undecanona
8	heptanoico	esponja	57.8 (0.81)	5	7-tridecanona
9	heptanoico	esponja	86.5 (1.21)	5	7-tridecanona
10	octanoico	esponja	86.5 (1.21)	3	8-pentadecanona
11	octanoico	purificado*	86.5 (1.55)	4	8-pentadecanona

\* (J.T. Baker, reducido por hidrógeno, 95.4% pureza).

Observaciones.

(1) Descarboxilación del ácido butírico.

En todos los experimentos donde se utilizó ácido butírico, éste se purificó por destilación previamente.

El desprendimiento de gases empezó a los 105°C. La temperatura más alta observada durante el calentamiento a reflujo fué de 220°C, manteniéndose constante la mayor parte del tiempo en 185°C.

En la destilación del producto crudo, la temperatura inicial fué 95°C, manteniéndose constante en 105°C; la más alta fué 140°C.

Se recogieron unos 140 mL del producto crudo.

En la segunda destilación, la temperatura inicial fué 137°C y la final 143°C, reuniéndose 30 mL de un líquido ligeramente amarillo.

(2) Descarboxilación del ácido butírico.

A los 95°C se empezaron a desprender los gases, se detectó el cambio del olor característico del ácido butírico (fuerte y penetrante) a un olor menos fuerte y un poco dulce, característico del producto cetónico. No se utilizó el nitrógeno en este experimento, para generar la atmósfera inerte, durante el cambio de posición del condensador para efectuar la destilación.

En la destilación del producto crudo, entre 60°C y 70°C salen muchos vapores, que deben ser de dióxido de carbono.

En la segunda destilación, para purificar el producto, se observó que entre 143-145°C destilaban 34 mL de un líquido ligeramente amarillo.



(3) Descarboxilación del ácido butírico.

A los 137°C se formó una masa muy espesa que impidió una agitación eficiente de la mezcla de reacción. A los 140°C empezó el desprendimiento de los gases. Durante el calentamiento se desprendió una de las mangueras del condensador, mediante la que recirculaba el agua, y tal vez parte del ácido o el producto se evaporaron.

Se observó, durante la reacción, la formación de una película blanca sobre la superficie de la masa sólida. En este experimento no se utilizó la atmósfera inerte de nitrógeno para cambiar el aparato a posición de destilación.

El producto crudo destiló a 139°C, reuniéndose 58 mL de destilado.

En la segunda destilación la temperatura inicial observada fue 137°C y la final 142°C. Se recogieron 45 mL de un líquido ligeramente amarillo.

(4) Descarboxilación del ácido hexanoico.

Durante el calentamiento la temperatura subió hasta 260°C, se suspendió el calentamiento y luego la temperatura se mantuvo en 220°C aproximadamente. Después de las 5 h de calentamiento no cesó el desprendimiento del dióxido de carbono, el cual continuó durante gran parte de la destilación del producto. La temperatura inicial en la destilación fue 210°C y la final de 240°C. Se recogieron 30 mL del producto crudo.

En la última destilación se recogieron 20 mL de producto entre 115 - 140°C.



## (5) Descarboxilación del ácido hexanoico.

A los 140°C se inició el desprendimiento de gases.

El producto destiló entre 215°-240°C aproximadamente, se recogieron 60 mL de un líquido de color amarillo. - El desprendimiento de gases continuó durante la destilación.

En la última destilación, la temperatura inicial fue - 215°C, se mantuvo constante en 220°C y subió hasta 234 °C obteniéndose 47 mL de un líquido incoloro.

## (6) Descarboxilación del ácido hexanoico.

Se presentó el burbujeo de gases a través de la trampa de agua a los 90°C, aproximadamente 10 minutos después que se inició el calentamiento. O sea que en este caso la temperatura a la que se descompone la sal de hierro es menor que la temperatura de reflujo, ya que hasta los 170°C empezó la mezcla a refluir. La temperatura subió hasta 215°C y de ahí se mantuvo constante.

El producto crudo destiló entre 215°-235°C manteniéndose constante la temperatura en 225°C. Se recogieron - 16 mL del producto crudo de color amarillo.

En el matraz quedó un residuo negro que se calentó directamente y todavía se desprendió mucho dióxido de carbono. En esta parte, destilaron otros 18 mL del producto crudo (líquido color café), entre 210°-230°C.

Las temperaturas observadas durante la destilación del producto fueron 215°C inicial y 230°C final. El olor del producto es muy distinto al del ácido original. Se recogieron 24 mL de destilado.

- (7) Descarboxilación del ácido hexanoico con hierro purificado.

La temperatura se elevó durante el calentamiento a 260 °C. El producto destiló desde 210°C, los primeros mililitros eran incoloros, pero después destiló un líquido color amarillo. Durante casi toda la destilación continuó desprendiéndose dióxido de carbono.

Después de los lavados del producto, la mayor parte de éste destiló entre 215°-219°C. La temperatura final de la destilación fué 240°C. Se recogieron 61 mL.

- (8) Descarboxilación del ácido heptanoico.

En este experimento se escapó parte del ácido heptanoico y/o parte del producto por el tapón de hule del agitador. La temperatura en esta fase de calentamiento subió hasta 255°C. Durante parte del tiempo del calentamiento la mezcla de reacción no se agitó.

La temperatura inicial de la destilación del producto crudo fué 241°C, se mantuvo constante la temperatura en 245°C y la temperatura final 262°C, quedó muy poco residuo café y se recogieron 79 mL del destilado.

- (9) Descarboxilación del ácido heptanoico.

El producto crudo empezó a destilar en 244°C, la temperatura se mantuvo constante en 249°C. Se observó el desprendimiento de una gran cantidad de gases y se recogieron en esta destilación 100 mL.

En la segunda destilación la temperatura inicial observada fué 242°C luego la temperatura se mantuvo constante en 250°C. La temperatura máxima observada fué 264°C. Se recogieron 90 mL de producto.

(10) Descarboxilación del ácido octanoico.

Durante el calentamiento la temperatura ascendió hasta 264°C. De la destilación se recogieron 110 mL de un líquido amarillo, entre 278°C-290°C. Este producto líquido solidificó al enfriarse; el punto de fusión determinado fué 41-43°C.

(11) Descarboxilación del ácido octanoico con hierro purificado.

En este experimento se perdió parte del producto porque durante la destilación, en el extremo del refrigerante se solidificó el destilado obstruyéndolo y provocando que eventualmente fuera expulsado. La temperatura inicial en la destilación fué 275°C, se mantuvo constante en 278°C la temperatura final fué 284°C.

Al enfriar el líquido destilado, solidificó; se recristalizó con una mezcla de 450 mL de etanol y 50 mL de agua.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Resultados Obtenidos.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Se muestran en la Tabla No. 11 junto con algunos datos adicionales.

TABLA NO. 11

Resultados de la reacción de descarboxilación de ácidos carboxílicos

Experi- mento	Peso del Producto Obtenido (g)	Moles del Producto Obtenido	Intervalo de ebulli- ción (°C)	P.eb.del Producto Lit. <sup>21</sup>	Rendi- miento % Lit. <sup>43</sup>	Rendi- miento Obteni- do %
1	24.5	0.21	137-143	144	76	43
2	27.6	0.24	143-145	144	70	48
3	37.2	0.33	137-142	144	70	65
4	16.6	0.10	215-240	228	70	20
5	39.1	0.23	215-234	228	70	46
6	19.9	0.12	215-230	228	70	23
7	50.7	0.30	215-240	228	70	60
8	65.2	0.33	250-262	261	74	66
9	74.2	0.37	250-264	261	74	75
10	74.8	0.33	278-290	291	80	66
11	55.7	0.25	280-292	291	80	49

Los espectros de absorción del infrarrojo de la 7-tridecanona y de la 8-pentadecanona son presentados en el apéndice (pag. 196 a 199), junto con los espectros reportados en la literatura<sup>69</sup>. En el apéndice también se incluyen los espectros IR de la 4-heptanona y de la 6-undecanona.

Se determinó experimentalmente (Galbraith Laboratories) la composición centesimal de la 8-pentadecanona, resultando: %C - 79.85, %H - 13.18. La composición centesimal teórica para este compuesto es : %C - 79.6, %H - 13.3.

El índice de refracción de la 6-undecanona fué 1.4278, el reportado<sup>21</sup> es 1.4270. Para la 4-heptanona el índice de refracción fué de 1.4080, el reportado<sup>21</sup> es 1.4069.

## CAPITULO IX

### DESULFURACION DE MERCAPTANOS

#### 9.1.- Generalidades.

La desulfuración de tioles en escala de laboratorio se efectúa comúnmente por hidrogenólisis con níquel Raney<sup>45</sup>; el hidrógeno no es aplicado externamente, puesto que el níquel - Raney contiene suficiente hidrógeno adsorbido para la reacción. La desulfuración también ha sido llevada a cabo con otros reactivos como trietilfosfito<sup>46</sup> y sodio en amoniaco líquido<sup>47</sup>.

El hierro, en sus diversas formas, ha sido también utilizado para desulfurar mercaptanos; por ejemplo, el  $\alpha$ -Fe (obtenido por reducción del oxalato de hierro) transforma el butanotiol en butano (17.9%) y en buteno<sup>48</sup>.

El etanotiol puede ser removido fácilmente con hierro, también con níquel, cobre, manganeso, cromo, aluminio y magnesio<sup>50</sup>. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos reportados no se menciona el tipo específico de compuesto orgánico desulfurado; más bien, se desulfuran mezclas gaseosas o líquidas de compuestos orgánicos conteniendo azufre. A este respecto, las aplicaciones más importantes del hierro son la desulfuración de aceites derivados del petróleo<sup>50, 51</sup> y la desulfuración de gases<sup>52, 53, 54, 55</sup>.

En la introducción (página No. 3) ya se había mencionado que el "hierro esponja" se ha utilizado para desulfurar gas natural<sup>2-8</sup>, pero como se había señalado en todos los traba-

publicados enfocan este estudio a nivel de proceso industrial y no se estudia las reacciones orgánicas involucradas.

### 9.2.- Preparación del benzotiazol.

El benzotiazol se preparó a partir del 2-mercaptobenzotiazol, el grupo mercapto (-SH) fue sustituido por un hidrógeno en presencia de "hierro esponja", ácido acético, etanol y agua.

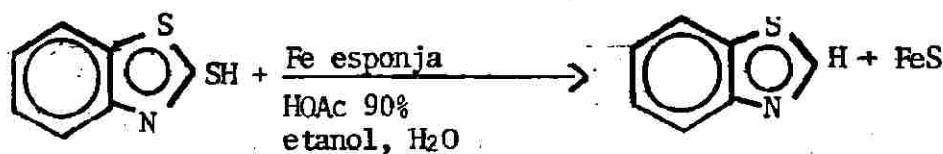
Esta reacción no ha sido reportada. Pero una reacción muy similar, la desulfuración del 6-metil 2-mercaptobenzotiazol a 6-metilbenzotiazol, ha sido reportada por Blomquist y Diuguid <sup>56</sup>.

La técnica experimental reportada <sup>56</sup> la repetimos, solo que se cambio el reactivo (2-mercapto-6-metilbenzotiazol por 2-mercaptobenzotiazol) y el tipo de hierro utilizados, lo demás fué exactamente igual.

El rendimiento reportado para la conversión del 2-mercapto-6-metilbenzotiazol en 6-metilbenzotiazol es de 82%.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### Reacción.



2-mercaptobenzotiazol

benzotiazol

### Procedimiento Experimental.

A un matraz de tres bocas, acoplado a un condensador, a un agitador y a un embudo de separación, se le añaden 20 g (---

0.12 moles) de 2-mercaptobenzotiazol, 20 g (0.28 at. g) de "hierro esponja", 1000 mL de ácido acético al 90% y 50 mL de etanol. La mezcla se agita y se calienta mediante una manta. Al mismo tiempo se inicia la adición de 60 mL de agua a través del embudo, ésta se agrega en porciones de 10 mL cada 6 horas. La mezcla se calienta y agita durante 36 h. Después, la mezcla se enfría y se le agrega 500 mL de agua, se extrae con benceno y se filtra la fase bencénica. Se seca con sulfato de sodio anhidro, se evapora el benceno y el residuo se destila.

El procedimiento anterior se repitió 3 veces utilizando "hierro esponja" (experimentos #1, #2 y #3) y una vez empleando hierro 95% de pureza (experimento #4).

#### Observaciones.

- 1) La adición del agua se efectuó en la forma siguiente: 10 mL al inicio del calentamiento, 7 mL después de 1 h, 13 mL a las 12 h, 6 mL después de 14 h, 10 mL después de 19 h, 10 mL a las 22 h de iniciar el calentamiento y finalmente los últimos mililitros se añadieron poco antes de finalizar el calentamiento de la mezcla de reacción.

La temperatura durante todo el tiempo se mantuvo en 95° C. Durante todo el transcurso de la reacción se percibió el olor característico del sulfuro de hidrógeno, después de las 36h de calentamiento ya no se percibía dicho olor. Para extraer el producto se utilizó 1 L de benceno.

El residuo de la destilación del benceno presentó un color café; el volumen de este residuo fué de 22 mL (producto crudo).



Al destilar el producto crudo, unas cuantas gotas destilaron a  $90^{\circ}\text{C}$  (trazas de agua o benceno) y después la temperatura subió a  $220^{\circ}\text{C}$ , empezando a destilar el producto; la temperatura se mantuvo constante a  $226^{\circ}\text{C}$  y la máxima fué de  $240^{\circ}\text{C}$ . Al alcanzar esta última temperatura se suspendió la destilación recogiendo un líquido transparente amarillo.

- 2) A la fase acuosa se le extrajo dos veces con 500 mL de benceno.

La fase bencénica presentó un color amarillo.

En la destilación del producto la temperatura inicial fué de  $224^{\circ}\text{C}$  y a  $230^{\circ}\text{C}$  se mantuvo constante; la máxima temperatura detectada fué  $234^{\circ}\text{C}$ .

- 3) La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo en  $94^{\circ}\text{C}$ . Después de filtrar el "hierro esponja", la mezcla de reacción se extrajo con tres porciones de 200 mL cada una de benceno. La fase bencénica presentaba una coloración amarilla y la acuosa café-rojiza. De la evaporación del benceno se obtuvo un residuo café claro. ®

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Al destilar el producto crudo se observó una temperatura inicial de  $224^{\circ}\text{C}$ , manteniéndose luego éste entre  $225$ - $226^{\circ}\text{C}$  la mayor parte del tiempo; finalmente se alcanzó una temperatura de  $236^{\circ}\text{C}$  y quedó un residuo café oscuro.

- 4) Durante la filtración para eliminar el hierro, junto con éste se observaron cristales de color amarillo (probablemente el 2-mercaptobenzotiazol).

Durante la destilación simple a presión normal del producto, éste empezó a destilar a  $226^{\circ}\text{C}$  y la temperatura subió gradualmente hasta llegar a  $238^{\circ}\text{C}$ .



En la literatura<sup>21</sup> se reporta un punto de ebullición para el benzotiazol de 231°C/760 mm.

### Resultados Obtenidos.

Se muestran en la Tabla No. 12.

TABLA NO. 12

Resultados de la desulfuración del 2-mercaptobenzotiazol.

Experimento	Cantidad de producto (g)	Moles de producto	Rendimiento %
1	7.1	0.053	44
2	7.1	0.053	44
3	5.4	0.040	33
4	6.6	0.050	41

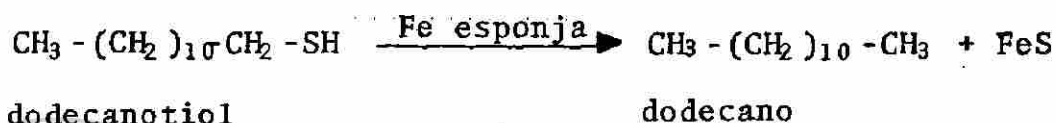
El espectro IR del producto benzotiazol, se encuentra en el apéndice (pag. 200) junto con el reportado en la literatura<sup>69</sup>.

### 9.3.- Preparación del dodecano.

En la literatura<sup>51</sup> se menciona que el dodecil mercaptano es desulfurizado sometiendolo al contacto de hierro a alta temperatura pero no se señala cuál o cuáles fueron los productos de tal reacción. Se indica el grado de desulfuración en base al peso ganado por el hierro, ya que éste se convierte en sulfuro de hierro durante la reacción.

En este experimento fué analizada la mezcla de reacción por cromatografía de gases para comprobar la formación de dodecano como producto principal de la desulfuración del dodecanotiol.

### Reacción.



### Procedimiento Experimental.

Experimento # 1.- En un matraz de tres bocas provisto de agitador mecánico, condensador y termómetro se colocan 100 g (0.49 moles) de dodecanotiol y 25 g (0.35 at. g) de "hierro esponja". La mezcla es agitada a 250°C durante 5 minutos, luego se filtra después de lavar el residuo con éter de petróleo, éste se pesa y el filtrado se analiza por cromatografía de gases.

Experimento # 2.- En un matraz de tres bocas provisto de agitador mecánico, condensador y termómetro se colocan 50.6 g (0.25 moles) de dodecanotiol y 102 g (1.5 at. g) de "hierro esponja". La mezcla es agitada y calentada a 170°C durante media hora. La mezcla se filtra y el filtrado se analiza por cromatografía de gases.

Experimento # 3.- En un matraz de tres bocas provisto de agitador mecánico, condensador y termómetro se colocan 25.3 g (0.125 moles) de dodecanotiol (en este experimento el dodecanotiol fué destilado previamente) y 51 g (0.75 at. g) de "hierro esponja". La mezcla fué agitada y calentada a 200°C durante 2 h. Luego se filtró y el filtrado fué analizado por cromatografía de gases.

Observaciones.

Experimento # 1.- A los 220°C se percibió un olor desagradable proveniente del gas desprendido de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción presentaba una coloración amarilla clara. El peso del residuo fué de 30.1 g.

En el cromatograma de gases obtenido se observan dos picos, el primero más pequeño que el segundo.

Experimento # 2.- Se desprendieron humos blancos por el condensador y se dificultó un poco el control de la temperatura en este experimento. En el cromatograma de gases el segundo pico es un poco mayor que el primero.

Experimento # 3.- Se observó mucha fluctuación en la temperatura durante el calentamiento de la mezcla de reacción; la temperatura variaba desde 150° hasta 200°C.

El cromatograma de gases presentaba dos picos, en este caso, el primero mayor que el segundo.

Las condiciones bajo las cuales se trabajó en el cromatógrafo de gases en todos los casos, fueron las siguientes: columna.- OV-17 (dimetilsilicona); temperatura de columna.- 200°C; atenuación.- 32; cantidad de muestra.- 3µl; velocidad de flujo de gas helio 25 mL/min.

Resultados Obtenidos.

En las condiciones en las que se trabajó en el cromatógrafo de gases, el pico del dodecano muestra un tiempo de retención menor (aparece primero) que el del dodecanotiol, (ver cromatograma en apéndice, páginas 201 al 207).

Experimento # 1.- Se obtuvo un aumento en el peso del --- "hierro esponja" de 5.1 g; el aumento de peso reportado<sup>51</sup> es 0.4 g.

En el análisis por cromatografía de gases de la mezcla de - reacción se corrieron 4 cromatogramas. De acuerdo a los re- sultados obtenidos en los cromatogramas de estándares de do- decano y de dodecanotiol, los dos picos obtenidos correspon- den precisamente al dodecano y al dodecanotiol. En base a estos cromatogramas (mostrados junto con los demás en el -- apéndice, pág. 202-3) se calcula un rendimiento promedio pa- ra el dodecano de 15.35%.

Experimento # 2.- En base a los cromatogramas obtenidos de la mezcla de reacción, se obtiene un rendimiento promedio - de 23.3%. También en este caso se corrieron 4 cromatogra- mas que se presentan en el apéndice (página 204-205).

Experimento # 3.- Este fué el que proporcionó el mejor re- sultado, también en base a los 4 cromatogramas obtenidos, - se calcula un rendimiento promedio de 74.5%, los cromatogra- mas se presentan en apéndice (páginas 206-207).

CAPITULO . X

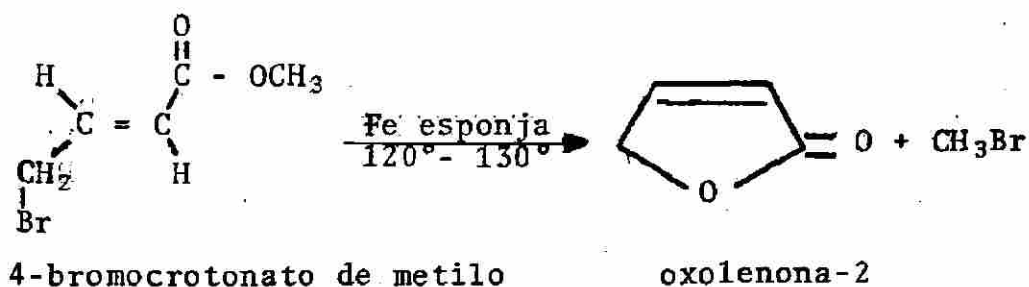
LACTONIZACION DE 4-BROMOESTERES

10.1.- Generalidades.

La acción catalítica del hierro sobre la lactonización de  $\gamma$ -bromoésteres fué descubierta por Mayer y Treibs<sup>70</sup>; esta reacción genera  $\gamma$ -lactonas  $\alpha,\beta$ -insaturados. Puesto que es este sistema cíclico se encuentra en diversos productos naturales<sup>57</sup> y puesto que algunos  $\gamma$ -lactonas  $\alpha,\beta$ -insaturados -- sencillos muestran actividad fisiológica, decidimos incluir esta reacción entre las que se intentaron realizar empleando "hierro esponja".

Se sabe<sup>57</sup> que este método de ciclización dá resultados satisfactorios tanto en el caso de isómeros cis como en el de isómero trans. Por otra parte, esta síntesis ofrece<sup>57</sup> --en algunos casos al menos-- ventajas indudables sobre los otros métodos reportados en la literatura<sup>57</sup>.

Reacción.



### Procedimiento Experimental.

A un matraz acoplado a un agitador mecánico, y a un condensador que a su vez está conectado a una trampa de mercurio, se le satura con gas nitrógeno y se le agrega 25 g (0.14 moles) de  $\gamma$ -bromocrotonato de metilo y 15 g (0.21 at.g) de "hierro esponja", la mezcla se calienta 1 h. Al llegar las primeras burbujas de bromuro de metilo (110°-120°C) a la trampa de mercurio, se reduce el calentamiento de tal manera que la mezcla alcance una temperatura de 130°-150°C después de un período de 15 a 60 minutos.

Después la mezcla de reacción se enfría y el producto se disuelve con acetona, luego la mezcla se filtra y el residuo se lava con acetona. La acetona es evaporada a presión normal y el residuo se destila a presión reducida.

Este procedimiento se repitió en 7 experimentos, 6 de estos utilizando "hierro esponja" y uno empleando hierro purificado (95% pureza).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

### Observaciones.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

- (1) Al inicio del calentamiento la mezcla de reacción adquirió una coloración roja.

Casi desde el inicio, se observó un burbujeo de un gas en la trampa de mercurio. La temperatura máxima registrada fué de 150°C.

Al proceder a efectuar la destilación al vacío del producto se requirió disolver previamente el producto en acetona ya que éste presentaba un aspecto de una pasta muy viscosa. Entre 117°-119°C se recogió una fracción,

pero en muy escasa cantidad. El residuo se esponjó, ocupando la mayor parte del matraz y ya no destiló. - posteriormente la fracción que se había destilado se sometió de nuevo a destilación, a los 115°C se inició la ebullición en el matraz de destilación, pero por tratarse de una cantidad muy pequeña no destiló nada.

(2) La temperatura máxima de reflujo fué de 160°C; durante la destilación a presión reducida del producto (disuelto en acetona), el residuo de la destilación de la acetona adquiere un aspecto de goma de mascar (polimerizado). Después al continuar con la destilación empezó a destilar muy despacio, desde los 100°C y la mayor parte del destilado se obtuvo entre 115 y 117°C/20mm. El destilado obtenido tenía un color anaranjado turbio. - El residuo se esponjó.

(3) La temperatura de la mezcla de reacción subió hasta 148°C y ahí se quedó constante. Después la temperatura siguió elevándose hasta alcanzar 200°C. La mezcla de reacción se fué esponjando poco a poco.

Durante la destilación, debido al calentamiento prolongado el producto se polimerizó, no destilando.

(4) Al principio, la temperatura subió hasta 160°C pero luego bajó y se mantuvo constante en 134°C; a la media hora de iniciado el calentamiento la mezcla de reacción empezó a esponjarse. De la destilación a presión reducida no se recogió nada.

(5) Al iniciar el calentamiento la solución se empezó a tornar de color rojo, al cabo de un tiempo la viscosidad de la solución incrementa notablemente. Al final se obtuvo un sólido negro-rojizo, éste se disolvió en acetona. Después de evaporar la acetona se pesó el sólido.

lido (7.5 g); éste no se destiló.

- (6) Se hicieron las mismas observaciones que en el experimento (5). Se controló al máximo la temperatura. El producto no se destiló, pesó 10.9 g y se obtuvo en forma de una pasta viscosa.
- (7) Con hierro purificado ocurrió lo mismo que en los experimentos anteriores. Al final, se destiló la mezcla de reacción a 20 mm de Hg destilándose muy escasa cantidad de un líquido anaranjado (0.59 g).

#### Resultados Obtenidos.

Sólo en uno de los experimentos realizado con "hierro esponja" se logró obtener una mínima cantidad de producto 1.3 g (0.015 moles) destilaron entre 115°-117°C/20 mm de Hg, (LiT<sup>57</sup>, 116°-122°C/25 mm Hg) el rendimiento correspondiente es de 11.1% (LiT<sup>57</sup>, 56%).

Cuando la reacción se llevó a cabo con hierro purificado (95% de pureza) no dió un resultado mejor; en este caso sólo se obtuvieron 0.5 g (0.006 moles) del producto destilado entre 115°- 120°C/20 mm de Hg, lo que corresponde a un rendimiento de 4.3%.



CAPITULO XI

CONVERSION DE ALCOHOL Y ESTERES EN HALOGENUROS DE ALQUILO

11.- Generalidades.

En un trabajo reportado por M.T. Dangyan<sup>58</sup> se menciona que los alcoholes pueden reaccionar con cloruro de hierro (III), formando halogenuros de alquilo y además, como subproducto, una sal básica de hierro. No se menciona en dicho reporte cual es específicamente esta sal.

Posteriormente, M.T. Dangyan<sup>59</sup> trató de obtener yoduro de metilo, mediante este tipo de reacción, a partir de metanol, utilizando yodo y hierro metálico. Como es sabido el Yoduro de hierro (III) es imposible obtenerlo directamente a partir de sus elementos. Esto es semejante, a lo que sucede en la reacción de alcoholes con triyoduro de fósforo, para formar yoduros de alquilo, generalmente se utiliza fósforo y yodo, para generar "in situ" el reactivo triyoduro de fósforo.

Esta misma reacción se ha llevado a cabo con ésteres<sup>60</sup> y también se ha utilizado bromo para la reacción<sup>61, 62</sup> en susti-  
tución del yodo.

Por otra parte, el método más utilizado para convertir alcoholes en halogenuros de alquilo<sup>63</sup>, involucra el uso de halo-  
genuros de hidrógeno (excepto HF), aunque también se han u-  
tilizado otros reactivos<sup>63</sup> como PBr<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>,  
POCl<sub>3</sub>, (RO)<sub>3</sub>PRX, R<sub>3</sub>PX<sub>2</sub> y aminas terciarias insaturadas ha-  
logenadas<sup>63</sup> Cl<sub>2</sub>C = CClNEt<sub>2</sub>.



do hierro 95% de pureza (experimento #5).

### Observaciones.

Las observaciones sobre los cinco experimentos realizados fueron muy semejantes.

La mezcla de yodo, "hierro esponja" y metanol no se endureció al agitarse, como se indicaba en el procedimiento reportado<sup>59</sup>. Durante la destilación, se separó un líquido - entre 50 y 70°C, éste líquido se obtenía de color casi negro, pero después de lavarlo con el tiosulfato quedaba completamente incoloro. Las temperaturas observadas durante la destilación del producto en los distintos experimentos se indican en la Tabla No. 13.

### Resultados Obtenidos.

Se presentan en la Tabla No. 13, junto con algunos datos adicionales.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TABLA NO. 13

Resultados de la conversión del metanol en yoduro de metilo

Experi- mento	Cantidad metanol g (moles)	Cantidad I <sub>2</sub> g (moles)	Cantidad Fe esponja g (at. g)	Cantidad producto g (moles)	Intervalo de ebulli- ción del producto (°C)	% Rendi- miento
1	1.6(0.05)	15(0.06)	3 (0.042)	2.3(0.016)	30 - 50	32
2	5 (0.16)	75(0.30)	13.8(0.193)	8.0(0.056)	40 - 60	35
3	5 (0.16)	75(0.30)	11.0(0.154)	9.1(0.064)	38 - 39	40
4	5 (0.16)	75(0.30)	13.8(0.193)	11.4(0.080)	42 - 43	50
5	5 (0.16)	75(0.30)	11.5(0.210)	7.1(0.050)	40 - 60	31

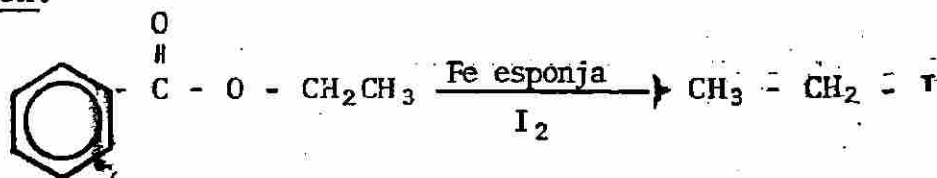
El punto de ebullición reportado en la literatura para el yoduro de metilo es 42.4°C/760 mm; el rendimiento reporta-  
do<sup>59</sup> para esta reacción es 50.3%.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

## 11.3.- Preparación del yoduro de etilo.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El yoduro de etilo se preparó a partir del benzoato de etilo, haciéndolo reaccionar con yodo y "hierro esponja".

Reacción.

benzoato de etilo

yodoetano

### Procedimiento Experimental.

En una cápsula de porcelana se mezclaron 103.5 g (0.41 moles) de yodo y 17 g (0.254 at. g) de "hierro esponja", esta mezcla se pulverizó y se transfirió a un matraz acoplado a un condensador (conectado a una trampa de agua) que contenía 104 mL (109 g, 0.73 moles) de benzoato de etilo. La mezcla de reacción fue refluída durante 1 h y después se destiló fraccionadamente. La primera fracción correspondiente al producto impuro, se lavó varias veces con una solución saturada de tiosulfato de sodio. Luego se separaron las fases acuosa y orgánica mediante un embudo de separación, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y finalmente se redestiló.

El procedimiento anterior se repitió dos veces.

### Observaciones.

Al iniciar el calentamiento de la mezcla de reacción los vapores de yodo ascendieron a través del condensador. Durante el reflujo se observó el burbujeo de un gas incoloro en la trampa de agua. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo entre 158° y 160°C.

En el primer experimento, durante la destilación se recogió la primera fracción entre 65° y 90°C y en el segundo experimento se recogió entre 70° y 95°C. En ambos casos el destilado presentaba una coloración negra.

En el primer experimento la última fracción, correspondiente al benzoato de etilo que no reaccionó, destiló entre 200°C y 210°C, este mismo intervalo de ebullición se observó en el segundo experimento al destilar la segunda fracción.

En los dos experimentos, después del lavado con tiosulfato de sodio, los líquidos destilados quedaron completamente - incoloros. Finalmente, de la redestilación de la fracción de bajo punto de ebullición, en el primer experimento se - recogieron 37 mL de un líquido incoloro entre 68°C y 74°C y en el segundo experimento se recogieron 30 mL entre 67° y 70°C. En el primer experimento se recuperaron 11 mL (- 11.5 g, 0.08 moles) del benzoato de etilo sin reaccionar.

### Resultados Obtenidos.

En el primer experimento el peso del producto resultante ( yoduro de metilo) fué 71.6 g (0.46 moles). El rendimiento correspondiente es 63.0%. El intervalo de ebullición de - este producto fué 68°- 74°C.

En el segundo experimento el peso del producto fué 58.1 g (0.37 moles). El rendimiento correspondiente es 51.0%. - El intervalo de ebullición de este producto fué 67°- 70°C

El punto de ebullición reportado<sup>21</sup> para el yoduro de etilo es 72.3°C. El rendimiento reportado para esta reacción<sup>60</sup> es de 90.75%.

En el primer experimento, el porcentaje de conversión de la reacción, en base a la cantidad de benzoato de etilo que no se recuperó es de 70.8%.

## CAPITULO XII

### SINTESIS DE TIOETERES AROMATICOS

#### 12.1.- Generalidades.

Se ha reportado que los éteres aromáticos regularmente poco reactivos pueden formar sulfuros aromáticos, utilizando reactivos tales como dicloruro de azufre ( $\text{SCl}_2$ ), monocloruro de azufre ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), cloruro de bencensulfenilo ( $\text{PhSCl}$ ) y empleando como catalizador hierro metálico<sup>64,65</sup>.

Se han reportado<sup>64</sup> otros métodos para la preparación de sulfuros aromáticos a partir de éteres aromáticos pero en general carecen de aplicabilidad debido a que se requieren condiciones severas de reacción, procedimientos complicados y/o reactantes activados.

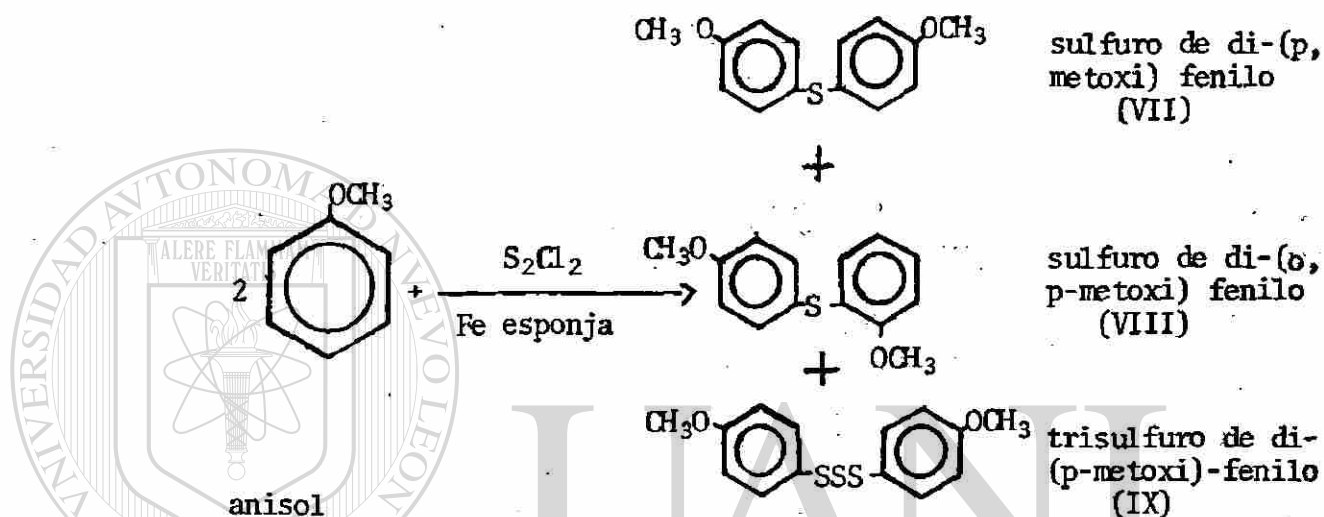
Se consideró importante el estudio de esta reacción, por la gran importancia que poseen los sulfuros a nivel industrial; las siguientes son algunas de sus aplicaciones<sup>71</sup>: - aceleradores de la vulcanización, antioxidantes (industria del caucho), aditivos de aceites, insecticidas, productos farmacéuticos, colorantes, detergentes, etc.

#### 12.2.- Preparación del sulfuro de di-(p-metoxi) fenilo (VII).

El compuesto VII fué preparado a partir del anisol (metoxi benceno) utilizando monocloruro de azufre disuelto en tetracloruro de carbono y "hierro esponja" como catalizador. El compuesto VII no es el único producto de esta reacción, también es posible obtener a partir de dicha reacción, el

sulfuro de di-(o,p-metoxi) fenilo (VIII) y el trisulfuro de di-(p-metoxi) fenilo (IX).

### Reacción.



### Procedimiento Experimental.

A un matraz acoplado a un embudo de separación (cubiertos con papel aluminio) y a un condensador se le agregó 107 g (1 mol) de anisol y 100 mg ( $1.4 \times 10^{-5}$  at. g) de "hierro esponja", el sistema se saturó con atmósfera de nitrógeno y mientras fluía nitrógeno se agregó, a través del embudo de separación, 13.5 g (0.1 moles) de monocloruro de azufre disueltos en 20 mL de tetracloruro de carbono, esta adición se efectuó en un período de 2 h. Durante ese tiempo la mezcla de reacción fué agitada magnéticamente. Después de agregar el monocloruro de azufre disuelto en  $\text{CCl}_4$ , se agitó la mezcla 1 h adicional. La mezcla se sometió a una destilación simple y el residuo se destiló a presión reducida.



### Observaciones.

La agitación de la mezcla no fué muy efectiva, puesto que fué magnética; las trazas de "hierro esponja" añadidas a la mezcla fueron atraídas por el "pescado" magnético, disminuyendo de esta manera la eficiencia de la agitación.

En el procedimiento original<sup>64</sup> se indicaba que al agregar el monocloruro de azufre a la mezcla de reacción había -- desprendimiento de cloruro de hidrógeno, y que esto sucedía a temperatura ambiente. En este caso esto no ocurrió; sí hubo desprendimiento moderado de cloruro de hidrógeno -- pero se requirió someter a calentamiento la mezcla de reacción.

Después que cesó el desprendimiento de gas de la mezcla de reacción, ésta presentaba un color anaranjado, observándose además unos cristales dispersos en la solución.

Durante la destilación simple destiló una fracción entre 145 - 176°C, correspondiente al anisol que no reaccionó. El punto de ebullición del anisol es 154°C.

El producto se recogió a partir de la destilación a presión reducida en forma de líquido viscoso de color amarillo anaranjado. El producto no se logró cristalizar.

### Resultados Obtenidos.

Se obtuvieron 24.8 g (0.1 moles) de producto; éste destiló entre 204° y 244°C/100 mm de Hg. Posiblemente este producto sea una mezcla de los compuestos VII, VIII y IX en la que predomina el compuesto VII. El espectro IR del producto obtenido se presenta en el apéndice (pág. 208-209).



mientras fluía nitrógeno, se agregó a través del embudo de separación 8.0 mL (13.5 g, 0.1 moles) de monocloruro de azufre disuelto en 20 mL de tetracloruro de carbono. Esta adición se efectuó en un lapso de tiempo de 2 h; la mezcla se agitó con un agitador mecánico durante 2.5 h. Luego la mezcla fue destilada a presión reducida. El producto se -recristalizó posteriormente en alcohol etílico absoluto.

#### Observaciones.

A los 15 minutos de haber iniciado la adición del monocloruro de azufre se observó el desprendimiento de gases de la mezcla de reacción. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente.

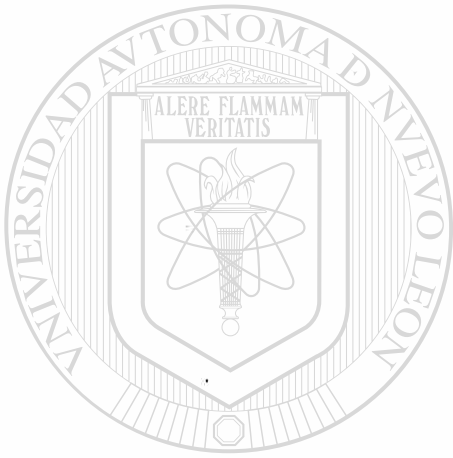
Durante la destilación a presión reducida se recogió una fracción entre 120°- 125°C/15 mm de Hg, correspondiente al difenil éter. Luego, desde 260° hasta 298°C/10 mm de Hg -destiló otra fracción, correspondiente al producto de reacción, este último destilado era un líquido viscoso anaranjado que a temperatura ambiente solidificó.

#### Resultados Obtenidos.

Se recuperaron 120.0 g (0.71 moles) de éter difenílico sin reaccionar. Del producto se obtuvieron 35 g (0.095 moles) a partir de la destilación. El producto se recristalizó -obteniéndose 29 g (0.08 moles). El punto de fusión obtenido del producto fue 105° - 106°C (lit<sup>64</sup> 100°- 102°C). El espectro IR del producto se presenta en el apéndice (pág. 208-209).

El rendimiento obtenido en base al éter difenílico no recuperado, para el producto sin recristalizar es 65.6% y para

el producto recristalizado es 55.1%. El rendimiento en base a la cantidad inicial de éter difenílico para el producto sin recristalizar es 19% y para el producto recristalizado es 16%. El porcentaje de conversión del éter difenílico reportado<sup>64</sup> es 70%.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO XIII

## FORMACION DE QUELATOS

13.1.- Generalidades.

Barnartt, Charles y Littau<sup>66</sup> encontraron que superficies metálicas de hierro y además de Mn, Zn, Mg, Cd, Pb, Cu, Co, In y Sn reaccionan con acetilacetona y oxígeno a una velocidad detectable. En el caso del hierro se encontró que forma quelatos solubles en acetilacetona.

Posteriormente se reportó<sup>67</sup> que el hierro forma con la acetilacetona soluciones de acetilacetonato de hierro (III). Además, la solución también contiene como subproductos pequeñas cantidades de ácido acético y probablemente ácido pirúvico. Puesto que el ácido acético fue encontrado como un subproducto cuando el acetilacetonato de hierro (II) fue oxidado en presencia de acetilacetona, se sugiere que el compuesto ferroso es un intermediario de la reacción de oxidación. El principal subproducto gaseoso de la reacción es el dióxido de carbono, aunque también se forman pequeñas cantidades de monóxido de carbono. También se encontró que la velocidad de reacción en ausencia de oxígeno era extremadamente pequeña comparada con aquella en presencia de oxígeno.

También se ha utilizado otras dicetonas para formar quelatos con el hierro metálico, por ejemplo, trifluoroacetilacetona, hexafluoroacetilacetona. Se ha reportado<sup>68</sup> que estas dicetonas presentan un comportamiento similar al de la acetilacetona.

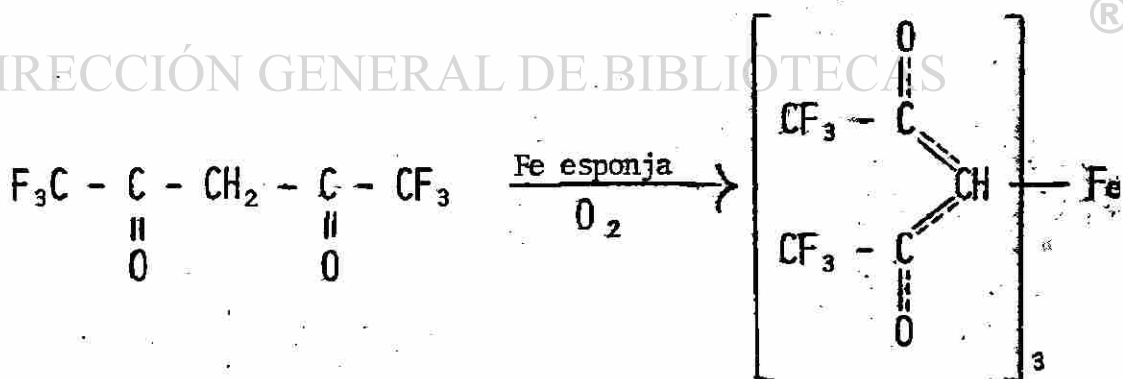
En general, la reacción de formación de quelatos permite contar con un método para el análisis químico del hierro y del acero en solventes no acuosos.

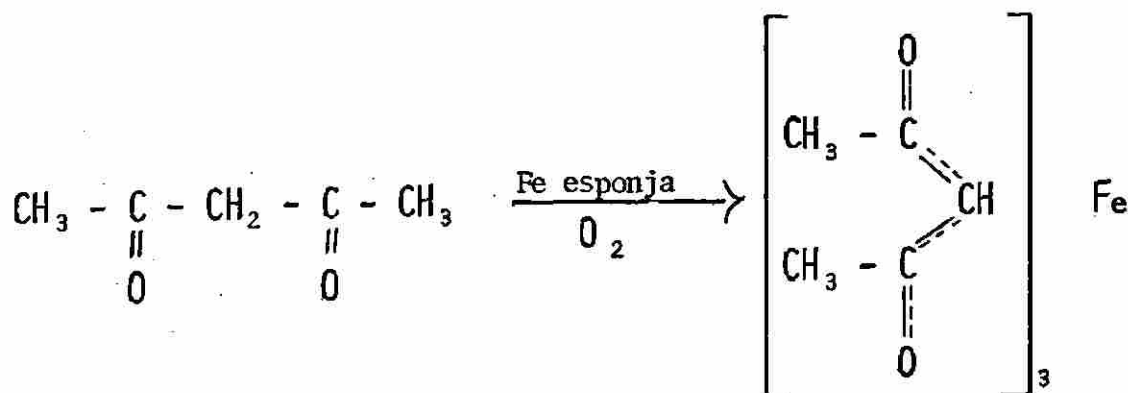
13.2.- Formación de acetilacetonato de hierro (III) y hexafluoroacetilacetonato de hierro (III).

Se utilizaron las dicetonas acetilacetona y hexafluoroacetilacetona para preparar soluciones de los quelatos de hierro (III) correspondientes, empleando "hierro esponja".

Los productos de estas reacciones, es decir los acetilacetonatos, no se aislaron. Tampoco se analizaron cuantitativamente, sólo cualitativamente por espectroscopia de absorción visible.

Reacciones.





### Procedimiento Experimental.

En dos vasos de precipitados se prepararon dos mezclas; una formada con 0.0011 g ( $1.53 \times 10^{-5}$  at. g) de "hierro esponja" y 10 mL de acetilacetona y otra con 0.1 g (0.0014 at. g) de "hierro esponja" y 5 mL de hexafluoroacetilacetona.

Las soluciones formadas se diluyeron en agua para determinar les sus espectros de absorción visible.

### Observaciones.

- 1) Formación de la solución de hexafluoroacetilacetonato de hierro (III).

Después de unos cinco minutos de haber mezclado la hexafluoroacetilacetona con el "hierro esponja", la solución formada se tornó de amarilla a roja. Al transcurrir más tiempo, esta solución adquirió una coloración rojo intensa. Con el fin de disminuir la absorción en la región -

visible de la solución formada, ésta se diluyó con agua. Después de aproximadamente 20 minutos se observó la formación de un sólido en la solución, pero éste al agregar más agua se disolvió. De esta última solución rosa se tomó una pequeña cantidad y se colocó en una celda de 1 cm. de cuarzo para determinar su espectro de absorción en la región visible. Este espectro se anexa en el apéndice. (pag. 210).

Por otra parte, se mezclaron 5 mL de agua y 1 mL de hexafluoroacetilacetona y después de aproximadamente 15 minutos se observó la formación de un sólido cristalino incoloro. Se le agregó a esta mezcla 30 mL de agua y el sólido cristalino se disolvió. A esta solución incolora se le determinó su espectro de absorción visible y como era de esperarse (por ser incolora la solución) no hubo ninguna banda de absorción en esta región.

Las anteriores observaciones demuestran que el producto sólido que se forma cuando se mezclan la hexafluoroacetilacetona y el agua no interfiere en la formación del hexafluoroacetilacetato de hierro (III), ni en las bandas de absorción de este quelato en la región visible.

2) Formación de la solución del acetilacetato de hierro (III).

Al mezclar el "hierro esponja" con la acetilacetona se observó que el líquido se tornaba amarillo; luego de un día, anaranjado y finalmente (después de dos días) rojo. Esta coloración roja se adquirió, entonces, en mayor tiempo que en el caso de la hexafluoroacetilacetona.

En la solución se formaron unas plaquitas blancas, la solución se diluyó con agua y se obtuvo su espectro de ab-



sorción visible. También se determinó el espectro de absorción visible de la acetilacetona. (ver apéndice, pag. 211).

### Resultados Obtenidos.

En el caso en el que se utilizó hexafluoroacetilacetona la formación del quelato rojo de fierro fué más rápida que en el caso del quelato formado con acetilacetona. El espectro de absorción en el visible para el quelato obtenido con acetilacetona corresponde bastante bien con el reportado, se adjunta en este reporte en el apéndice (pag. 210) junto con el espectro obtenido para el quelato formado con la hexafluoroacetilacetona, que aunque no es reportado presenta cierta semejanza con el espectro del acetilacetonato de fierro (III), como es de esperarse debido a la estructura semejante, sólo que la longitud de máxima absorción es diferente como también es de esperarse.

En estas reacciones no se reportan rendimientos debido a que los quelatos obtenidos no se aislaron de la solución en la que se formaron.

### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La longitud de onda de máxima absorción del acetilacetonato de fierro (III) en acetilacetona pura, reportada<sup>57, 58</sup> es 435 m $\mu$ . La obtenida para la solución en acetilacetona y agua del acetilacetonato de fierro (III) preparada por nosotros es 445 m $\mu$ . La diferencia de 10 m $\mu$  en la longitud de onda de máxima absorción entre los dos espectros muy probablemente se deba a la presencia de agua en la solución preparada de acetilacetonato de fierro (III).

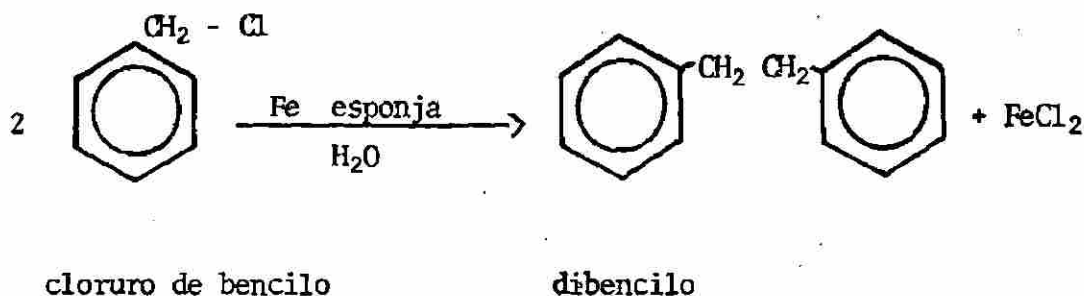
CAPITULO XIVOPTIMIZACION DEL RENDIMIENTO EN LA REACCION DE ACOPLAMIENTO DEL --  
CLORURO DE BENCILO CON "HIERRO ESPONJA"14.1.- Antecedentes.

Se seleccionó de entre las reacciones pertenecientes al tipo genérico de acoplamiento de haluros bencílicos la reacción del cloruro de bencilo (BzCl) con "hierro esponja" para formar como producto el dibencilo (1,2-difenil etano), con el objetivo de optimizar el rendimiento anteriormente obtenido<sup>34</sup> para esta reacción.

Se intentó optimizar el rendimiento de esta reacción en particular, en base a que la técnica experimental que se requería para llevarla a cabo era relativamente simple.

Para medir los rendimientos obtenidos se pensó inicialmente en utilizar la técnica de cromatografía de gases para analizar la cantidad de producto obtenido. Sin embargo el hecho de que el producto tuviera muy alto punto de ebullición no permitió utilizar esta técnica, así que los rendimientos se determinaron de la manera tradicional, es decir, aislando, recristalizando y pesando el producto.

14.2.- Reacción estudiada en el proceso de optimización.



### 14.3.- Descripción del trabajo.

El método seguido para alcanzar el máximo rendimiento en la reacción de acoplamiento del cloruro de bencilo consistió inicialmente en seleccionar las variables relevantes (condiciones de reacción) que afectan el rendimiento de esta reacción. A cada una de estas variables se les asigna dos niveles arbitrarios y entonces se diseñan varios experimentos, variando sistemáticamente los niveles asignados a cada variable. Las variables o condiciones de reacción se seleccionaron en base a la técnica experimental descrita en la literatura<sup>34</sup> y que es la siguiente.

A un matraz, acoplado a un agitador mecánico, a un condensador y a un embudo de separación, se le agrega 17.5 g. (0.32 at. g) de hierro, 200 mL de agua y 0.5 g de un éster de ácido sulfúrico (el que se utilizó fué un detergente comercial) como emulsificante. A esta mezcla se le agrega gota a gota en un lapso de 10 minutos 40 g (0.32 moles) de cloruro de bencilo; éste se agrega mediante el embudo de separación. La mezcla se agita y calienta a 100°C durante 2 horas, después se enfría el matraz, se filtra la mezcla para separar el hierro, éste se lava con éter etílico, el que es usado también para extraer el producto de reacción. El extracto

etéreo se seca con cloruro de calcio anhidro ó con sulfato de sodio anhidro. Después de que el éter se evapora, el residuo es sometido a una destilación a presión reducida para separar el producto, el cual se recristaliza en etanol.

En la literatura<sup>34</sup> se reportan los siguientes rendimientos para esta reacción:

50.6%; para el producto sin recristalizar y  
36.5%; para el dibencilo recristalizado.

Se reporta también que se recuperaron 4.35 g (0.034 moles) de cloruro de bencilo. Por lo tanto, los rendimientos de la reacción en base a la cantidad no recuperada de cloruro de bencilo son 61.4% y 40.9% para los productos sin recristalizar y recristalizados respectivamente.

De acuerdo a esto, nuestra meta en el proceso de optimización consistió en rebasar esos rendimientos de 50.6% y 36.5% y obtener valores tan cercanos a 100% como fuese posible.

Para esto se elaboraron varios diseños de experimentos.

#### 14.4.- Primer Diseño.

En este intento de optimización nos basamos casi completamente en el procedimiento experimental anteriormente descrito (14.3). Se escogieron 7 variables: A, B, C, D, E, F y G (ver Tabla No. 14) y se planearon 10 experimentos.

Para cada variable se escogieron 2 niveles (valores) uno alto y uno bajo. Estos se muestran en la Tabla No. 14.

Entre las variables que no se consideraron está la temperatura, que no se seleccionó ya que en experimentos preliminares se observó que ésta no variaba más allá de 96 - 98°C. Esto es, una temperatura más elevada no se podía obtener debido a que la mezcla de reacción no lo permitiría, por el agua que contenía. Se podía haber utilizado una menor temperatura pero en base a que se pensó que si la mezcla de reacción no reflúa entonces no habría la energía necesaria para efectuar la reacción, optamos por dejar que la mezcla refluyera y si ocurría esto la temperatura tendría que mantenerse entre 97 - 98°C.

TABLA NO. 14

Niveles asignados a las variables en la reacción de acoplamiento del  $B_2Cl$

Variable	A	B	C	D	E	F	G
Valor Alto	0.64	0.5	200	Si	4	20	Si
Valor Bajo	0.32	0.25	100	No	2	10	No

A.- Número de moles de cloruro de bencilo

B.- Número de átomos - gramo de hierro esponj

C.- Número de mililitros de agua

D.- Agitación

E.- Tiempo de reacción (horas)

F.- Tiempo de adición del cloruro de bencilo (minutos)

G.- Emulsificante

En la Tabla No. 15 se muestra el diseño de experimentos.

TABLA NO. 15

Primer diseño de experimentos para la optimización en la preparación del dibencilo.

No. de Experimento.	A	B	C	D	E	F	G
1	0.32	0.25	100	No	4	20	Si
2	0.64	0.32	100	Si	4	10	No
3	0.32	0.5	100	Si	2	20	No
4	0.64	0.64	100	No	2	10	Si
5	0.32	0.25	200	Si	2	10	Si
6	0.64	0.25	200	No	2	20	No
7	0.32	0.5	200	No	4	10	No
8	0.64	0.5	200	Si	4	20	Si
9	0.64	0.25	100	No	4	20	No
10	0.32	0.7	200	Si	2	10	Si

Observaciones para la primera serie de experimentos.

Algunas de estas observaciones son comunes para todos los experimentos. Sin embargo, en cada uno de estos hay algunas observaciones particulares que serán descritas aquí.

Experimento # 1.- Los experimentos no se realizaron en el orden que indica la Tabla No. 15. Este experimento fué el séptimo realizado. Aquí, se utilizaron 250 mL de éter etílico para la extracción. Durante la destilación se obtuvieron 5 mL de una fracción que destila entre 95°C - 120°C a 13 mm de Hg. Luego destiló una segunda fracción entre

170 - 200°C/13 mm de Hg que al enfriar se cristalizó.

Experimento # 2. Este fué el octavo experimento realizado. Durante la extracción se utilizaron 200 mL de éter etílico. Luego en la destilación se observaron los mismos intervalos de temperatura obtenidos en los otros experimentos; en este caso se destilaron 21 mL de la primera fracción (cloruro de bencilo sin reaccionar).

Experimento # 3. Aquí, durante la extracción se empleó muy escasa cantidad de éter etílico, sólo unos 80 mL, y cuando se evaporaba el éter en el residuo se observaron unos cristales blancos. En la destilación se obtuvo la fracción correspondiente al cloruro de bencilo (7.3 mL) entre 90 - 150°/16 mm de Hg y la segunda fracción de 150 a 160°C a la misma presión. (Este experimento fué el segundo en realizarse).

Experimento # 4. En este caso (el noveno experimento en llevarse a cabo) sucedió algo diferente a los otros experimentos. Al efectuarse la destilación al vacío se formaba mucha espuma y muchos vapores (probablemente CO<sub>2</sub> ó HCl); a pesar de esto se recuperaron 8 mL de cloruro de bencilo sin reaccionar. La segunda fracción destiló entre 150°C y 360°C quedando un residuo no carbonizado sin destilar; tal residuo tenía el mismo aspecto que el producto destilado, el de una resina líquida café verdosa y no solidificó al dejarlo reposar.

Experimento # 5. Aquí, se tuvieron algunos problemas: por el exceso de espuma que se formó en el matraz de reacción se derramó algo de la mezcla de reacción pero esto se controló. En este experimento no se añadió el cloruro de bencilo gota a gota sino en pequeñas porciones. Además, se agregó más agua que la establecida inicialmente, para e



eliminar la espuma formada (20 - 30 mL). La temperatura de reacción se mantuvo durante la mayor parte del tiempo (2 h) a 96°C. El extracto etéreo quedó de color amarillo, utilizándose unos 500 mL de éter etílico; el hierro se filtró en fibra de vidrio y el éter se evaporó a presión normal. El residuo quedó en forma líquida color naranja; en la destilación se separaron dos fracciones, la primera destiló entre 94°C y 120°C/13 mm de Hg y la segunda desde 120°C -- hasta 200°C, aunque la mayor parte de esta última fracción destiló entre 170 y 180°C.

De la primera fracción se recuperaron 13.2 mL de cloruro de bencilo sin reaccionar y la segunda fracción cristalizó en forma de agujas grandes al enfriarse.

Cabe aclarar que este experimento fué el primero en realizarse, por lo tanto aquí es donde se describen en forma -- más detallada todas las observaciones, las cuales hay que mencionar que se repitieron en su mayor parte para los otros experimentos.

Experimento # 6. - El producto se extrajo con unos 400 mL de éter etílico. Durante la destilación se recuperaron 39 mL de cloruro de bencilo entre 90°C - 100°C/13 mm de Hg y el producto cristalizó después de enfriarse (Este fué el quinto experimento realizado).

Experimento # 7. - Al igual que en el experimento # 6, se utilizaron 400 mL de éter etílico para la extracción. De la destilación se recuperaron 8 mL de cloruro de bencilo sin reaccionar y el producto destiló de 150°C/13 mm de Hg. Este experimento fué el tercero en llevarse a cabo.

Experimento # 8. - Fué el cuarto experimento en llevarse a cabo. Se utilizaron 400 mL de éter para la extracción. - En este experimento casi todo el residuo de la evaporación



del éter solidificó, sólo una pequeña fracción permaneció líquida. En la destilación se recuperaron 6 mL de cloruro de bencilo entre 95°C y 110°C/14 mm de Hg. El producto se obtuvo entre 150° y 200°C/14 mm de Hg. Los cristales obtenidos en este experimento fueron los más blancos.

Experimento # 9.- En este experimento se utilizaron solamente unos 70 mL de éter etílico para la extracción. En la destilación el cloruro de bencilo se recogió desde 94°C hasta 140°C/13 mm de Hg. Quedó un residuo sin destilar. Este experimento fué el sexto en realizarse.

Experimento # 10.- En este experimento se utilizaron 455 mL de éter etílico. En este caso no se realizó la destilación, debido a que como se mencionará más adelante, se optó en base a los bajos rendimientos, por cambiar las variables involucradas. O sea, que este experimento se suspendió antes de efectuar la destilación al vacío, pero después de un mes aproximadamente, se observó la cristalización casi total del producto. El líquido remanente se decantó y pesó 7.9 g.

Experimento # 11.- Este experimento no había sido planeado inicialmente. Se optó por realizarlo debido a que, como se indicará más adelante, se habían obtenido rendimientos bajos en los experimentos anteriores y se quiso probar si los niveles escogidos habían sido correctos, sobre todo en cuanto al nivel alto y por lo tanto en este experimento se utilizaron las siguientes condiciones extremas:

A - 0.64	C - 200	E - 22	G - Si
B - 0.64	D - Si	F - 30	

A las 22 h aparecía la mezcla de reacción color gris (nunca había tenido esa apariencia) y en la varilla del agitador había pequeños cristales. Se utilizaron 500 mL de éter etílico, la destilación se efectuó a 33 mm de Hg, empezando

a destilar lentamente a 95°C y más rápidamente a 125°C; se obtuvieron 14 mL de cloruro de bencilo. La presión bajó a 27 mm de Hg y a los 150°C se cambió de matraz para recoger la segunda fracción entre 150° y 220°C.

### Resultados Obtenidos.

Los resultados de los 11 experimentos realizados se presentan en la Tabla No. 16, junto con algunos datos adicionales.

TABLA NO. 16

Resultados del primer diseño de experimentos para la optimización del rendimiento en la reacción de acoplamiento del BzCl.

Experi- mento	Moles ini- ciales de cloruro de bencilo	Moles de cloruro de benci- lo recupe- rados	Moles obteni- dos de diben- cilo sin re- cristalizar	% de conver- sión *	% de rendi- miento
1	0.32	0.12	0.047	47.0	29.4
2	0.64	0.18	0.067	29.1	20.9
3	0.32	0.06	0.039	30.0	24.4
4	0.64	0.05	0.084	28.4	26.3
5	0.32	0.03	0.064	44.1	40.0
6	0.64	0.07	0.055	19.2	17.2
7	0.32	0.04	0.070	50.0	43.8
8	0.64	0.18	0.142	61.7	44.3
9	0.64	0.07	0.094	33.0	29.4
10	0.32	0.06	0.063	48.5	39.4
11	0.64	0.12	0.118	45.4	36.8

- \* Calculado en base a la cantidad de cloruro de bencilo que no se recuperó.

### Discusión de los resultados de la primera serie de experimentos.

Los rendimientos obtenidos fueron en general muy bajos. Una de las causas puede haber sido que se seleccionó mal la cantidad de "hierro esponja" a utilizar, porque en algunos experimentos se utilizó una relación molar de Fe esponja/ $C_6H_5CH_2Cl$  muy baja, aunque cabe aclarar que la relación estequiométrica es de 1:2, o sea 0.5. Tal vez la agitación no fué la adecuada, aunque aparentemente si lo era o quizá hubo algun error en la técnica, aunque esto debido a la repetición de los experimentos podría quedar descartado.

Debido a los bajos rendimientos, se optó por efectuar un nuevo diseño de experimentos, en el que se consideraran otras variables, y se introdujeron algunos cambios en la técnica experimental.

## 14.5.- Segundo Diseño de Experimentos

### Antecedentes.

Para este segundo diseño se eliminó la variable F, o sea el tiempo de adición del cloruro de bencilo; además no se utilizaron dos variables (A y B) para las cantidades de cloruro de bencilo y "hierro esponja" sino que se combinaron para formar una sola, la relación molar Fe esponja/ $C_6H_5CH_2Cl$ . Finalmente, se introdujo una nueva variable que involucra un cambio fundamental en la técnica experimental y que es

la cantidad de yoduro de potasio utilizada.

Se pensó que podría resultar conveniente el uso de yoduro de potasio, pues serviría como catalizador, ya que el cloruro de bencilo reaccionaría inicialmente con el KI convirtiéndolo en yoduro de bencilo, y como se sabe el enlace --C-I (Energía de disociación de enlace, 52 Kcal/mol) es más débil, más fácil de romper, que el enlace C-Cl (Energía de disociación de enlace, 79 Kcal/mol). Por lo tanto el yoduro de bencilo, ante esta reacción, es más reactivo que el cloruro de bencilo. El yoduro de potasio posteriormente se regeneraría cuando ocurriese la reacción de acoplamiento con el "hierro esponja", bastando cantidades muy pequeñas de yoduro.

Antes de planear el nuevo diseño de experimentos, fueron realizados 4 experimentos preliminares que se describen a continuación.

#### Experimentos preliminares utilizando yoduro de potasio.

En la Tabla No. 17 se muestran las condiciones en las que fueron llevados a cabo estos experimentos. La técnica experimental es semejante a la de los experimentos anteriores. La cantidad que se utilizó en los 4 experimentos de cloruro de bencilo fué de 0.32 moles (40 g, 36.4 mL).

TABLA NO. 17

Diseño de los experimentos preliminares para el acoplamiento del BzCl, utilizando yoduro de potasio

Experi- mento	Relación Mo- lar Fe espon- ja/C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Agita- ción	mL de H <sub>2</sub> O	Tiempo de reacción (hr)	Emulsi- ficante	Canti- dad de KI (g)
1	1	No	200	7	No	26.2
2	4	No	150	2	No	52.2
3	1	No	250	2	Si	26.2
4	5	Si	250	8	Si	5.25

Observaciones sobre los experimentos preliminares.

La característica más importante en estos experimentos, es que no se requirió efectuar la destilación del residuo de la evaporación del éter etílico ya que tal residuo cristalizó completamente al enfriarse, indicando que todo el cloruro de bencilo había reaccionado. Posteriormente se recrystalizaron los productos obtenidos en los experimentos 1 y 2 y se les determinó su punto de fusión.

Resultados obtenidos en los experimentos preliminares.

En la Tabla No. 18 se muestran los rendimientos obtenidos en estos experimentos, junto con algunos otros datos. El punto de fusión reportado del dibencilo es de 50 - 52°C.

TABLA NO. 18

Resultados obtenidos de los experimentos preliminares para el acoplamiento del BzCl utilizando yoduro de potasio.

Experi- mento	Moles obtenidos del dibencilo sin recristali- zar (recristali- zados)	Punto de fusión del dibencilo (°C) sin recrís- talizar (recrís- talizado)	% de rendimiento sin recristalizar (recristalizando)
1	0.105 (0.085)	(48-50)	65.6 (53.1)
2	0.119 (0.095)	43-47 (46-50)	74.4 (59.4)
3	0.104	...	65
4	0.087	...	55

En vista de los resultados positivos obtenidos en los experimentos preliminares descritos anteriormente, se optó por efectuar la serie de experimentos cuyas condiciones se muestran en la Tabla No. 19.

Hay que aclarar que este nuevo diseño, se consideró el uso del yoduro de sodio. La cantidad de cloruro de bencilo utilizada fué de 0.32 moles (40 g, 36.4 mL).

TABLA NO. 19

Segundo diseño de experimentos para optimizar rendimientos en la reacción de acoplamiento del BzCl

Experi- mento	Relación molar Fe esponja /C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Cantidad de H <sub>2</sub> O (mL)	Agita- ción	Tiempo de Agi- tación (h)	Emulsi- fican- te	Cantidad de yoduro (g)
1	1	150	No	6	Si	9.4 (NaI)
2	1	150	Si	6	No	4.7 (NaI)
3	1	250	No	2	Si	5.3 (KI)
4	2	150	No	2	No	9.4 (NaI)
5	3	150	Si	2	Si	4.7 (NaI)
6	3	250	No	6	No	5.3 (KI)
7	3	200	Si	6	Si	9.4 (NaI)
8	2	100	Si	7	Si	9.4 (NaI)

La técnica experimental que se utilizó es la descrita en la página 144.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### Observaciones sobre la segunda serie de experimentos.

En casi todos estos experimentos durante la filtración se observaba la formación de los cristales en forma de aguja al evaporarse el éter etílico; también estos cristales se podían observar en la mezcla de reacción después del calentamiento a 98°C. En los experimentos 3 y 5 se utilizó lecitina de soya como emulsificante y en los experimentos 1 y 7 se usó detergente comercial. La lecitina se sustituyó debido a que dejaba residuos que dificultaban la filtración de la mezcla de reacción.

En todos los casos se presentó una cristalización completa del residuo proveniente de la evaporación del éter etílico. Por esto último, en todos los casos se eliminó de la técnica experimental la destilación a presión reducida, que se lleva a cabo para separar del producto (dibencilo) el cloruro de bencilo que no reaccionó. Pero como el cloruro de bencilo es líquido y no había en el residuo ninguna fase líquida no fué necesario efectuar el paso antes mencionado.

En los experimentos 7 y 8 los productos fueron recristalizados en etanol-agua, y se les determinó su punto de fusión, al igual que su espectro IR.

#### Resultados Obtenidos.

Los porcentajes de rendimiento resultantes en estos últimos experimentos se muestran en la Tabla No. 20.

TABLA NO. 20

Resultados obtenidos del segundo diseño de experimentos

Experi- mento	Peso de dibencilo sin recristalizar (g)	Moles de dibencilo sin recristalizar	% de Rendimien- to
1	23.7	0.130	81.3
2	23.3	0.128	80.0
3	17.0	0.093	58.1
4	22.8	0.125	78.1
5	19.3	0.106	66.3
6	17.4	0.096	59.8
7	25.0	0.137	85.6
8	25.2	0.139	86.8



De la recristalización del dibencilo, proveniente del experimento # 7, se obtuvieron 19.8 g (0.109 moles) lo que corresponde a un rendimiento de 68.0%. El punto de fusión fué de 49 - 51°C y el espectro de IR del producto se presenta en el apéndice (pag. 212-213) junto con el reportado en la literatura para el dibencilo. En el experimento # 8 el peso del producto recristalizado fué de 20.5 g (0.113 moles) que corresponden a un rendimiento de 70.4%. El punto de fusión fué 50 - 51°C.

Discusión de los resultados obtenidos en la segunda serie de experimentos.

En el segundo diseño se obtuvieron porcentajes de rendimiento altos, tales como los resultantes en el séptimo y octavo experimentos que fué de 85.6% y 86.6% respectivamente; este rendimiento se puede considerar como óptimo, si consideramos el reportado para el producto sin recristalizar que es de 50.6%. También para el producto (dibencilo) recristalizado se obtuvo un porcentaje mucho mejor (70.4%) que el reportado (36.5%).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

14.6.- Conclusiones del proceso de optimización.

Con la introducción del yoduro de sodio como reactivo en la reacción de acoplamiento del cloruro de bencilo con "hierro esponja" para formar el dibencilo, se logró aumentar significativamente los rendimientos de la reacción; no se presentó la necesidad de realizar una serie de experimentos muy extensa ya que en los primeros experimentos planeados se tuvieron muy buenos resultados comparándolos con los reportados previamente.

TABLA NO. 21

## CONDENSACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Tipo genérico de reacción.	Substrato	Producto	% Rendimiento reportado	% Rendimiento con Fe de alta pureza.	% Rendimiento con "hierro esponja"
1	2-amino-5-bromo-3-nitro piridina.	2,3-diamino 5-bromo piridina.	69 - 76	30	29 - 44
1	1,5-dinitro naftaleno.	1,5-diamino naftaleno.	58.3	...	20 - 40
1	nitrobenceno	anilina	98	65 - 80	54 - 76
1	m-bromo nitrobenceno.	m'bromo anilina.	86	...	37 - 44
1	2,4-dinitro tolueno.	sulfato del 2,4-diamino tolueno.	89	...	53
1	2-nitro-1-butanol.	2-amino-1-butanol.	90	...	42 - 76
2	2-nitro-1-fenil propeno.	fenil acetona	77	...	49 - 51
2	1-(o-metoxifenil) 2-nitropropeno.	(o-metoxi) fenil acetona	65 - 73	...	40
2	1-(p-metoxifenil)-2-nitropropeno.	(p-metoxi) fenil acetona	59	...	43
3	heptanal	1-heptanol	75 - 81	65	45 - 56
4	benzotricloruro	tetracloruro de tolueno.	25 sin recristalizar. 20 recristalizado.	20 recristalizado.	39 sin recristalizar. 29 recristalizado.

TABLA NO. 21

Continuación Hoja #2

4	cloruro de ben- zalo.	1,2-dicloro 1,2 difenil etano.	9.6	...	5 - 9
4	1-cloro, 1-(p- metoxifenil) propano.	3,4-dianisil hexano.	31	...	18
4	1-bromo-1-(m, p-metilendioxi- fenil)-propano.	3,4-bis-(m,p- metilendioxi- fenil) hexano	32	...	47-48
4	1-cloro-1-(m, p-metilendioxi- fenil) propano.	3,4-bis-(m,p- metilendioxi- fenil) hexano	37	...	34-38
4	1-bromo, 1-(p- metoxifenil) propano.	3,4-dianisil hexano.	62	...	26
4	$\alpha$ -cloro etilben- ceno.	2,3-difenil butano.	46 sin re- cristalizar.	...	27-41
4	1-(clorometil) -naftaleno.	1,2-di( $\alpha,\alpha'$ - naftil) eta- no.	24	...	22
5	1,2-dibromo- 1-feniletano	estireno + dimero	25 13.6	...	0 42
5	1,2-dicloro- 1,2-difenil etano.	trans-estil- beno.	64	72	39-54
5	tetracloruro de tolano	1,2-dicloro- 1,2-difenil etano.	70	...	27-43
6	clorobutil metil éter	1,2-dibutoxi etano.	66.6	nulo	nulo
7	ácido butanóico	heptanona-4	76	...	43-65
7	ácido hexanóico	undecanona-6	70	60	20-46
7	ácido heptanóico	tridecanona-7	74	...	66-75

TABLA NO. 21

Continuación Hoja # 3

7	ácido octanóico	pentadecanona-8	80	49	66
8	2-mercapto benzotiazol	benzotiazol	82*	41	44
8	1-dodecanotiol	dodecano	...	...	75
9	4-bromo buten-2-oato de metilo.	oxolenona-2	56	4.3	11.1**
10	metanol	yodometano	50.3	31	35-50
10	benzoato de etilo.	yoduro de etilo	90.75	...	71
11	anisol	bis(p-metoxifenil) tioéter	74	...	64
11	difenil éter	bis(p-fenoxifenil) tioéter	70	...	55.1
12	acetilacetona	acetilacetonato de hierro (III)	En estas reacciones no se incluye por ciento de rendimiento, ya que no se aislaron los productos; en la referencia -- tampoco reportan rendimientos. Lo que se determinó en estas reacciones son los espectros de absorción visible de las soluciones acuosas de los quelatos de hierro (III) que coinciden con los reportados en la referencia.		
12	hexafluoruro acetilacetona	hexafluoro acetilacetonato de hierro (III)			

\*reportado para la desulfuración del 6-metil-2-mercapto benzotiazol.

\*\*sólo en uno de los experimentos se aisló producto.

## A P E N D I C E

En esta sección se presentan los espectros de absorción del infrarrojo de los productos obtenidos, junto con algunos que han sido reportados<sup>69</sup>.

Además se presenta espectros de absorción del visible para las soluciones acuosas de los quelatos de hierro, obtenidos a partir de dicetonas y "hierro esponja".

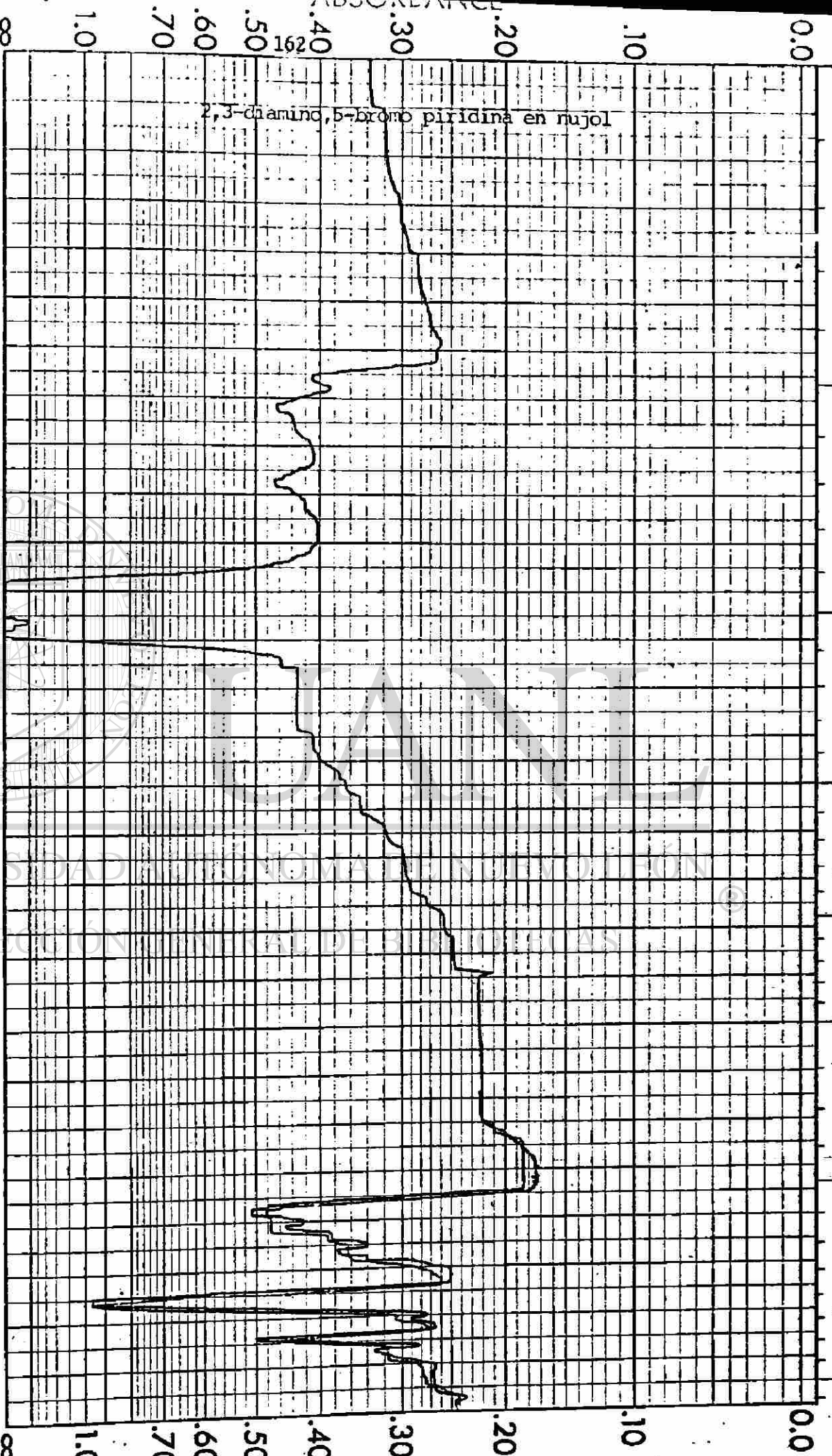
También se presentan dos espectros de resonancia magnética nuclear, del dimero del estireno y del clorobutil metiléter.

Se incluyen también los cromatogramas corridos para el análisis cuantitativo y cualitativo de los productos de la reacción de desulfuración del dodecanotiol.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



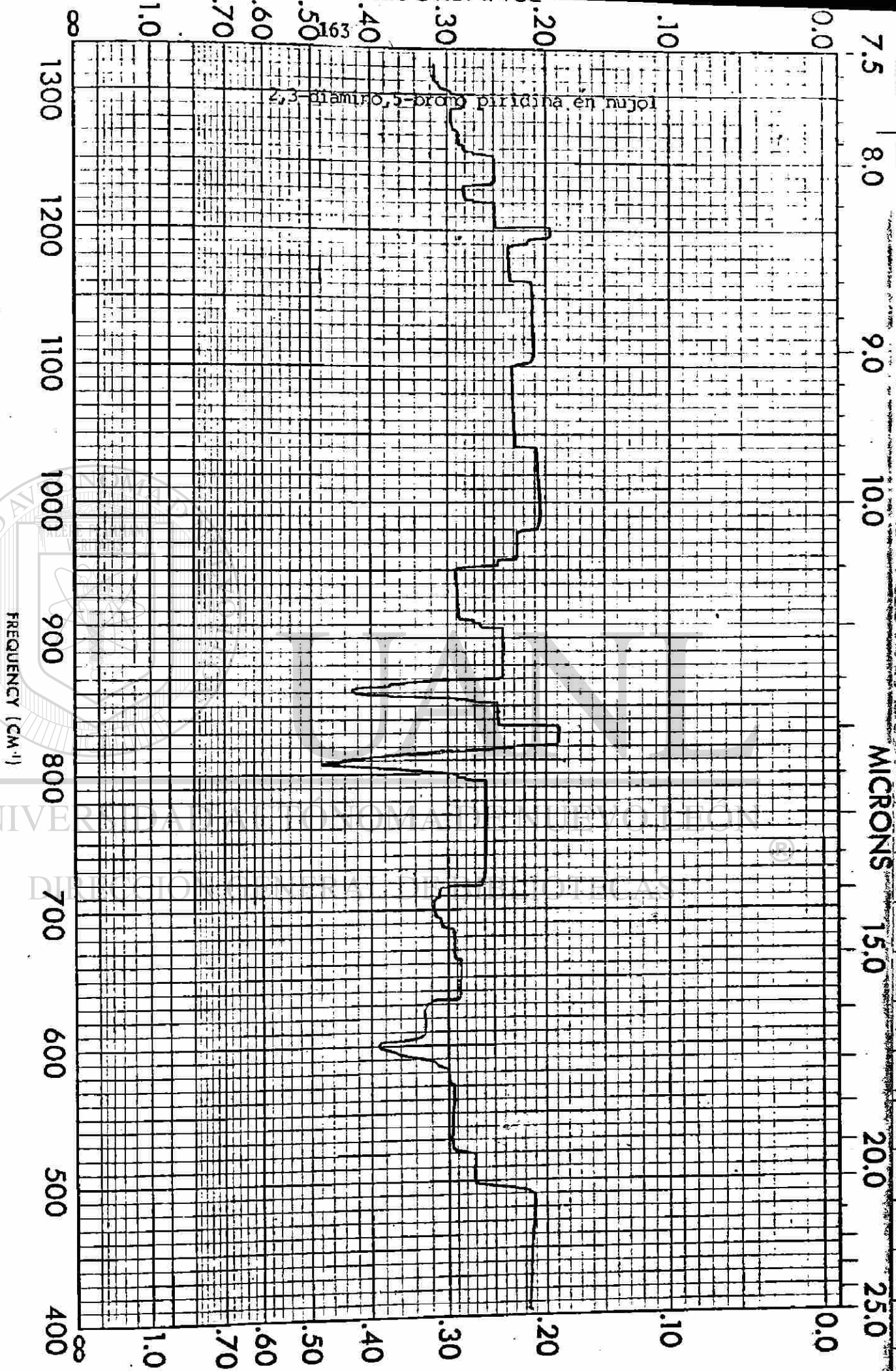
FREQUENCY (CM<sup>-1</sup>)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
 DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

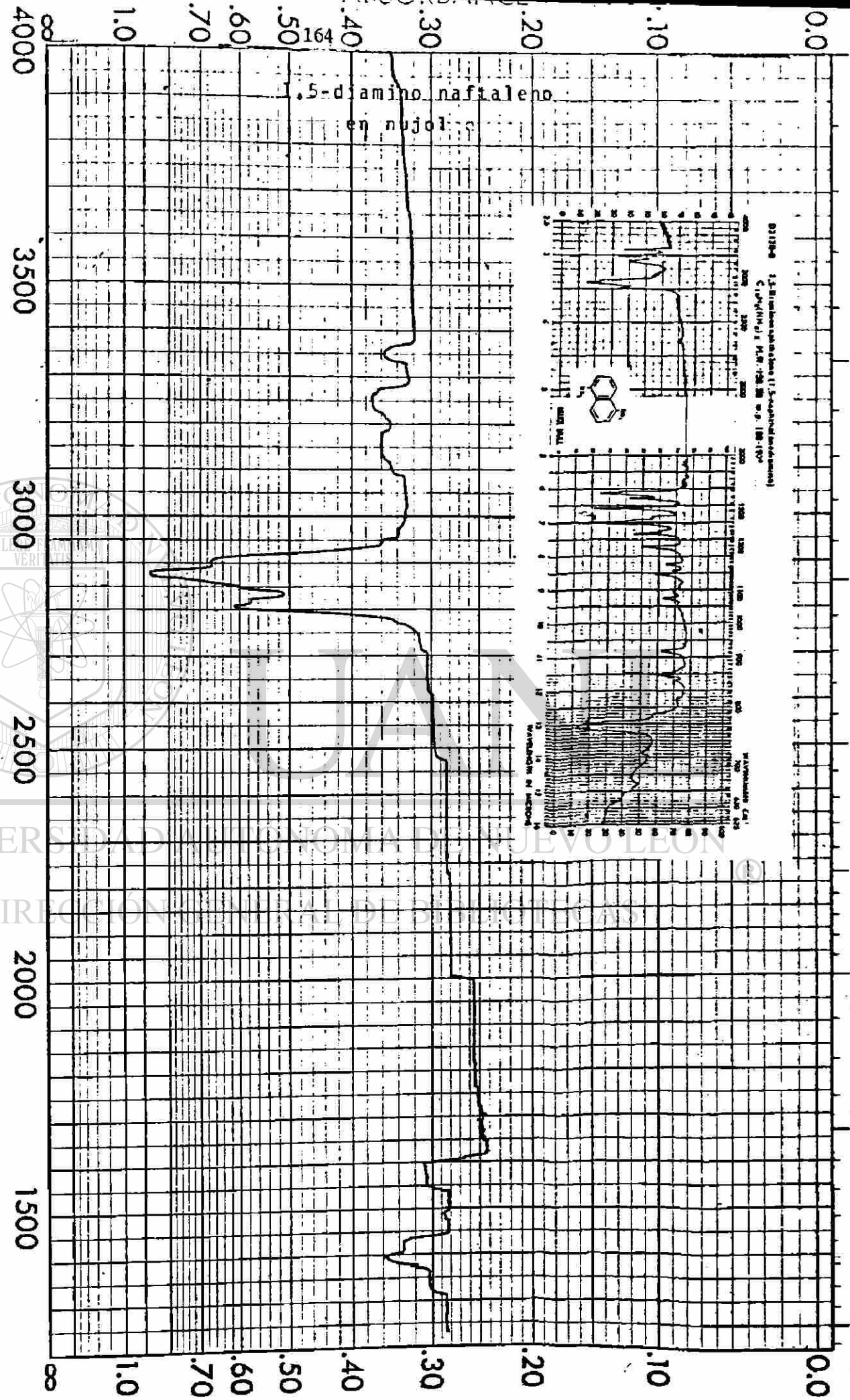
SAMPLE <u>2,3-diamino-5-bromo piridina</u>		CURVE NO. _____
ORIGIN _____	CONC. _____	SCAN SPEED <u>slow</u>
SOLVENT <u>Nujol</u>	CELL PATH _____	SLIT <u>N</u>
REFERENCE _____	REMARKS _____	OPERATOR <u>N.N.T.F.</u>
		DATE <u>26/2/82</u>

2.5  
3.0  
3.5  
4.0  
4.5  
5.0





SAMPLE _____		CURVE NO. _____	
ORIGIN _____		CONC. _____	
		CELL PATH _____	
SCAN SPEED _____		OPERATOR _____	
SLIT _____		DATE _____	
REMARKS _____			



031284 1,5-Diaminonaphthalen (1,5-diaminonaphthalen)  
 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> M.W. 166.19 n.p. 180-190°

IR Spectrum (KBr)

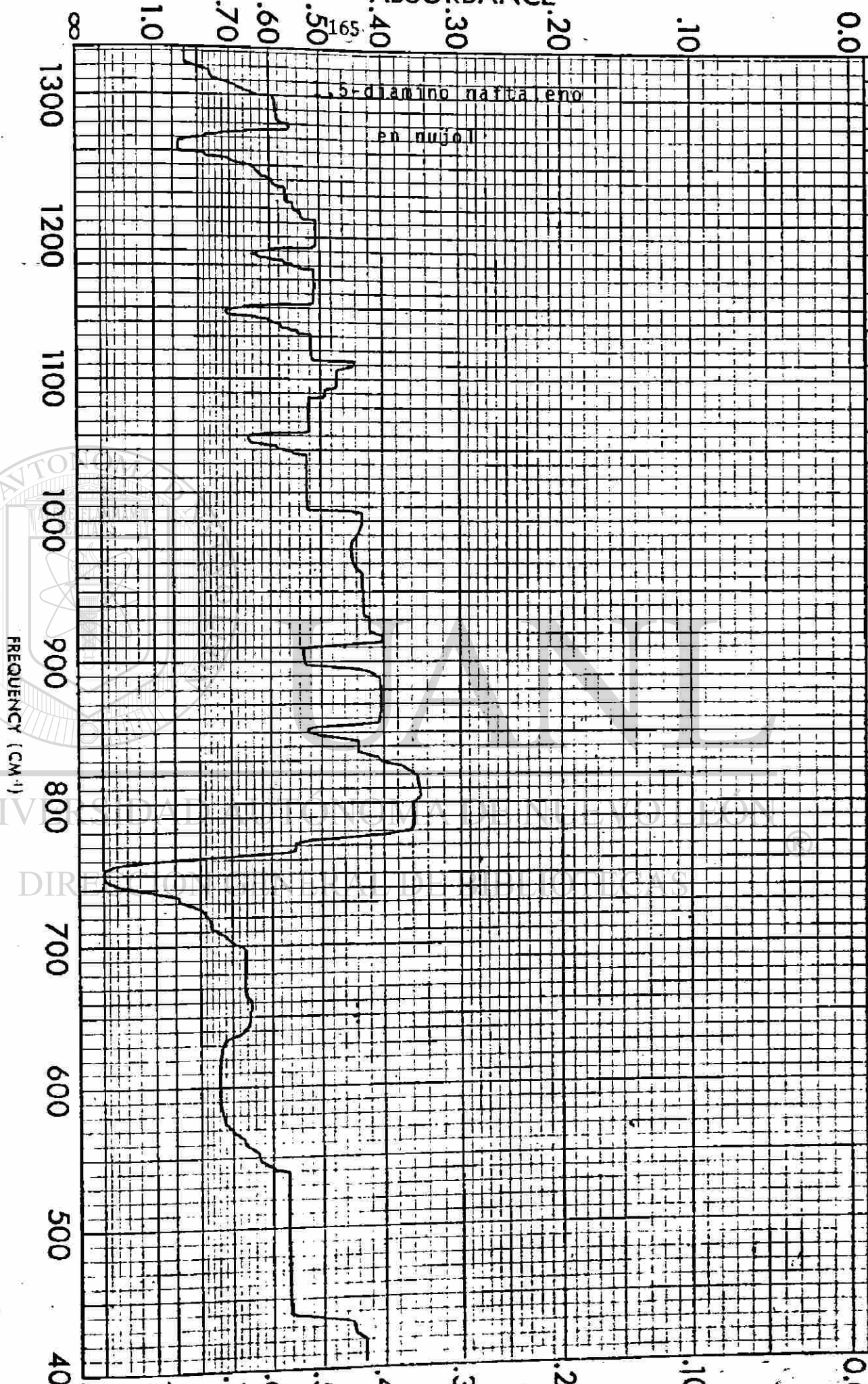
Wavenumbers (cm<sup>-1</sup>): 1617, 1517, 1477, 1457, 1437, 1417, 1397, 1377, 1357, 1337, 1317, 1297, 1277, 1257, 1237, 1217, 1197, 1177, 1157, 1137, 1117, 1097, 1077, 1057, 1037, 1017, 997, 977, 957, 937, 917, 897, 877, 857, 837, 817, 797, 777, 757, 737, 717, 697, 677, 657, 637, 617, 597, 577, 557, 537, 517, 497, 477, 457, 437, 417, 397, 377, 357, 337, 317, 297, 277, 257, 237, 217, 197, 177, 157, 137, 117, 97, 77, 57, 37, 17

SAMPLE _____	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN _____	CONC. _____	SLIT _____	DATE _____
CELL PATH _____		REMARKS _____	





ABSORBANCE



5-diamino naphthaleno

en nujol

FREQUENCY (CM<sup>-1</sup>)

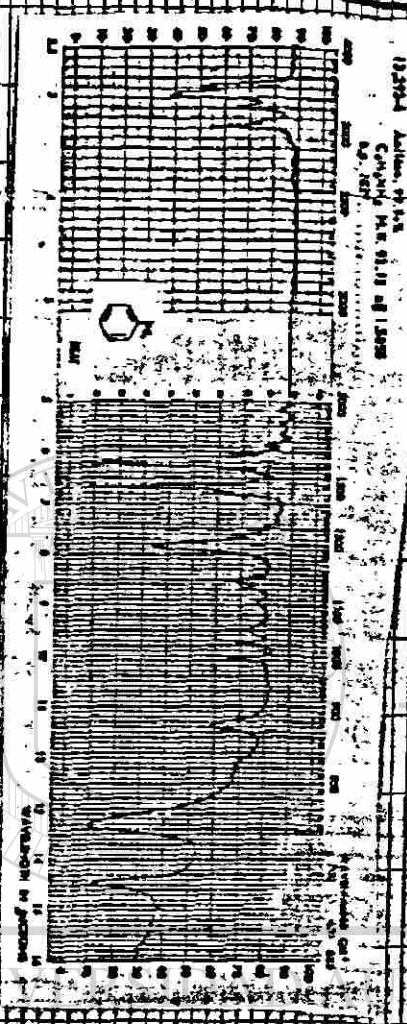
7.5 8.0 9.0 10.0 15.0 20.0 25.0 MICRONS

SAMPLE _____	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN _____	CONC. _____	SUIT _____	DATE _____
CELL PATH _____	REMARKS _____		

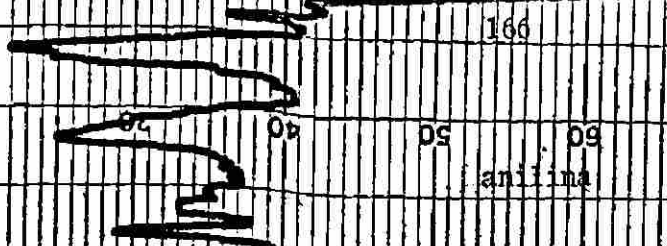
1991

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10

anilina



ANILINA





167

m-bromodaniline

3534

3519

3511

3510

3509

m-bromodaniline

43

151

129

507

203

70

80

90

100

10

20

30

40

50

60

70

80

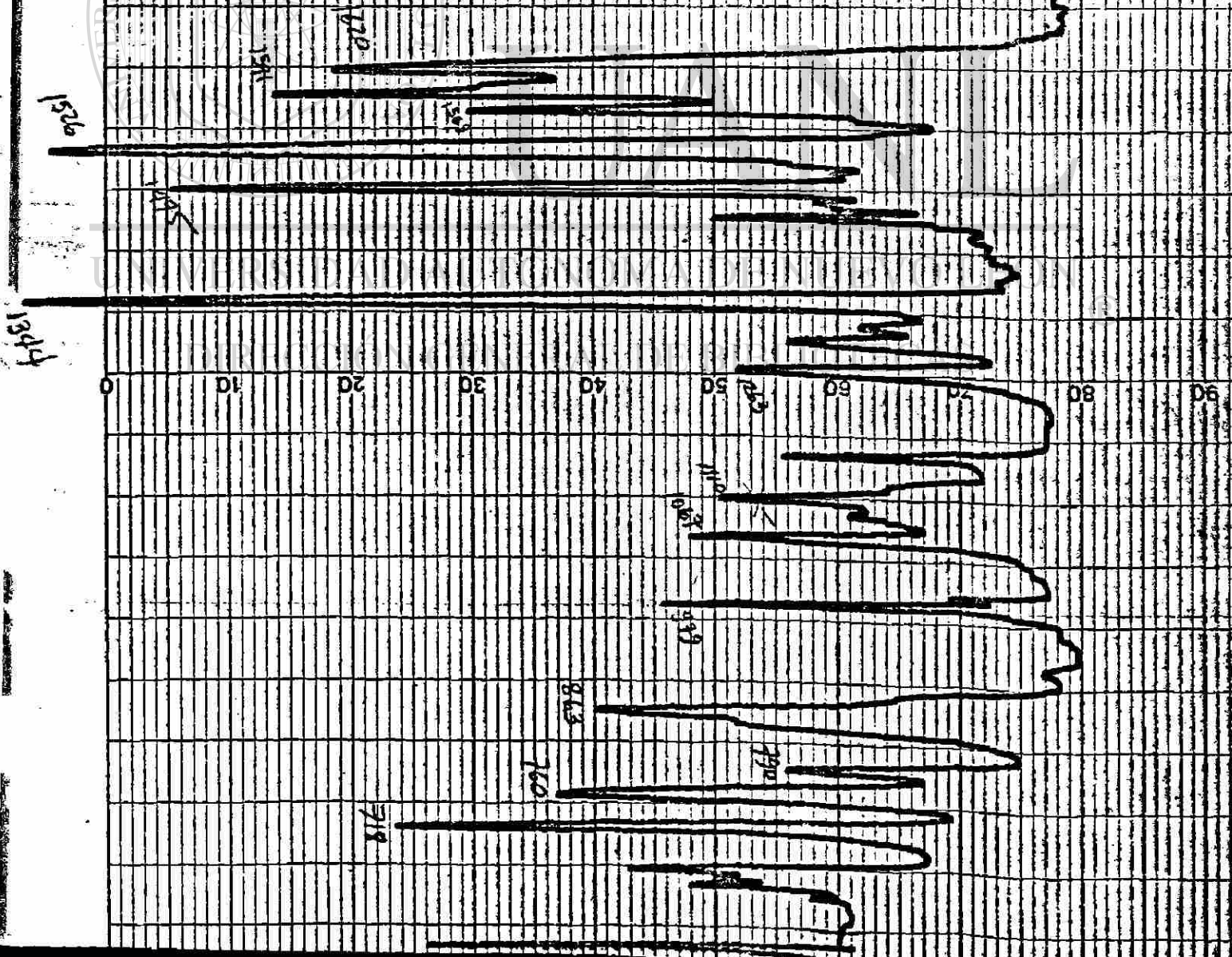
90

100

1626

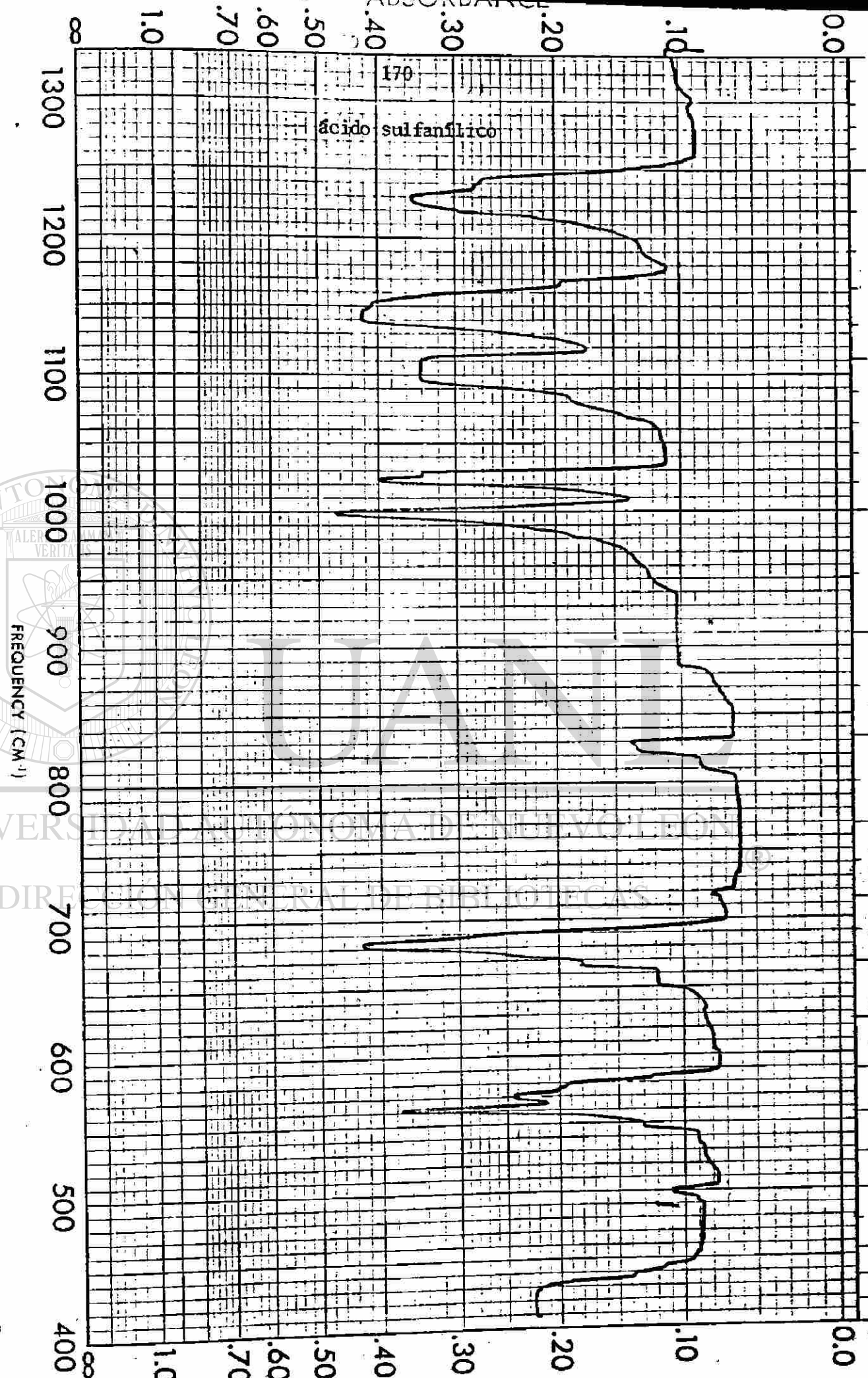
AS

m-bromoaniline





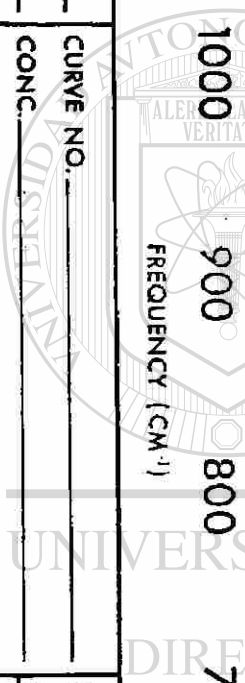


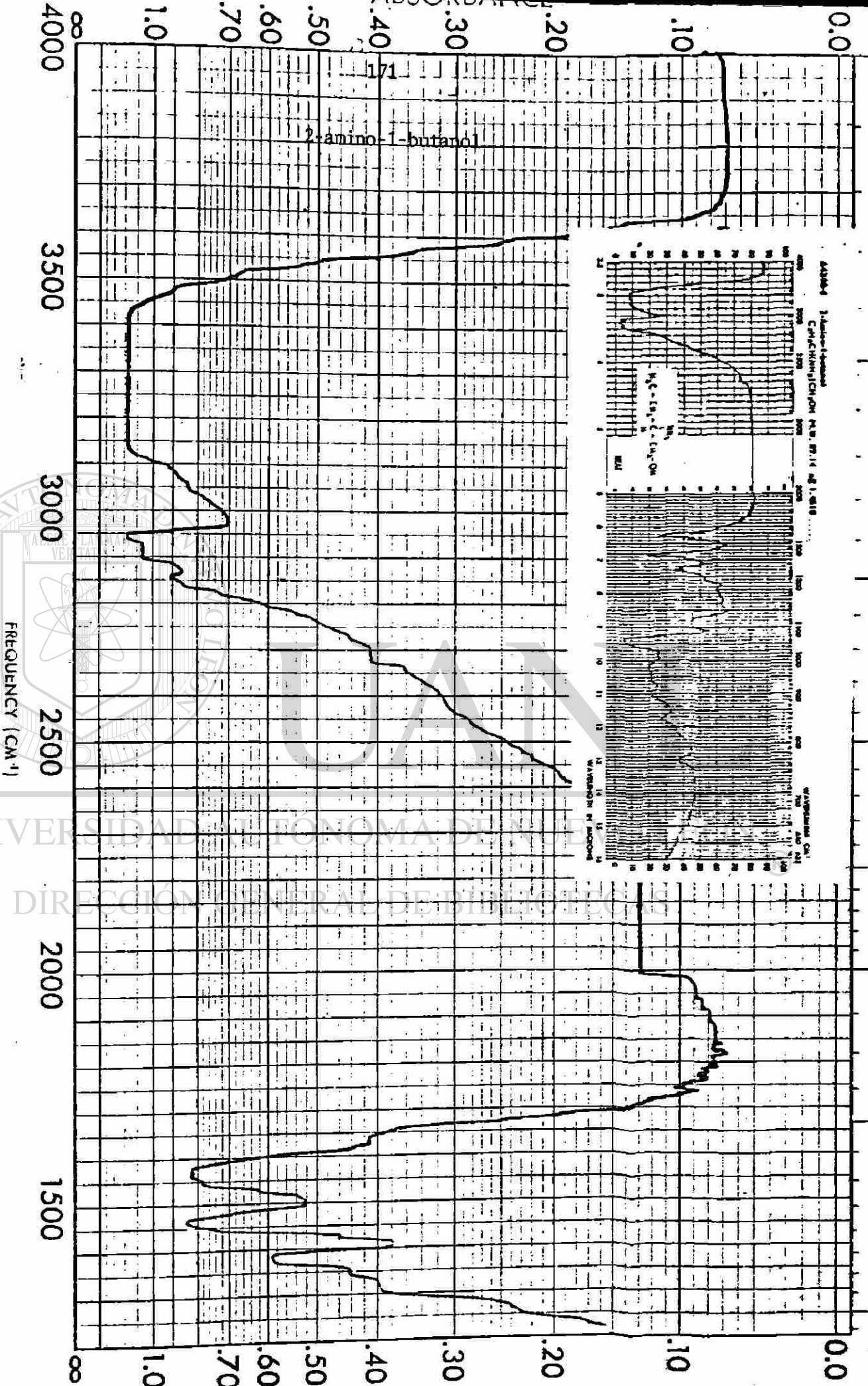


SAMPLE Ac. Sulfanilico  
 ORIGIN \_\_\_\_\_  
 SOLVENT 1,2,4

CURVE NO. \_\_\_\_\_  
 CONC. \_\_\_\_\_  
 CELL PATH \_\_\_\_\_  
 REFERENCE \_\_\_\_\_

SCAN SPEED \_\_\_\_\_  
 SLIT \_\_\_\_\_  
 OPERATOR \_\_\_\_\_  
 DATE \_\_\_\_\_  
 REMARKS \_\_\_\_\_





2-amino-1-butanol

FREQUENCY (CM<sup>-1</sup>)

SAMPLE 2-amino-1-butanol

CURVE NO. \_\_\_\_\_

SCAN SPEED Fast

OPERATOR \_\_\_\_\_

CONC. \_\_\_\_\_

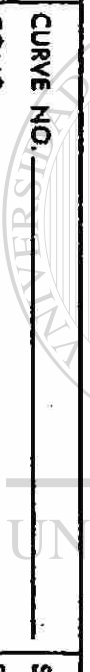
SLIT \_\_\_\_\_

DATE \_\_\_\_\_

ORIGIN \_\_\_\_\_

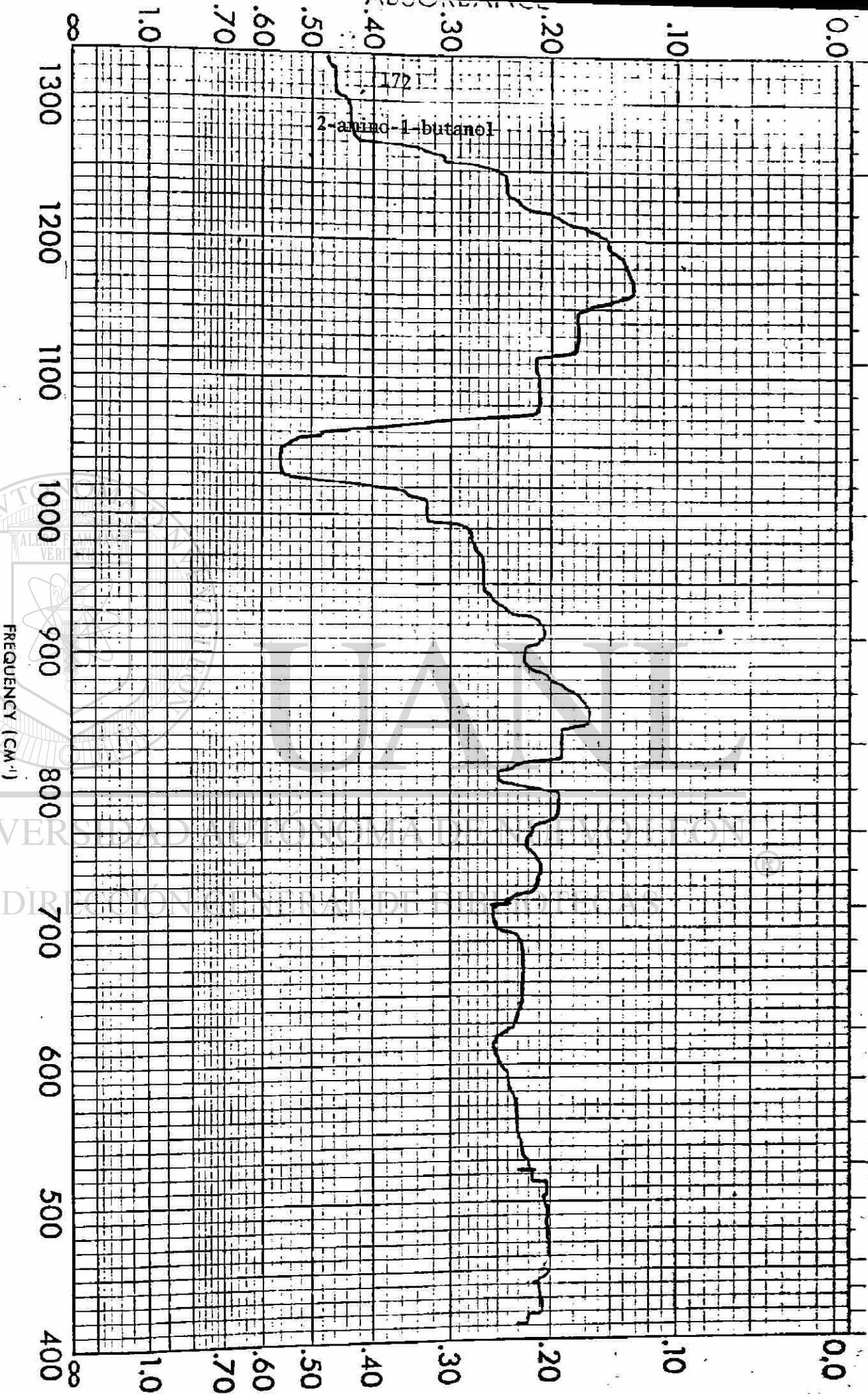
CELL PATH \_\_\_\_\_

REMARKS \_\_\_\_\_

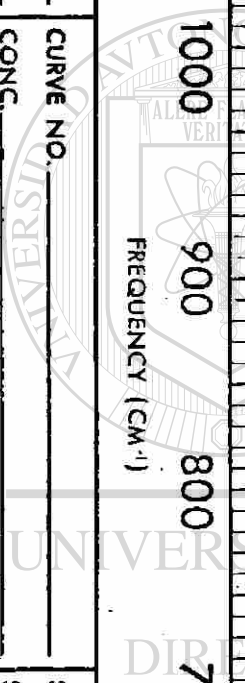


2.5 3.0 3.5 4.0 MICRONS 5.0 6.0 8.0





SAMPLE <u>2-Amino-1-butanol</u>		CURVE NO. _____	
ORIGIN _____		CONC. _____	
CELL PATH _____		SCAN SPEED _____	
REMARKS _____		SUIT _____	
		OPERATOR _____	
		DATE _____	

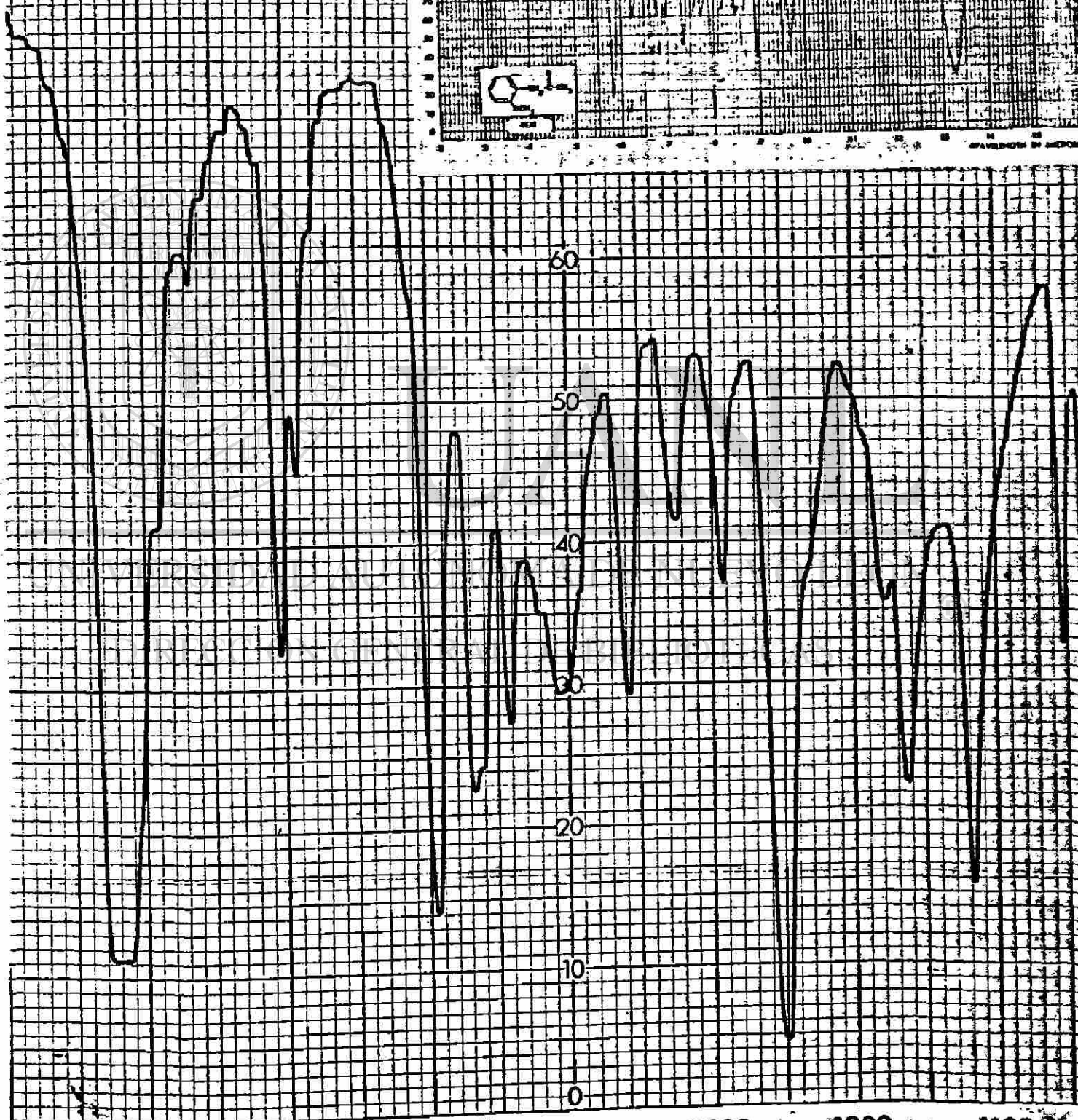
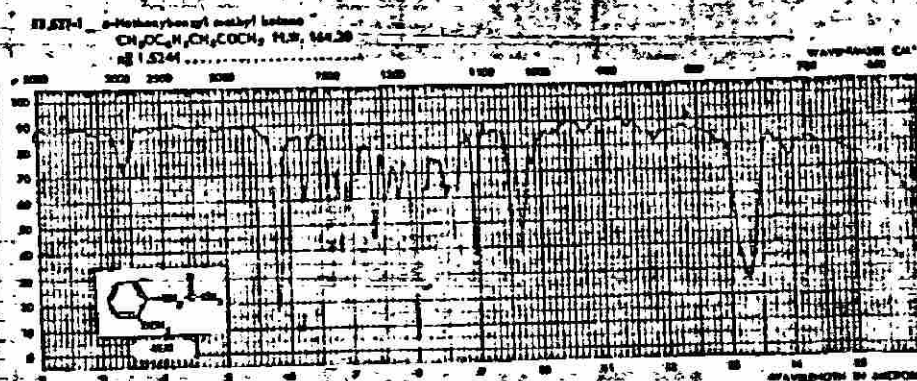






Fracción del espectro IR de  
la o-metoxifenilacetona.

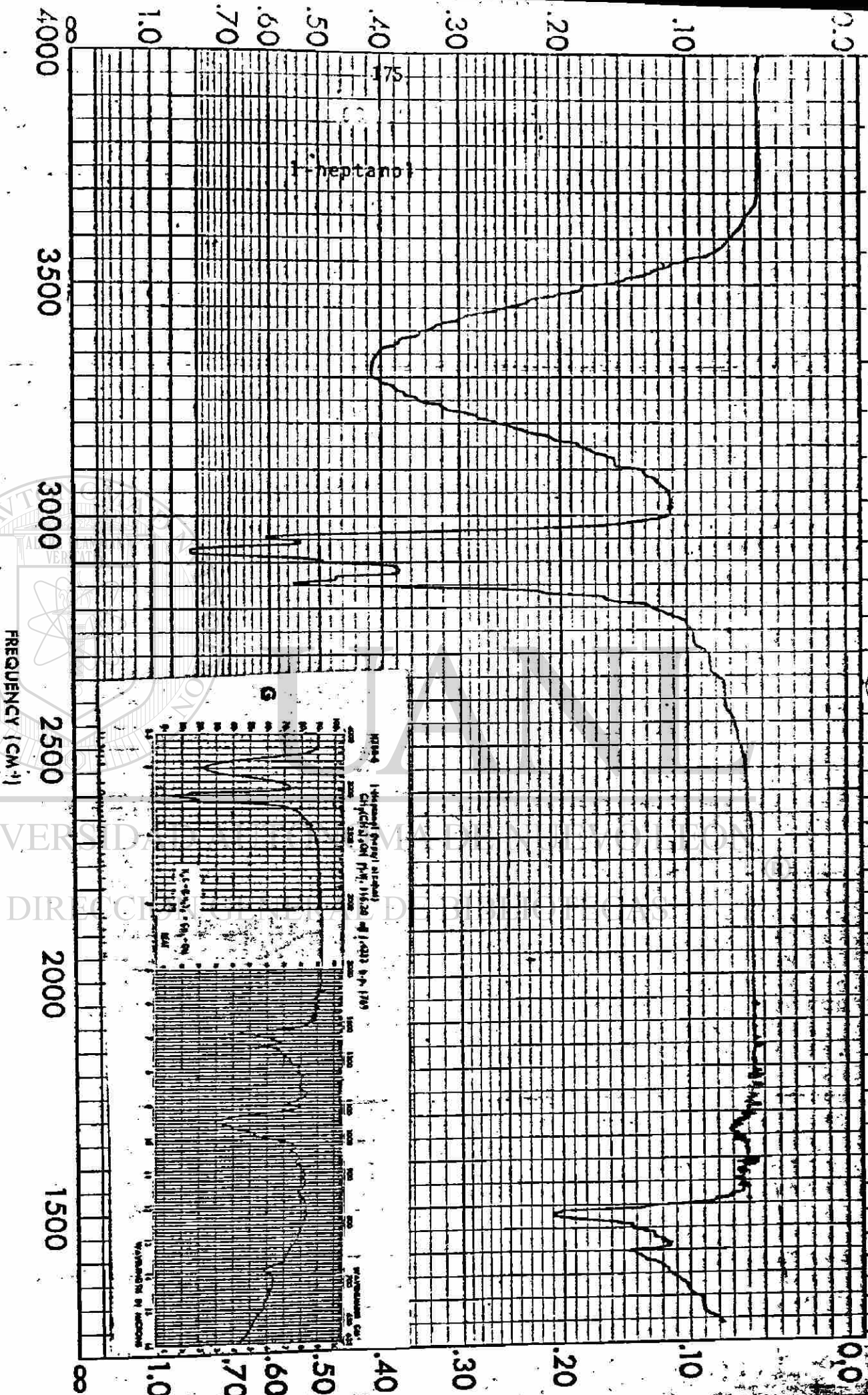
90



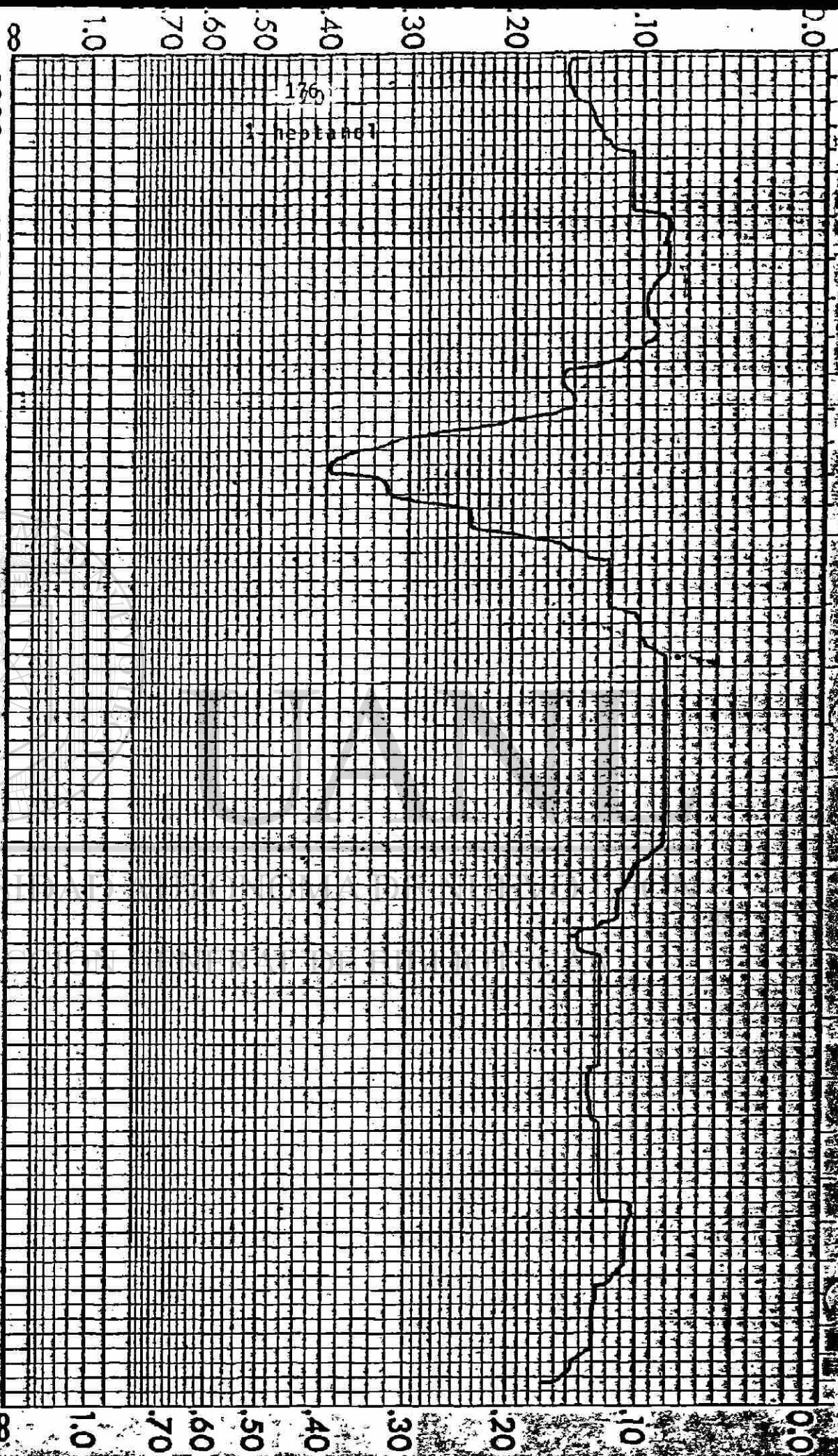
00 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100

WAVENUMBER CM⁻¹





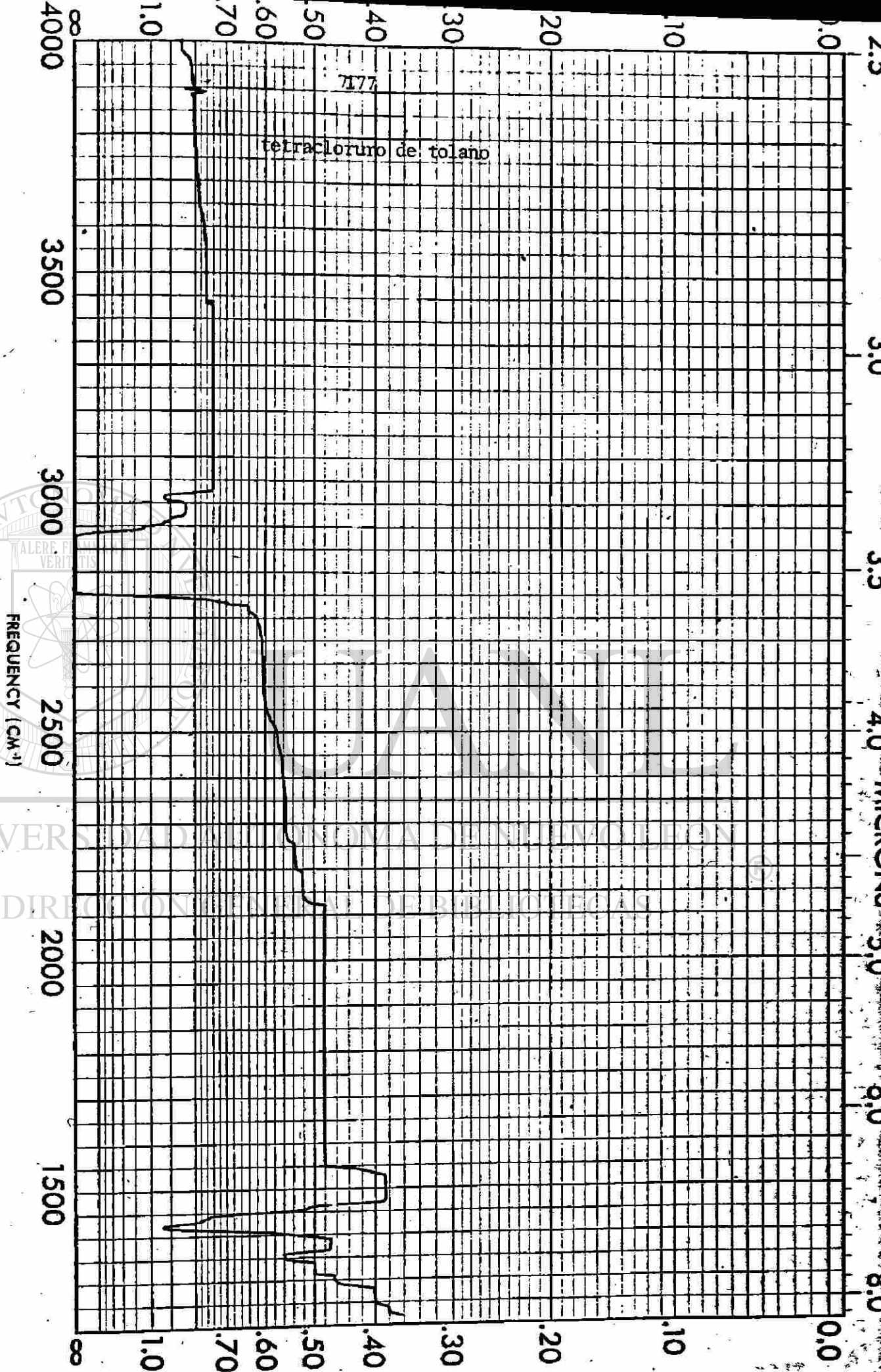
SAMPLE <u>Heptanol</u>		CURVE NO. _____		SCAN SPEED _____		OPERATOR _____	
ORIGIN _____		CONC. _____		SLIT _____		DATE _____	
CELL PATH _____		REMARKS _____					



SAMPLE <u>Heptanal</u>		CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN _____		CONC. _____	SIT _____	DATE _____
SOLVENT _____		CELL PATH _____	REFERENCE _____	REMARKS _____

FREQUENCY (CM<sup>-1</sup>)





SAMPLE Tetrachloruro de

Tolueno

ORIGIN \_\_\_\_\_

CURVE NO. \_\_\_\_\_

CONC. \_\_\_\_\_

CELL PATH \_\_\_\_\_

REFERENCE \_\_\_\_\_

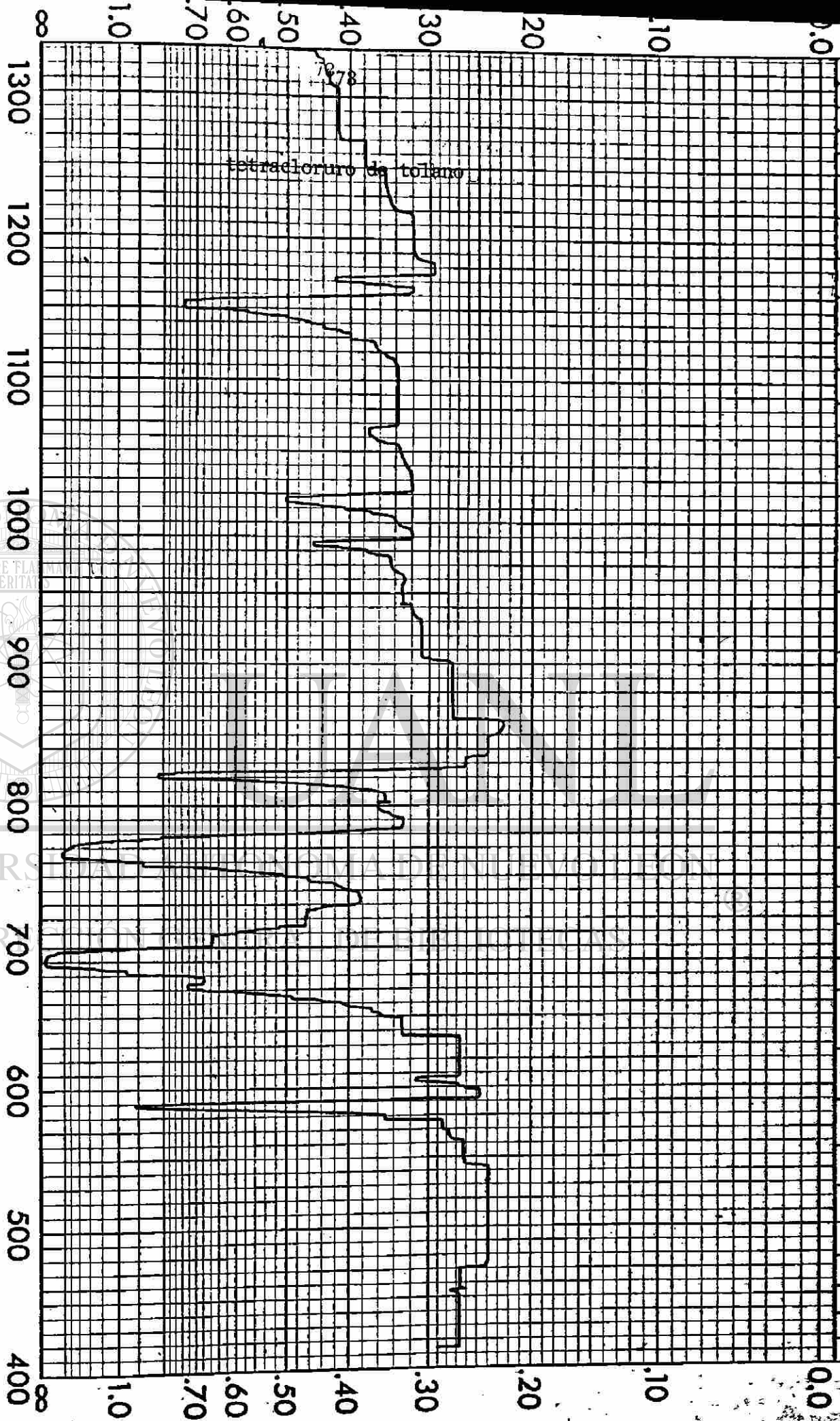
SCAN SPEED 1 "SC"

SLOT \_\_\_\_\_

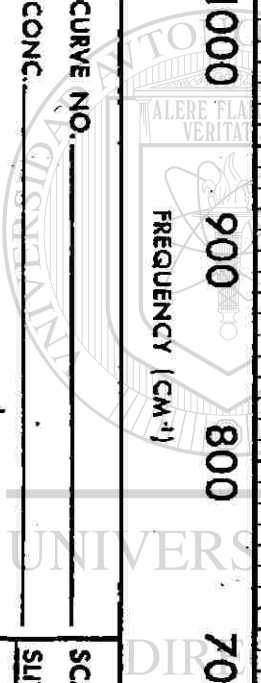
REMARKS \_\_\_\_\_

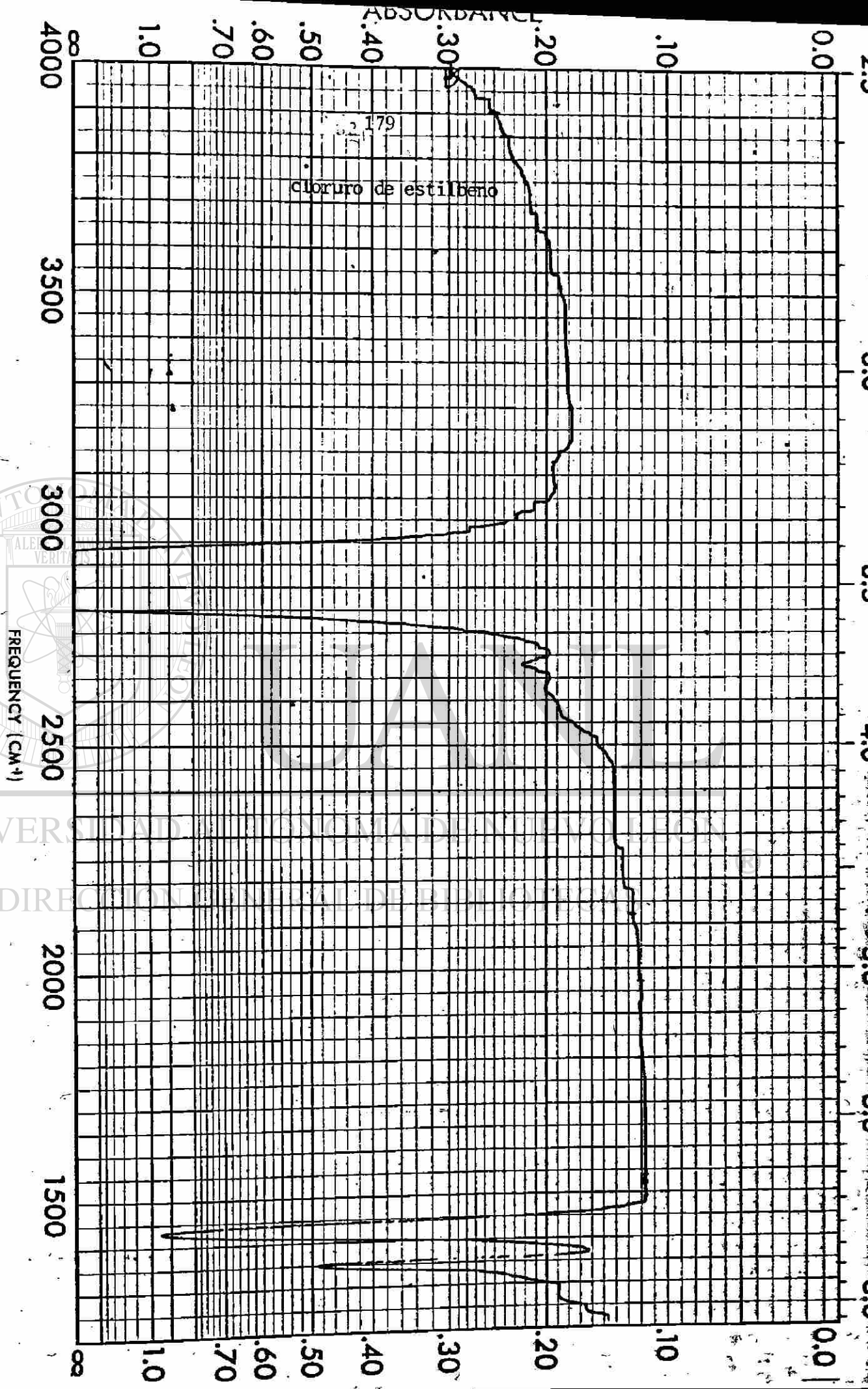
OPERATOR \_\_\_\_\_

DATE 1<sup>a</sup> (4) 1970/82



SAMPLE <u>tetrachloro de toluene</u>		CURVE NO. _____	
ORIGIN _____		CONC. _____	
SOLVENT _____		CELL PATH _____	
REFERENCE _____		SCAN SPEED <u>slow</u>	
		SIT _____	
		OPERATOR _____	
		DATE _____	
REMARKS _____			



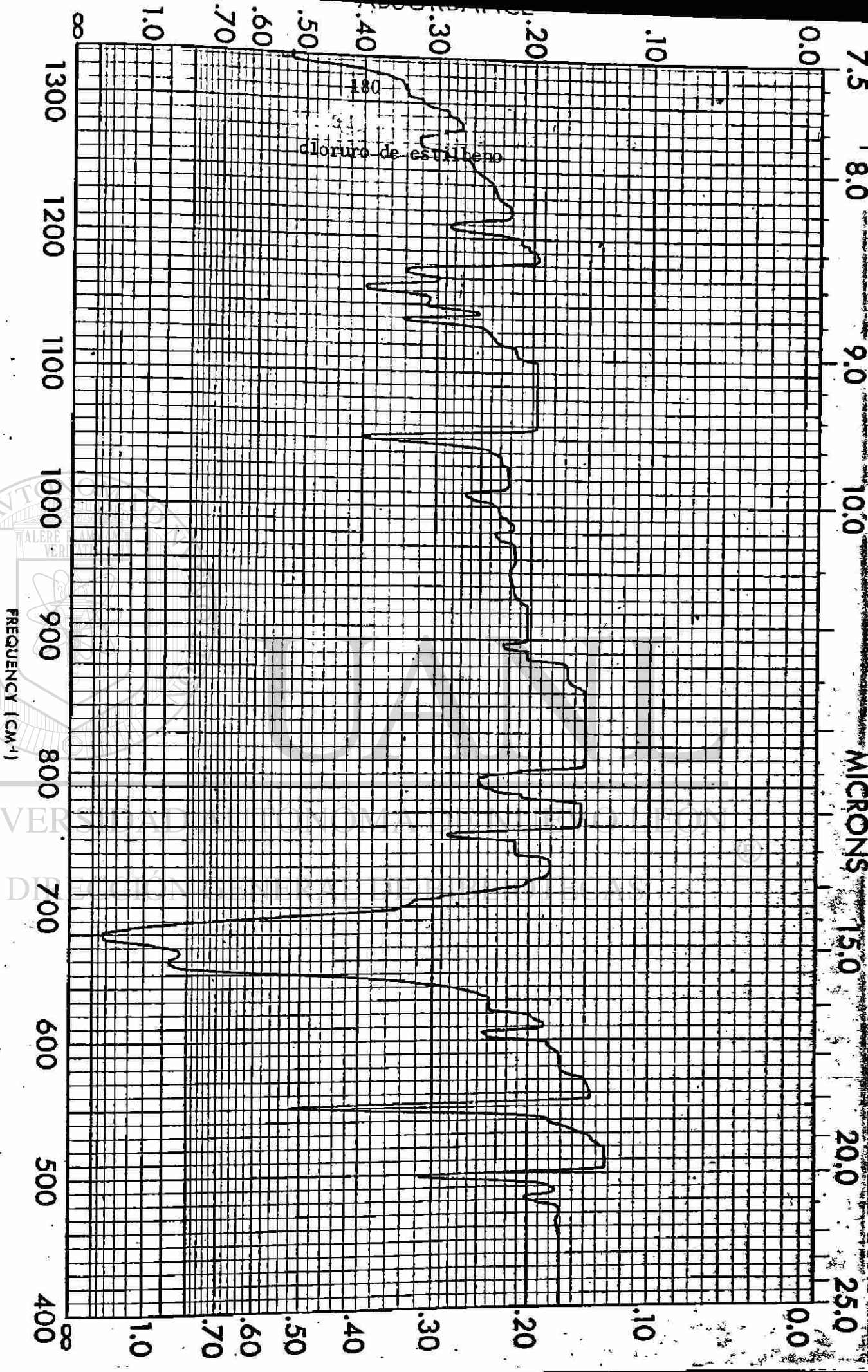


SAMPLE \_\_\_\_\_  
 ORIGIN \_\_\_\_\_  
 SOLVENT \_\_\_\_\_

CURVE NO. \_\_\_\_\_  
 CONC. \_\_\_\_\_  
 CELL PATH \_\_\_\_\_  
 REFERENCE \_\_\_\_\_

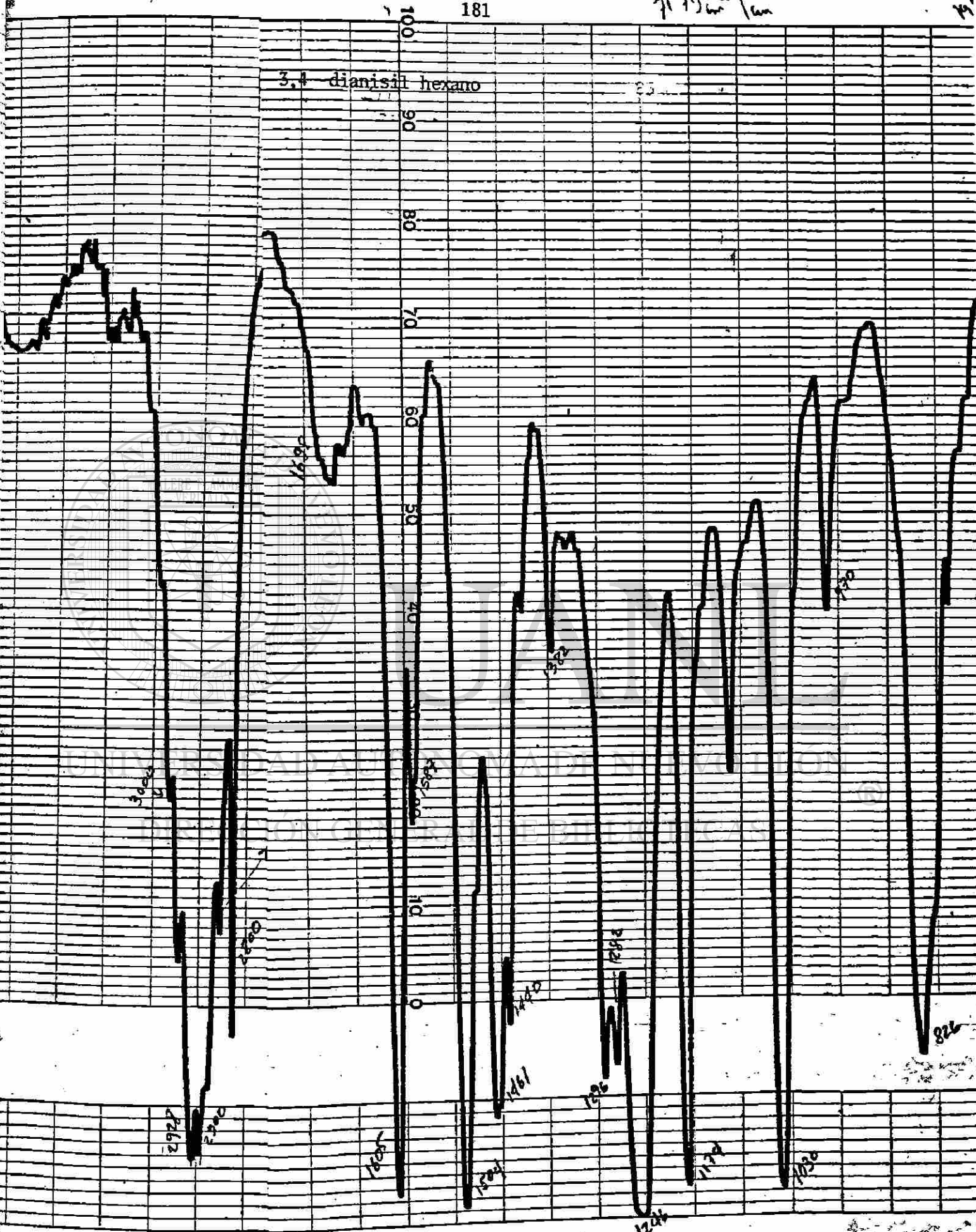
SCAN SPEED \_\_\_\_\_  
 SLIT \_\_\_\_\_  
 OPERATOR \_\_\_\_\_  
 DATE \_\_\_\_\_  
 REMARKS \_\_\_\_\_





SAMPLE <u>Difonoro de estilbeno</u>		CURVE NO. _____	
ORIGIN <u>Mexico</u>		CONC. _____	
CELL PATH _____		SCAN SPEED <u>Fast</u>	
REMARKS _____		SLIT <u>11</u>	
		OPERATOR _____	
		DATE <u>19/1/62</u>	

3,4-dianisil hexano



3,4 - bis (m-p-metilendioxifenil) hexano

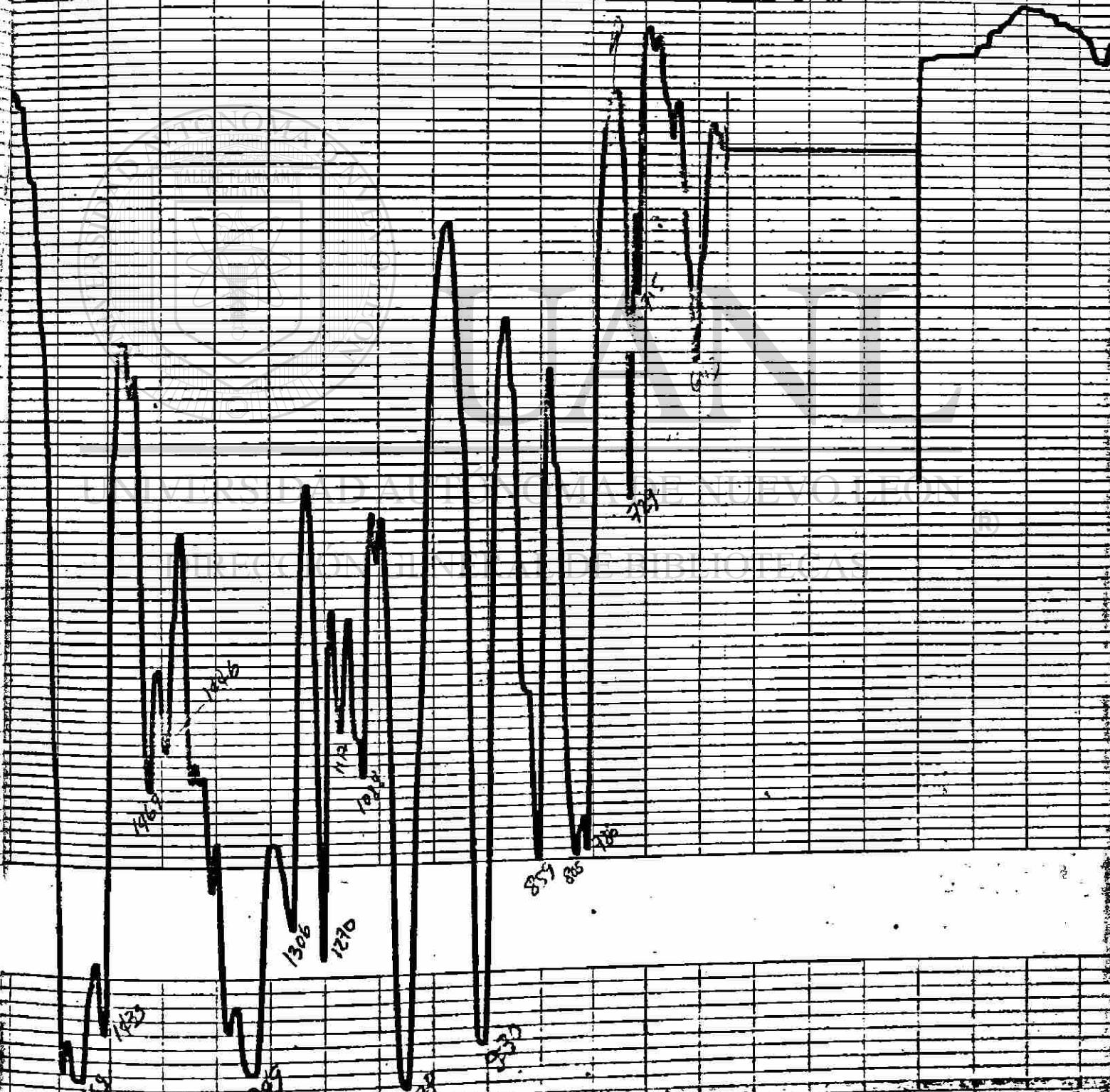




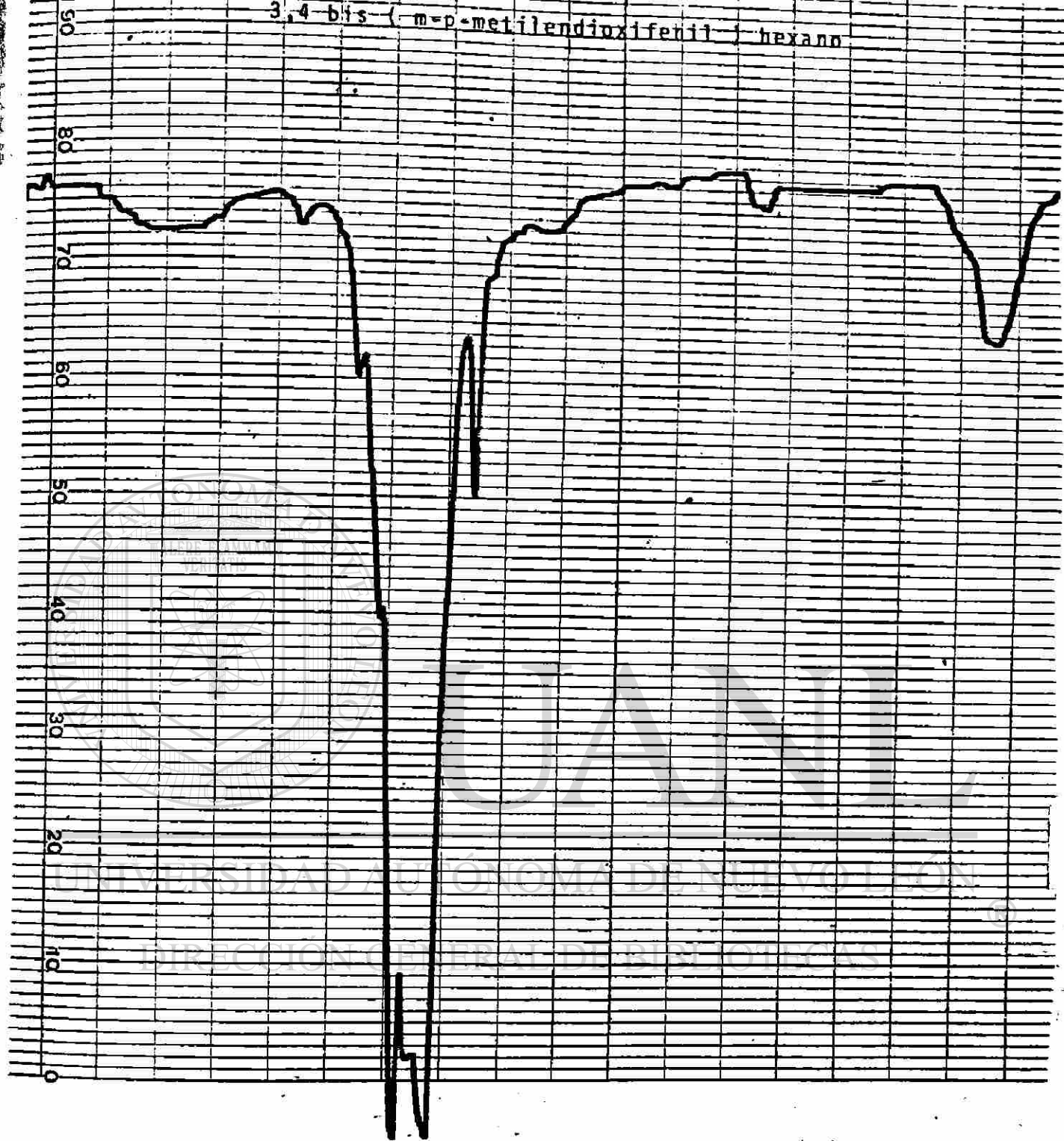
DEI 150017201 71.91

3,4 bis (m-p metilendioxiifenil) hexano

941

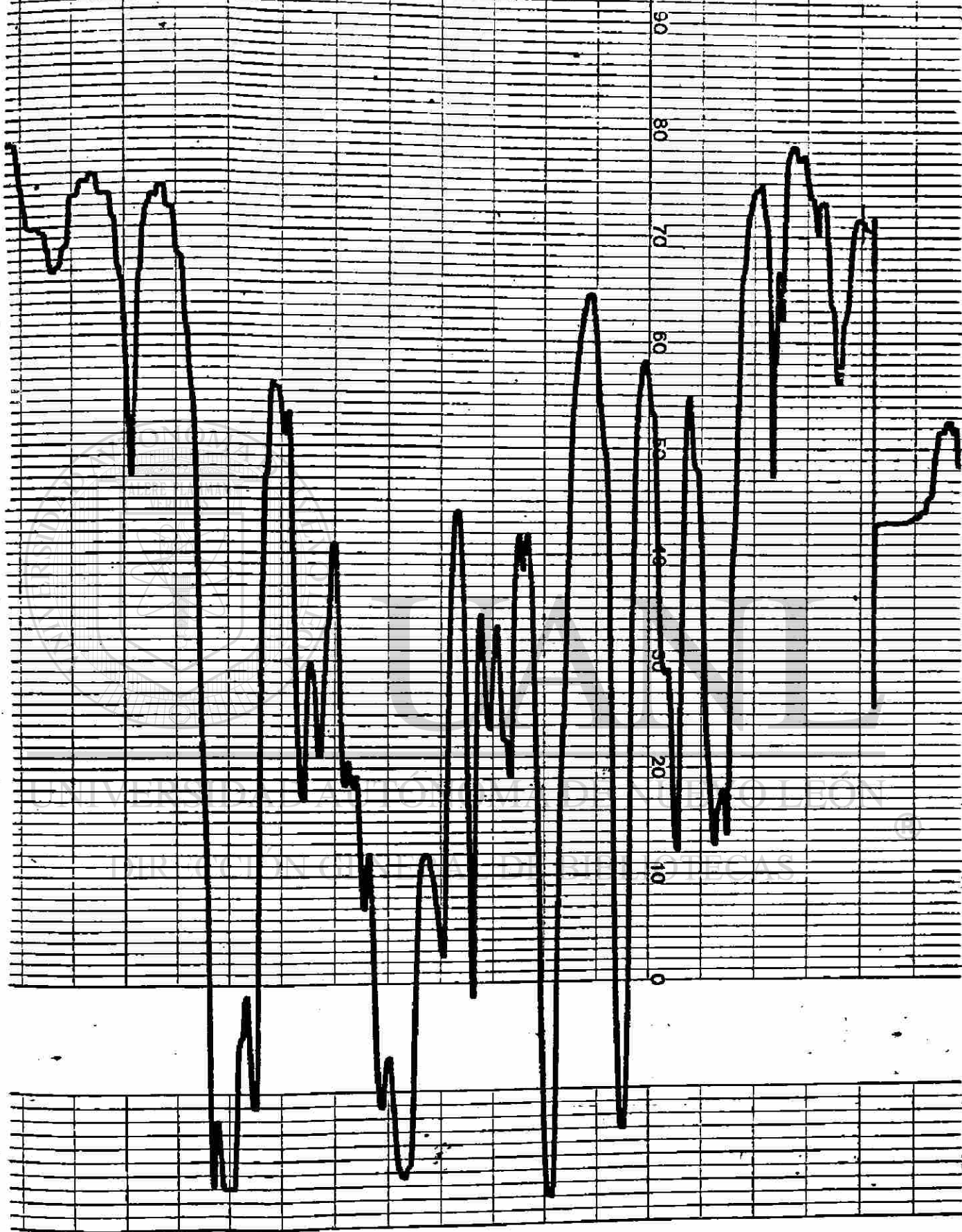


3,4-bis-(m-p-metilendioxifenil)-hexano

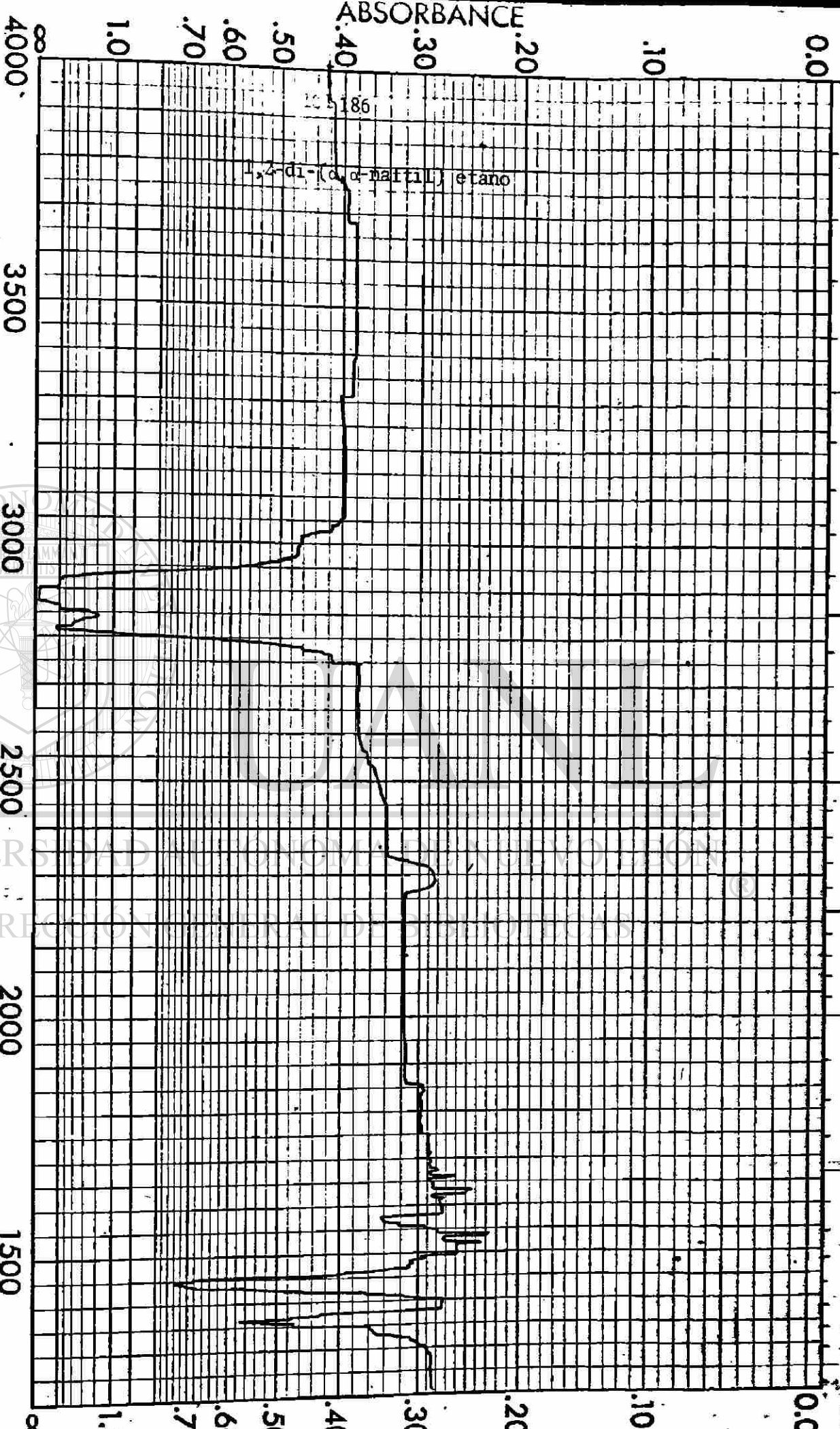


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3,4 bis (metilendioxifenil) hexano



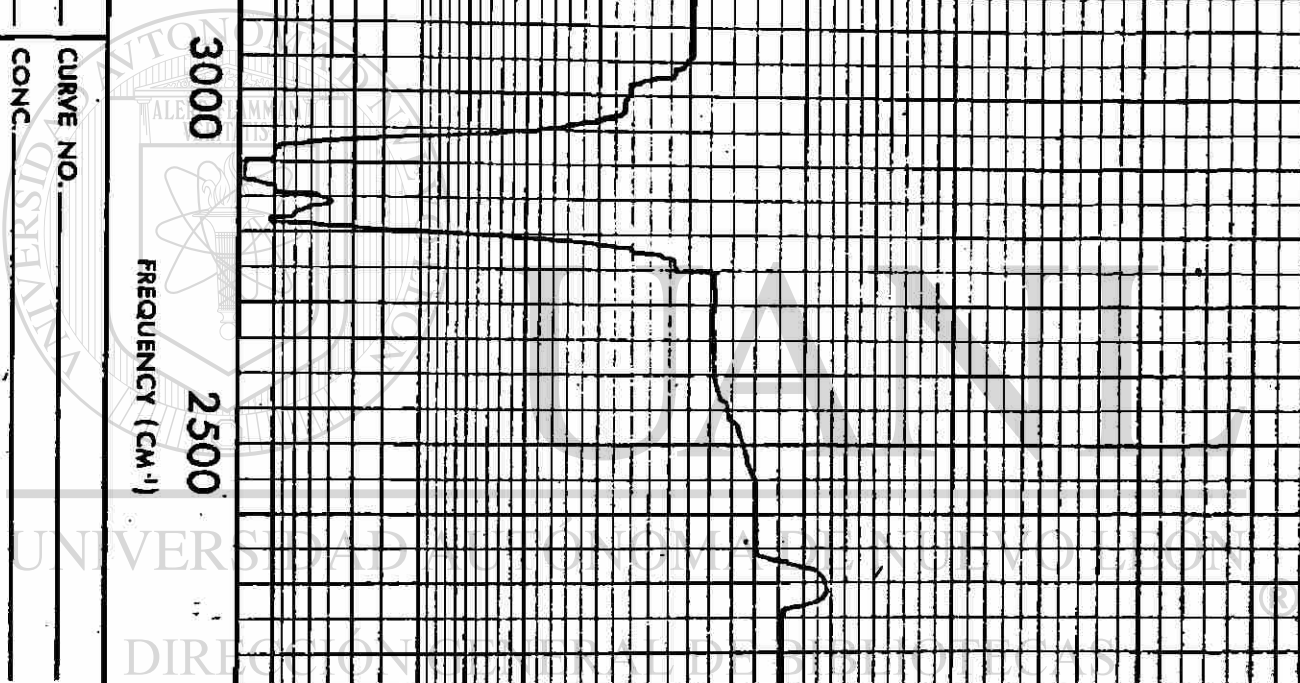




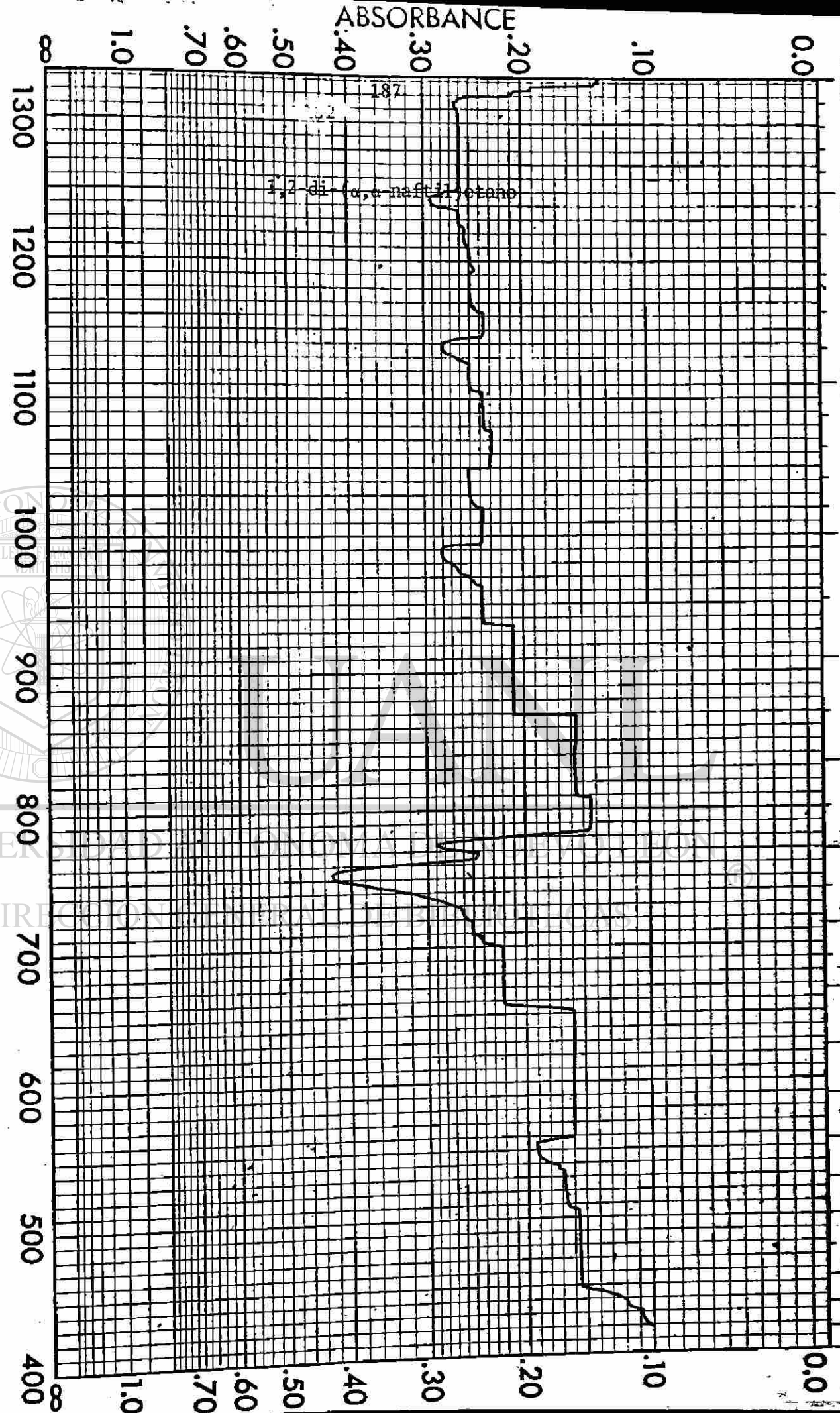
1,4-di-(α-naphthyl) ethane

186

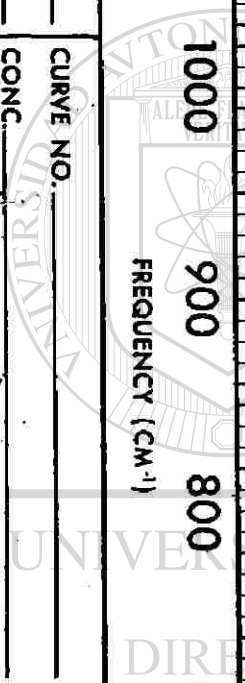
SAMPLE <u>1,4-di-(α-naphthyl) ethane</u>		CURVE NO. _____		SCAN SPEED <u>Slow</u>		OPERATOR <u>WATG</u>	
ORIGIN _____		CONC. _____		SLIT _____		DATE <u>26 Feb 1962</u>	
SOLVENT <u>NaCl</u>		CELL PATH _____		REMARKS _____			

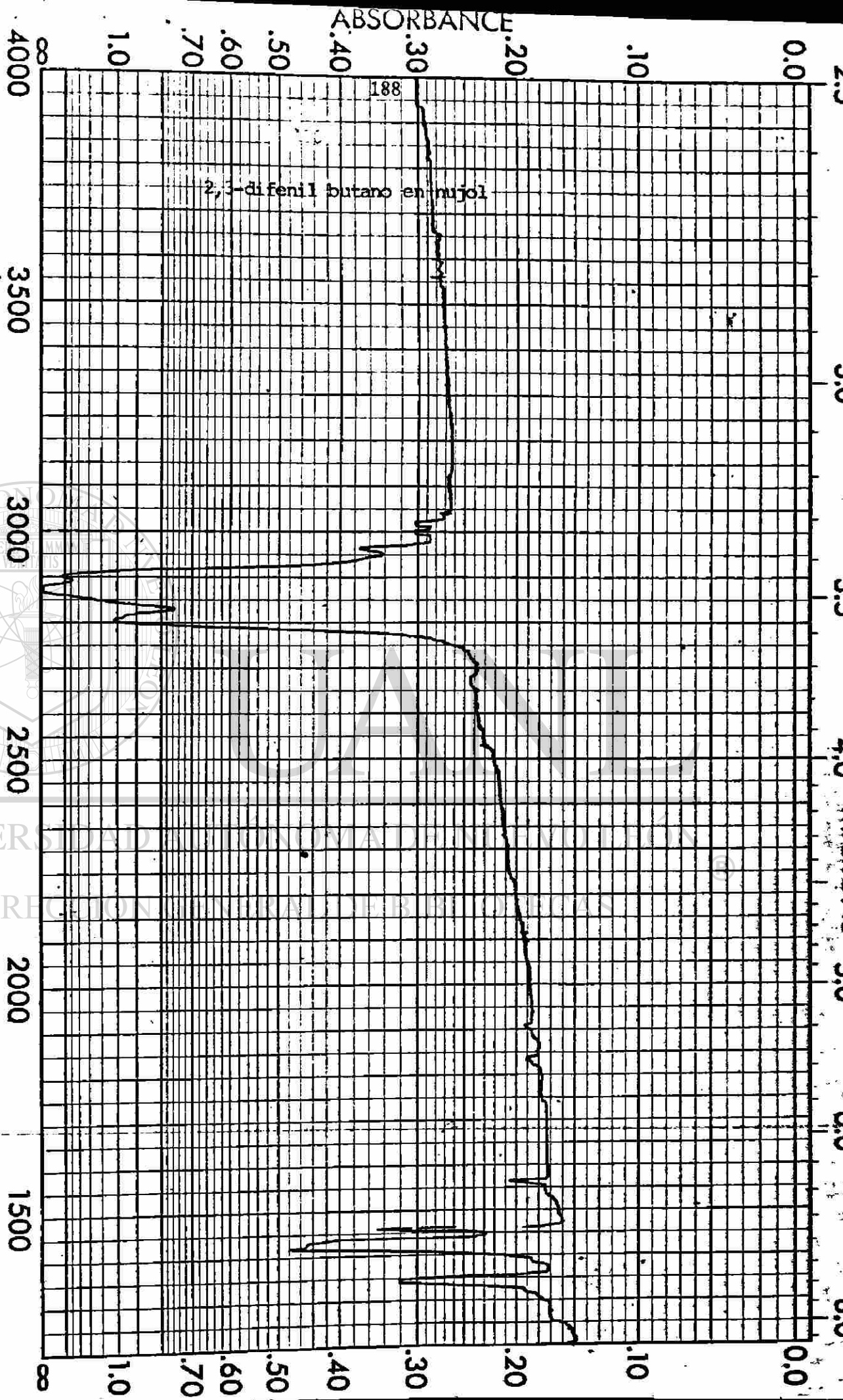






SAMPLE <u>1,2-Dichloroethane</u>		CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN _____		CONC. _____	SPLIT _____	DATE <u>2/16/87</u>
SOLVENT <u>None</u>		CELL PATH _____	REFERENCE _____	REMARKS _____





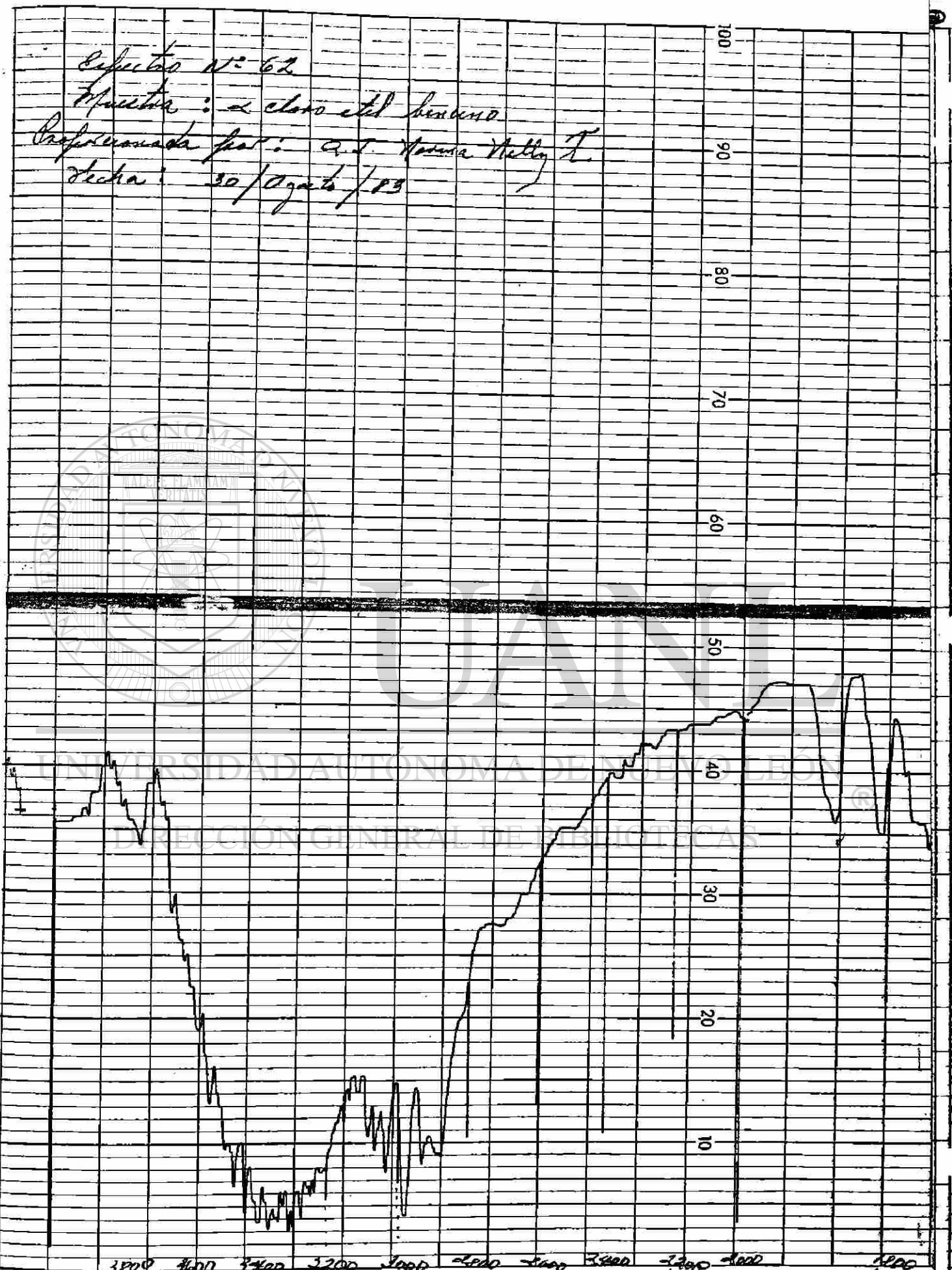
SAMPLE _____		CURVE NO. _____		SCAN SPEED _____		OPERATOR _____	
ORIGIN _____		CONC. _____		SLIT _____		DATE 15 / 10 / 82	
CELL PATH _____		REMARKS _____					

Espectro N° 62

Muestra: 2 clavo etel benano

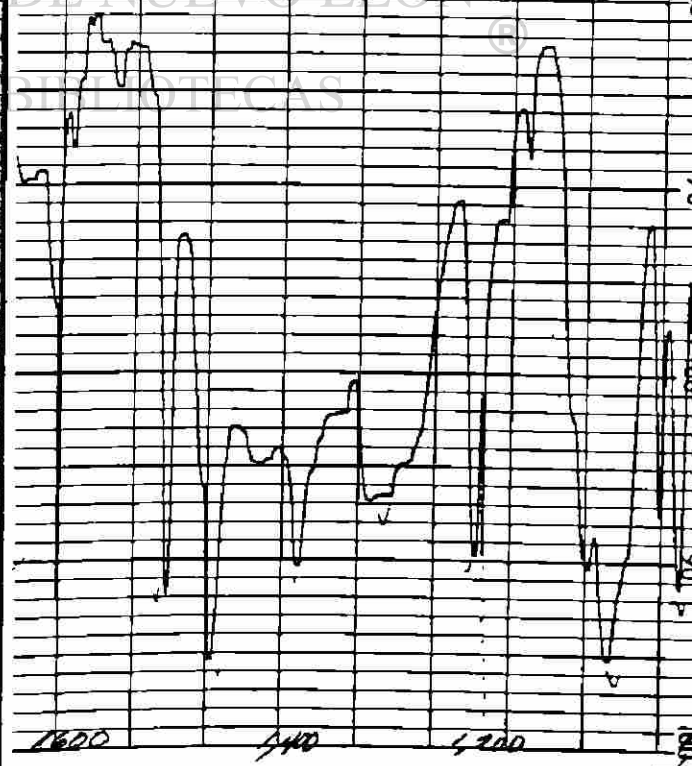
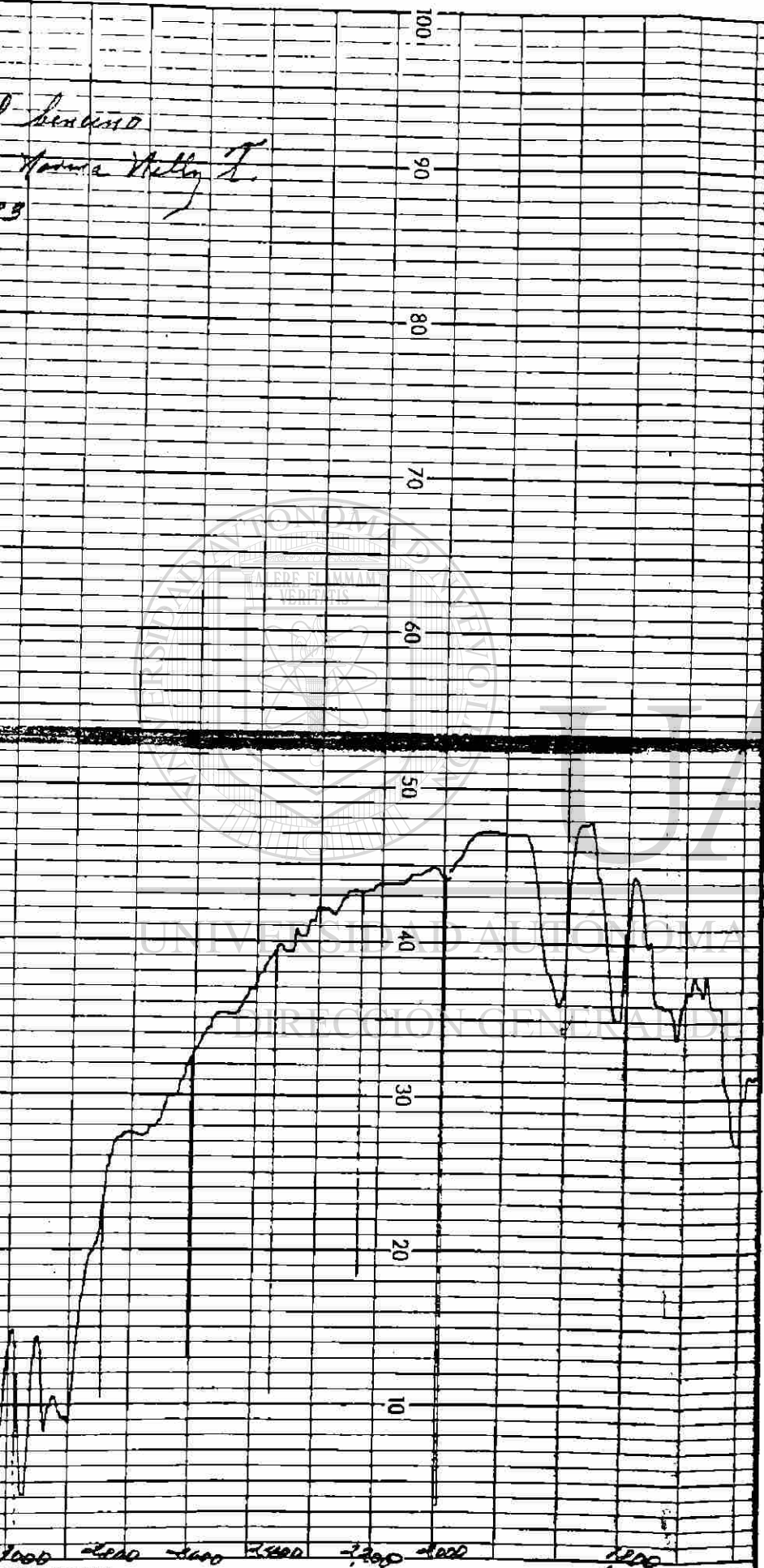
Preparada por: A.T. Norma Kelly L.

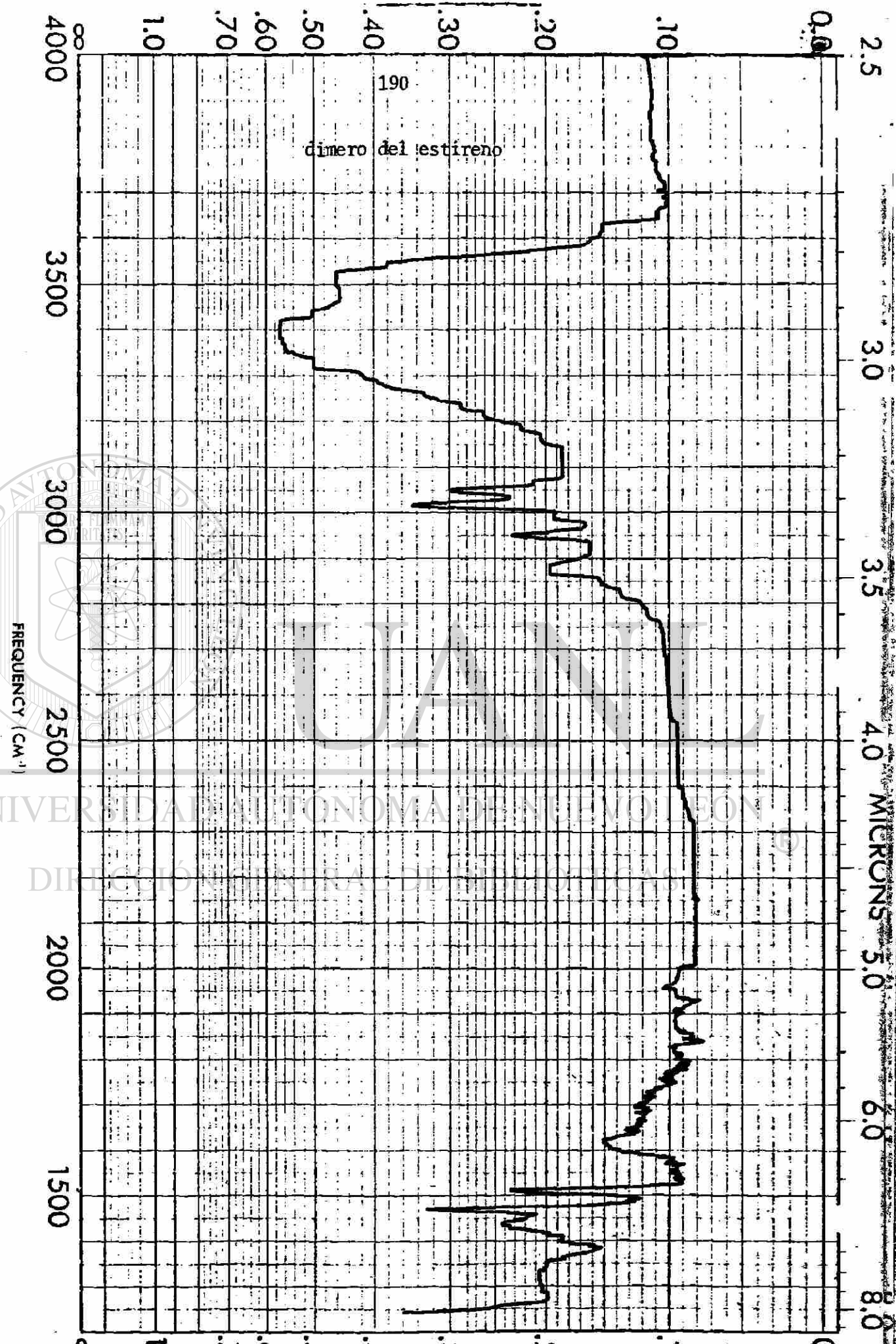
Fecha: 30/Agosto/83





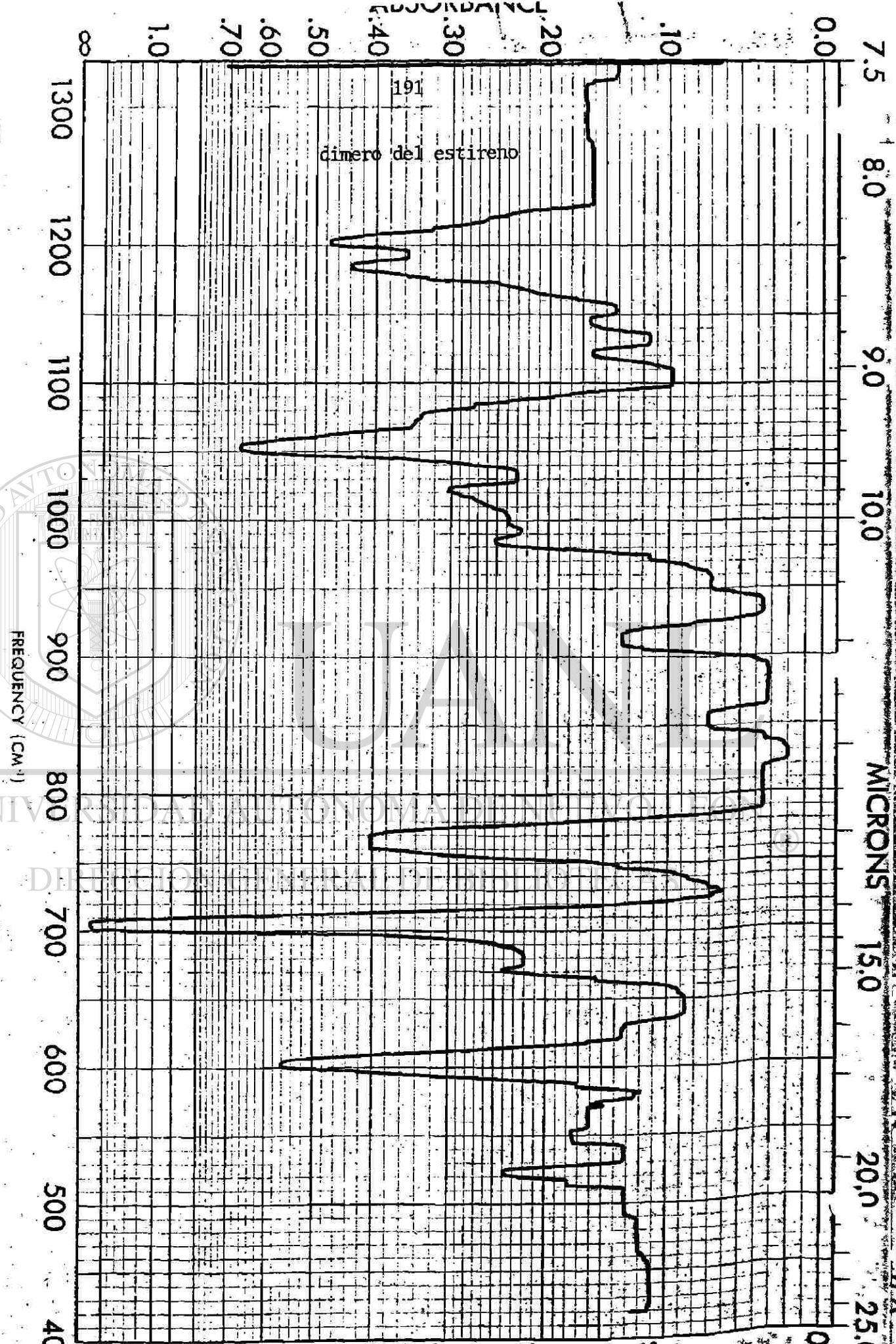
benzino  
Norma Kelly I.  
'3





SAMPLE <u>DIMERO DEL ESTIRENO</u>		CURVE NO. <u>1</u>	
ORIGIN <u>L. Q. I. NOKIA NELLE TAVOLE</u>		CONC. _____	
CELL PATH <u>PELICULA</u>		SCAN SPEED <u>FAST</u>	
REMARKS _____		SLIT <u>N</u>	
		OPERATOR <u>J.O.E.C.</u>	
		DATE <u>13/11/1963</u>	

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MEXICO  
DIRECCION GENERAL DE INVESTIGACIONES



SAMPLE DIHERO DEL ESTIRENO

CURVE NO. 21

SCAN SPEED FAST

OPERATOR J.A.E.C.

ORIGIN L.O.I. NBERO NELL TRESIMO

CELL PATH PERICULA

SPLIT N

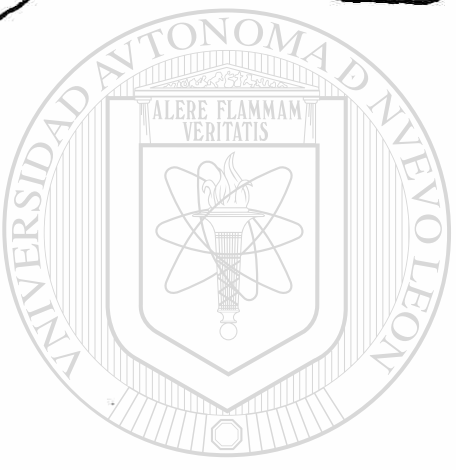
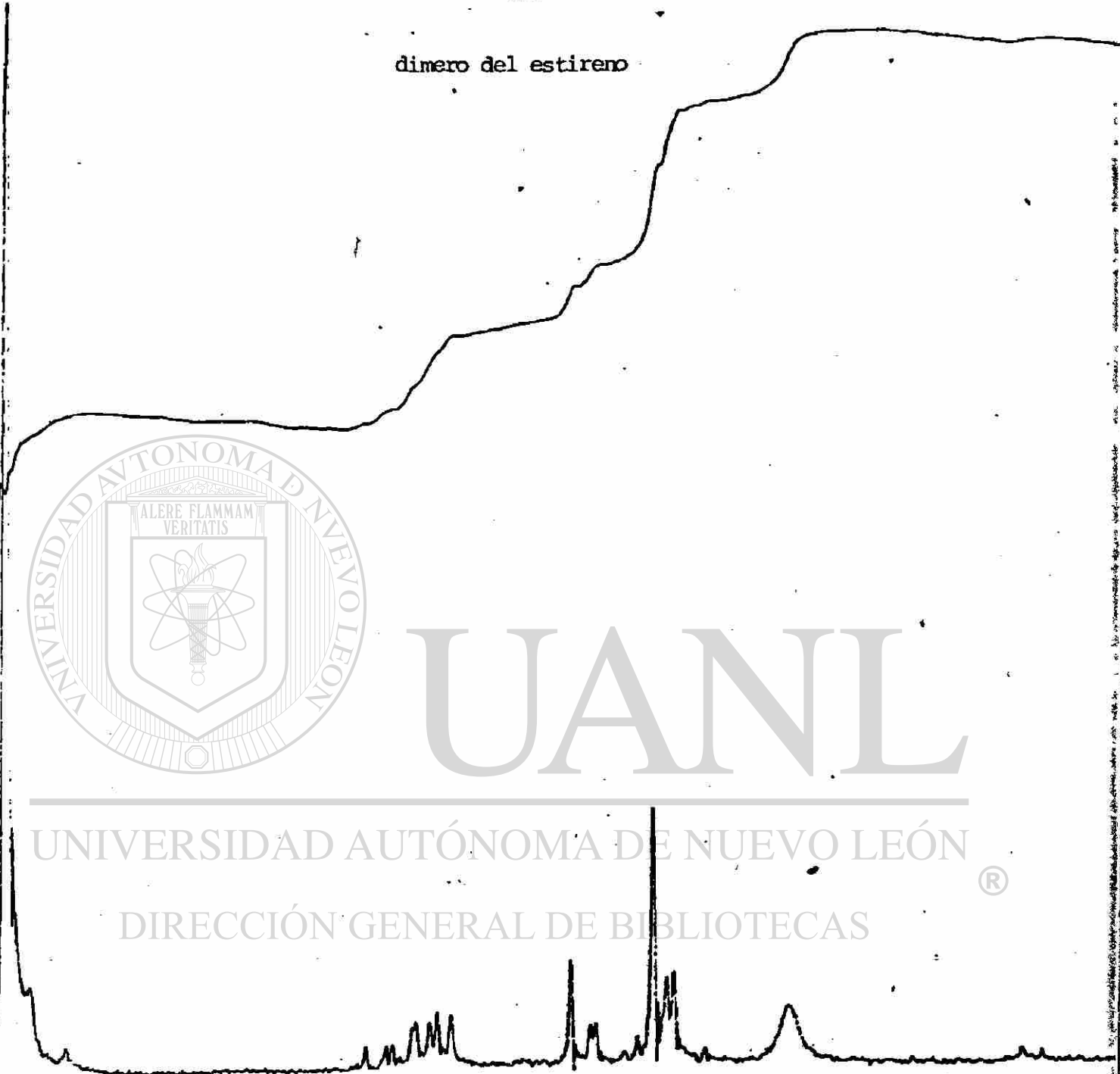
DATE 13/11/83

SOVENT

REFERENCE AIR

REMARKS

dimero del estireno



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

7                      6                      5                      4                      3                      2

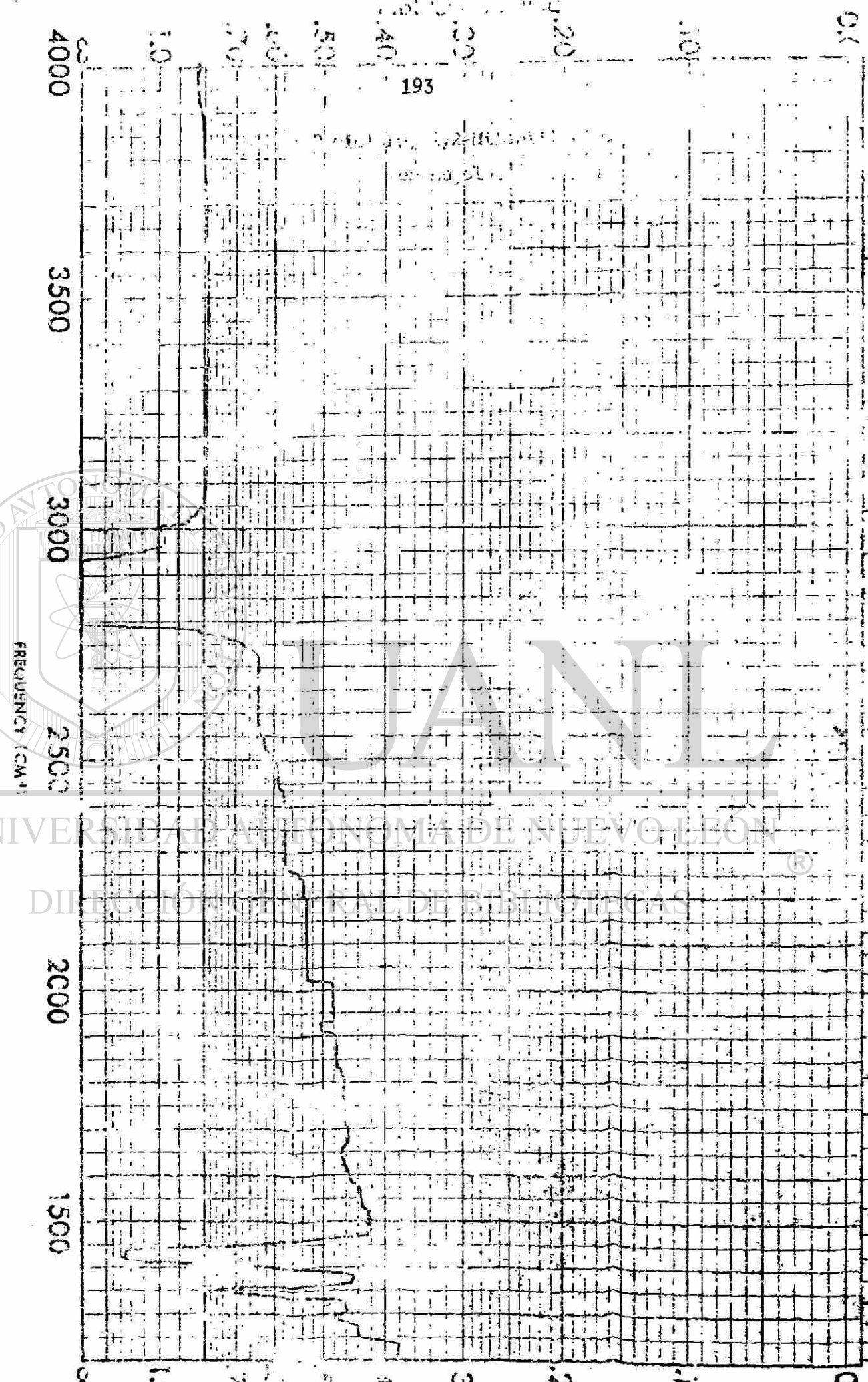
TIME      5                      min      SAMPLE:      *DIMERO ESTIRENO*

WIDTH    10                      ppm or Hz

SWEEP    0                              ppm or Hz      SOLVENT: *CDCl<sub>3</sub> - TMS*



2.4  
3.0  
4.0  
5.0  
6.0  
8.0



SAMPLE \_\_\_\_\_

CURVE NO. \_\_\_\_\_

SCAN SPEED \_\_\_\_\_

OPERATOR \_\_\_\_\_

ORIGIN \_\_\_\_\_

GRID PATH \_\_\_\_\_

SUIT \_\_\_\_\_

DATE \_\_\_\_\_

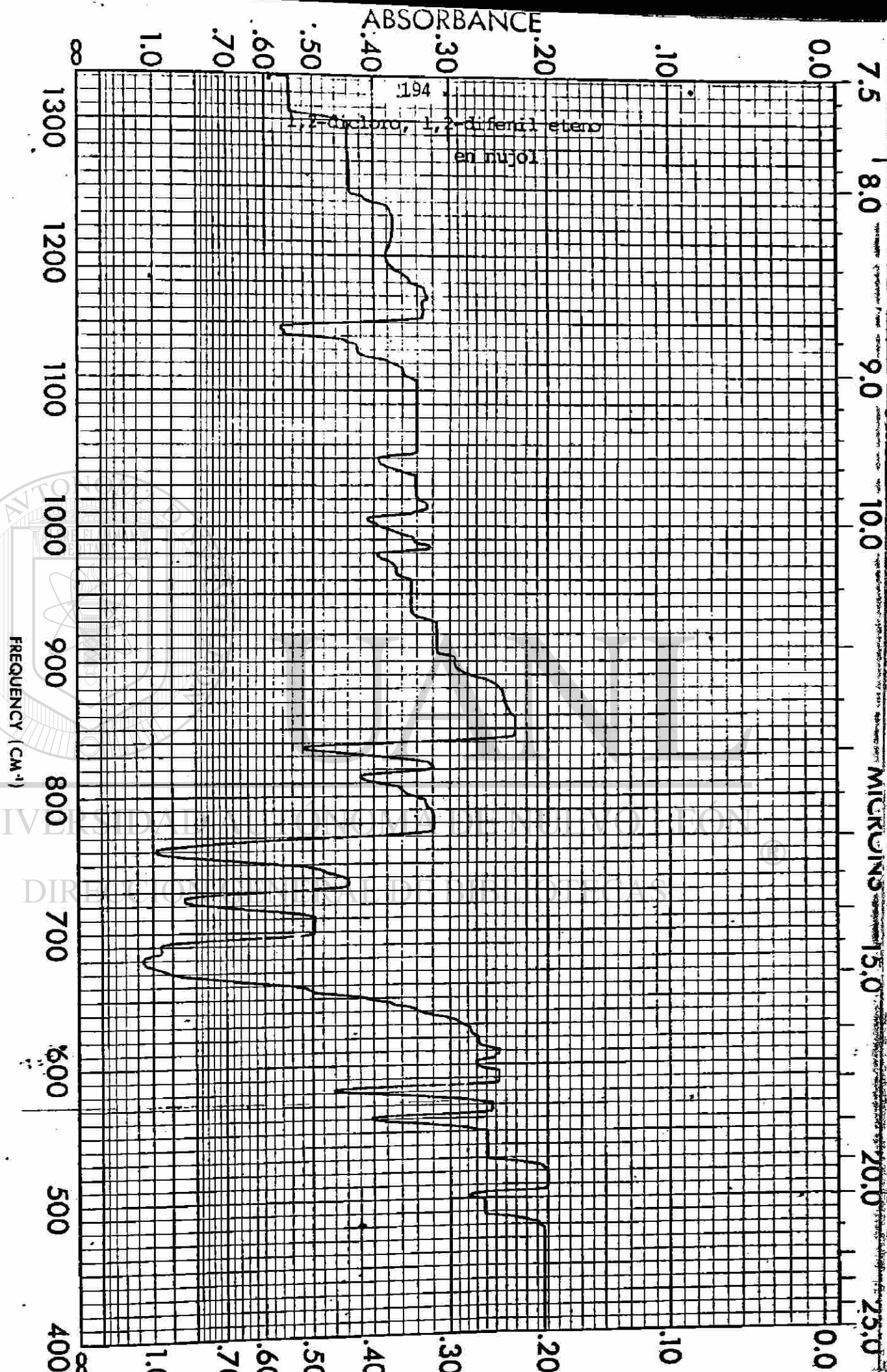
REMARKS \_\_\_\_\_

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIOTECNICAS

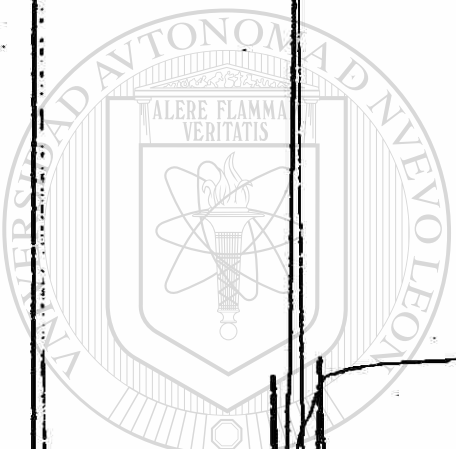
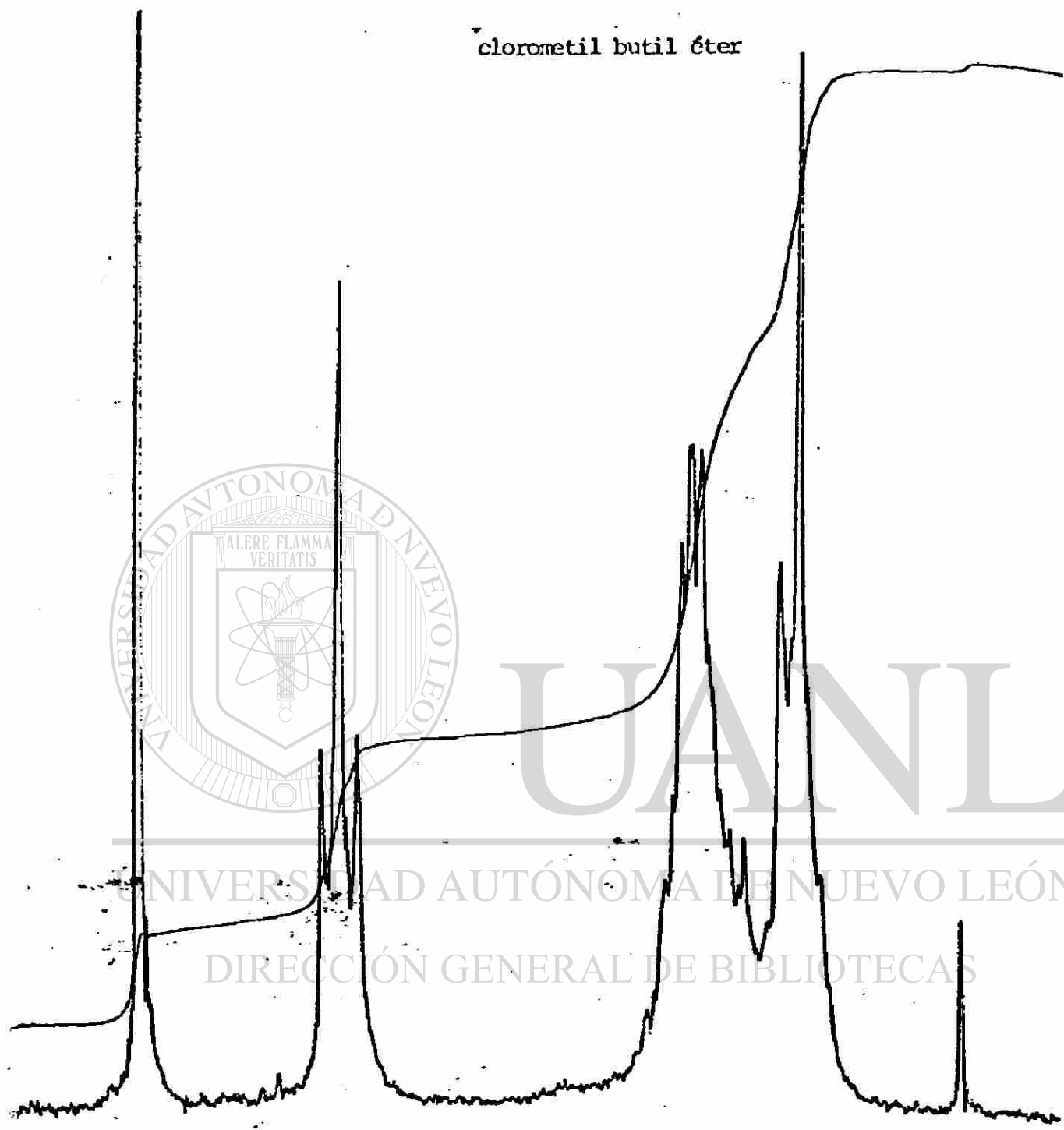
SAMPLE 1,2-dichloro-1,2-difenil etano  
 ORIGIN \_\_\_\_\_  
 SOLVENT \_\_\_\_\_

CURVE NO. \_\_\_\_\_  
 CONC. \_\_\_\_\_  
 CELL PATH \_\_\_\_\_  
 REFERENCE \_\_\_\_\_

SCAN SPEED \_\_\_\_\_  
 SLIT \_\_\_\_\_  
 OPERATOR \_\_\_\_\_  
 DATE \_\_\_\_\_  
 REMARKS \_\_\_\_\_



clorometil butil éter



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5

4

3

2

1

0

SAMPLE:

LIQ. DESC.

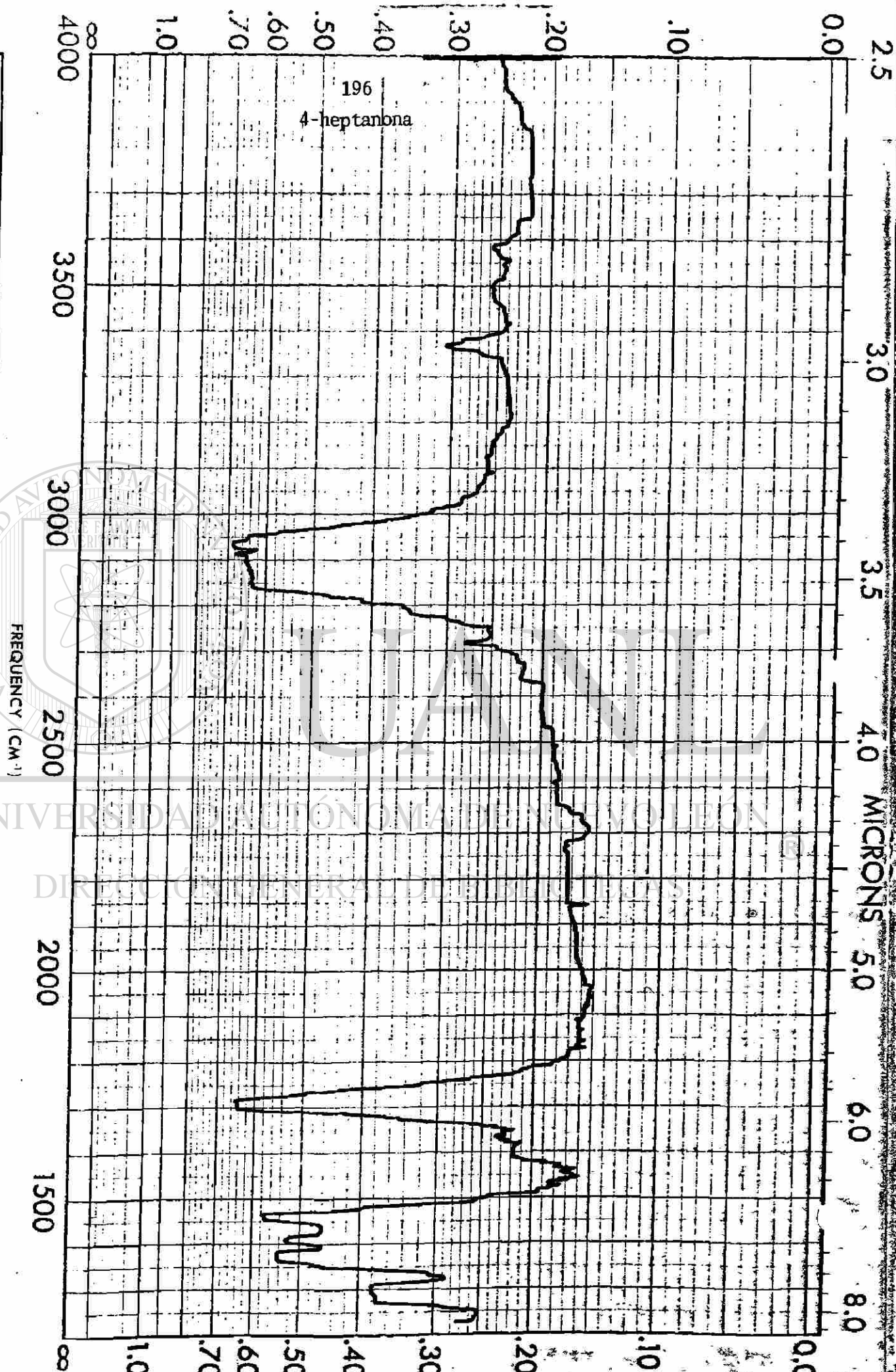
*Quero*

24 XI-82

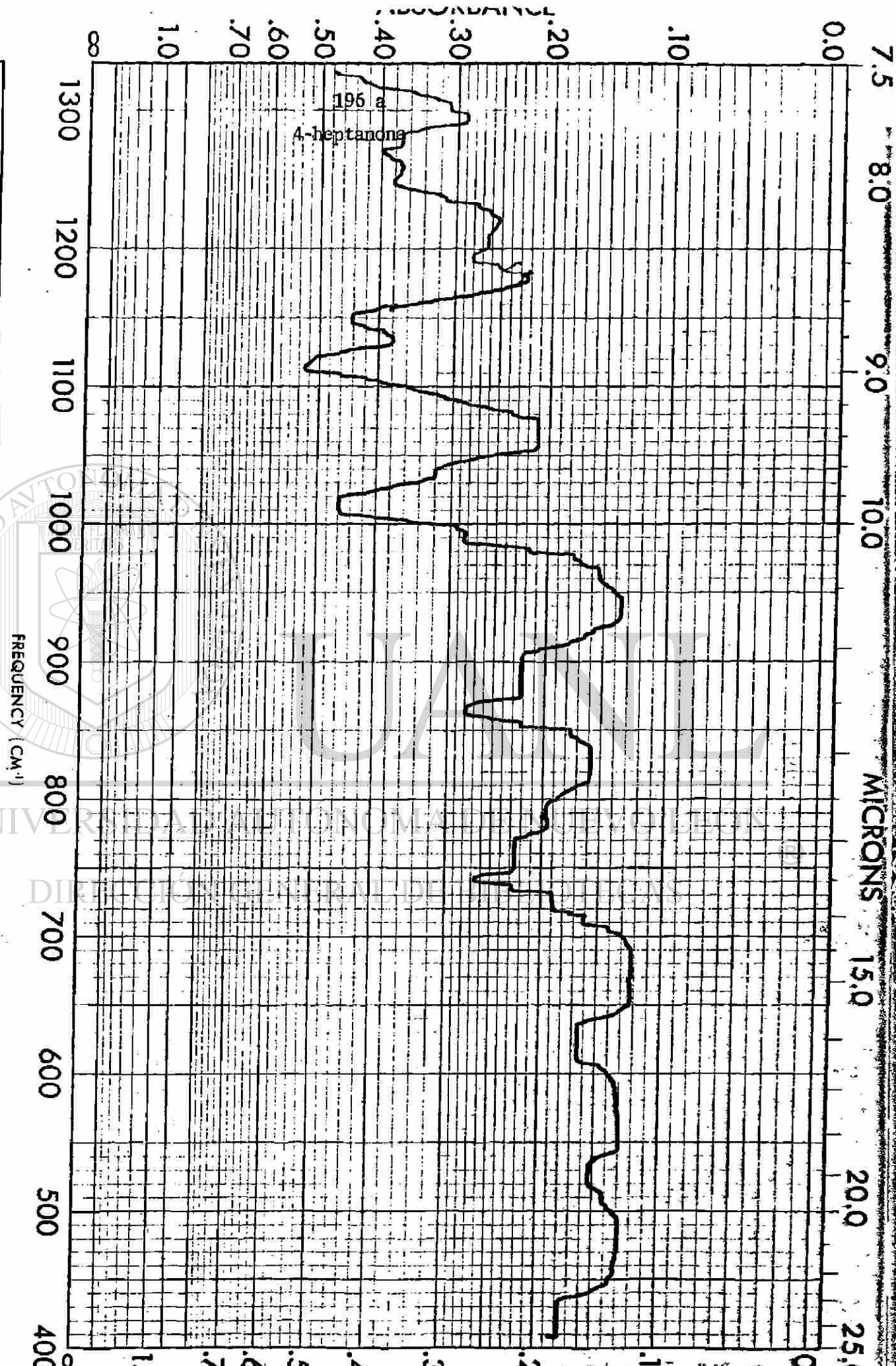
SOLVENT:  $CDCl_3$ -TMS

523

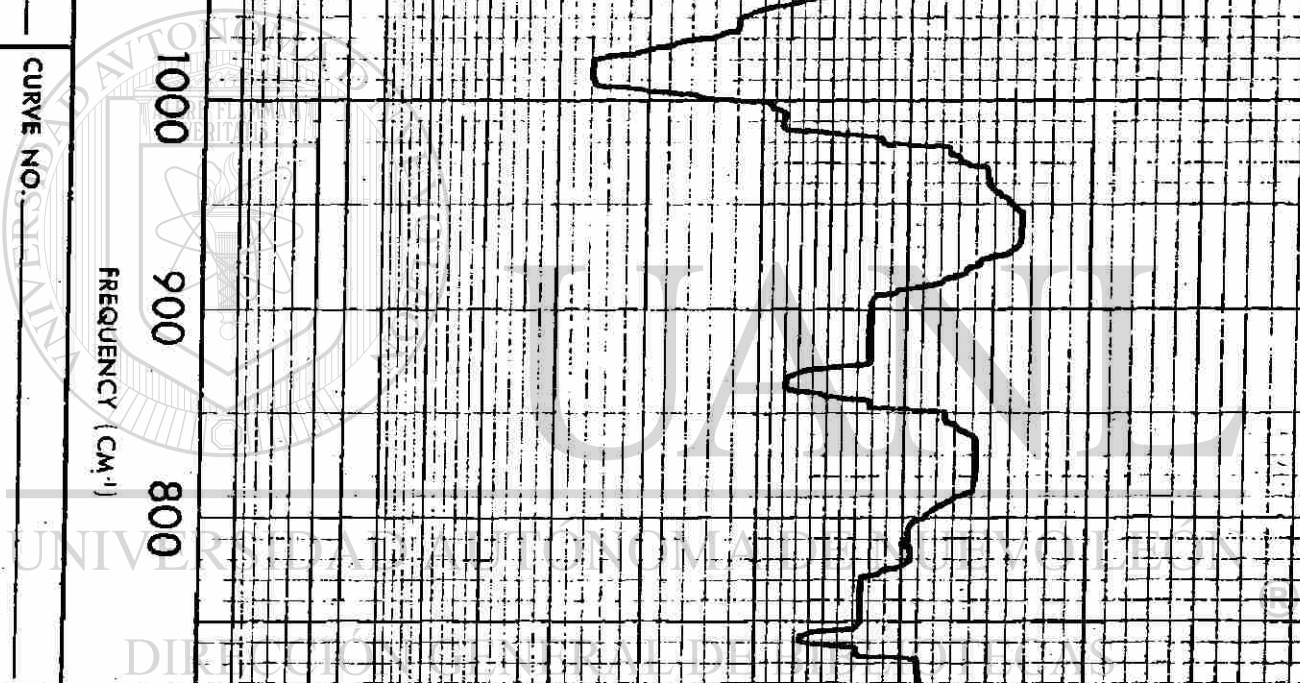


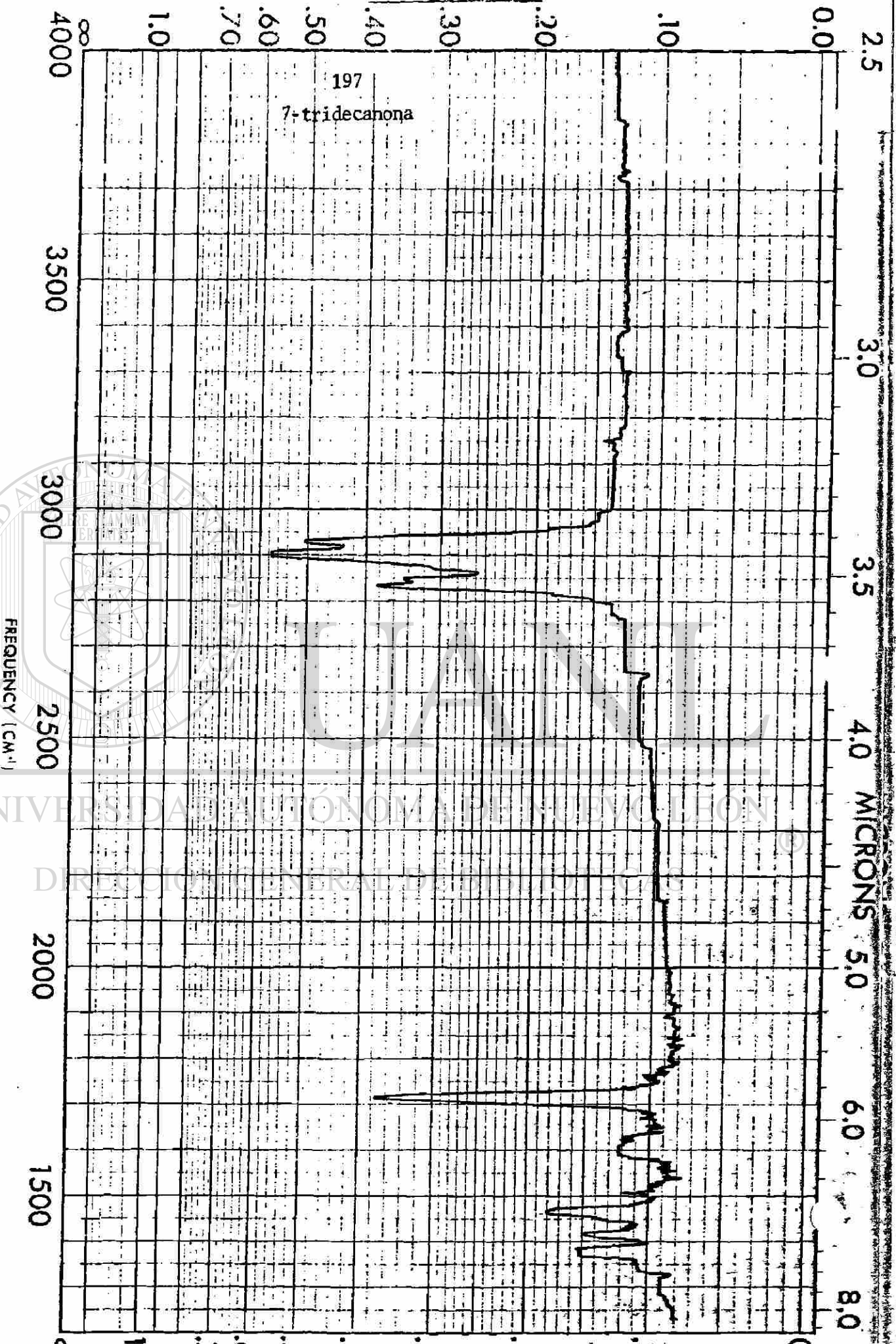


SAMPLE _____	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN _____	CONC. _____	SPLIT _____	DATE _____
CELL PATH _____	REMARKS _____		



SAMPLE _____		CURVE NO. _____	
ORIGIN _____		CONC. _____	
CELL PATH _____		SCAN SPEED _____	
REMARKS _____		SLIT _____	
		OPERATOR _____	
		DATE _____	





SAMPLE \_\_\_\_\_

ORIGIN \_\_\_\_\_

CURVE NO. \_\_\_\_\_

CONC. \_\_\_\_\_

CELL PATH \_\_\_\_\_

SCAN SPEED \_\_\_\_\_

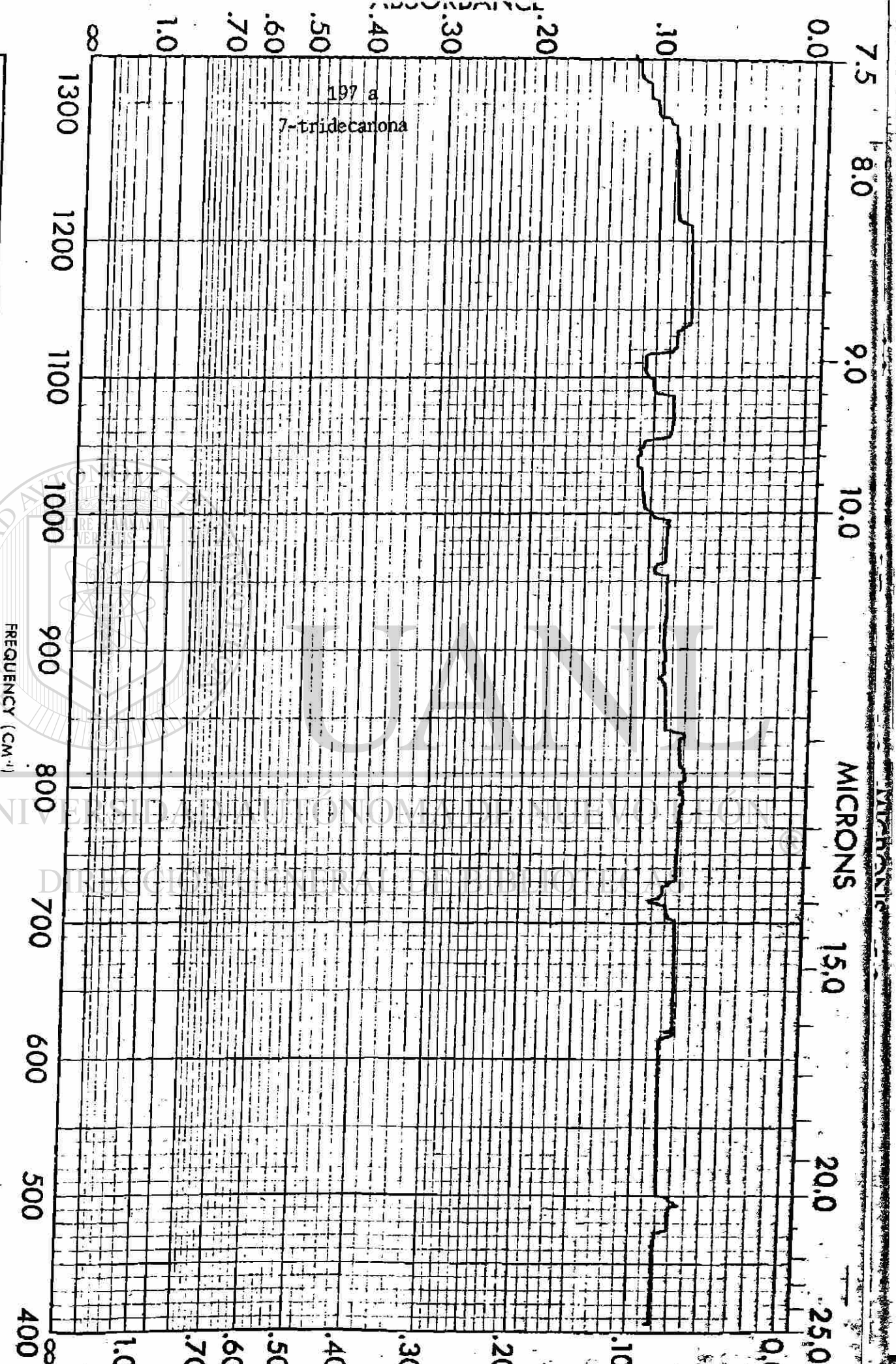
SUIT \_\_\_\_\_

REMARKS \_\_\_\_\_

OPERATOR \_\_\_\_\_

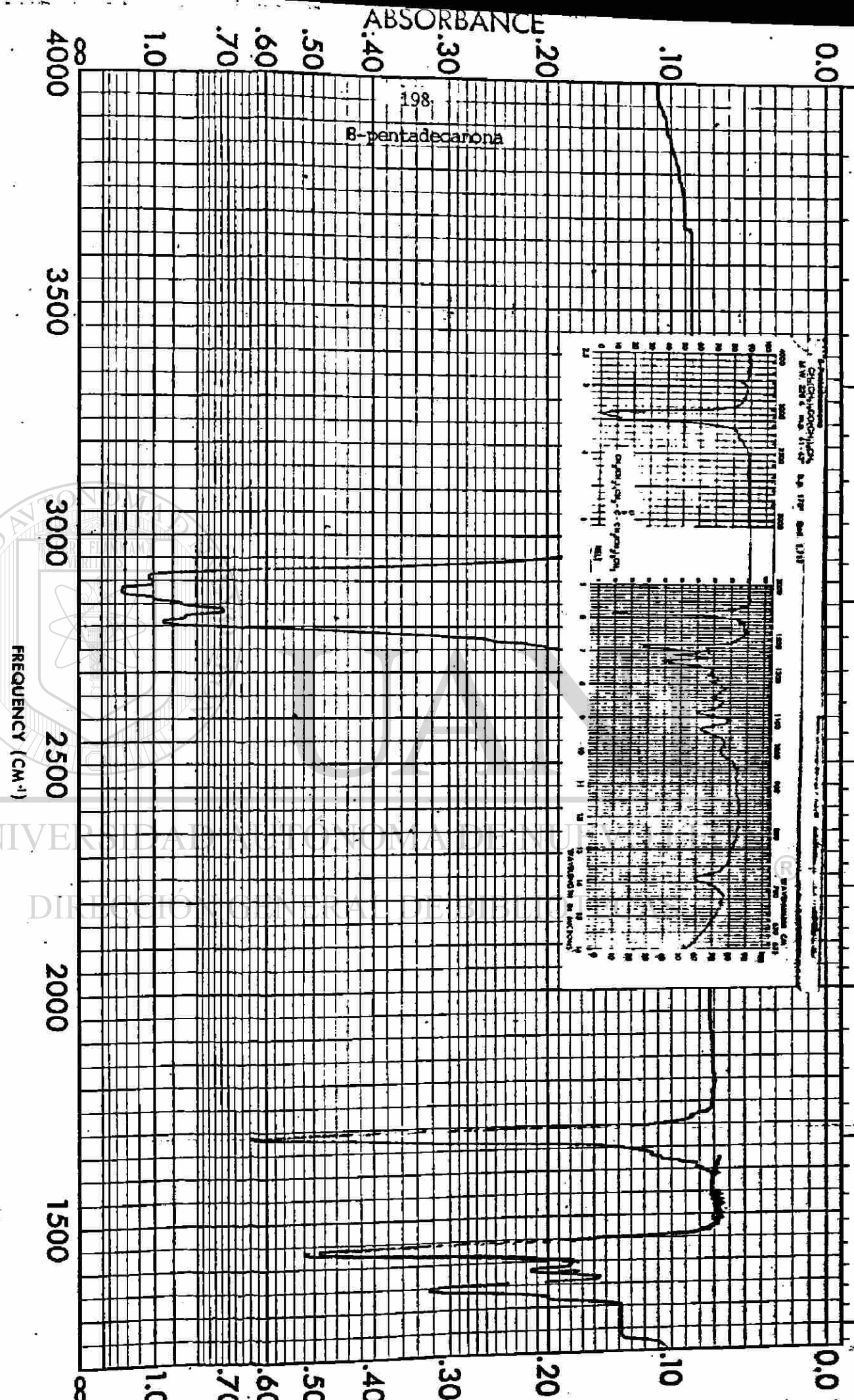
DATE \_\_\_\_\_



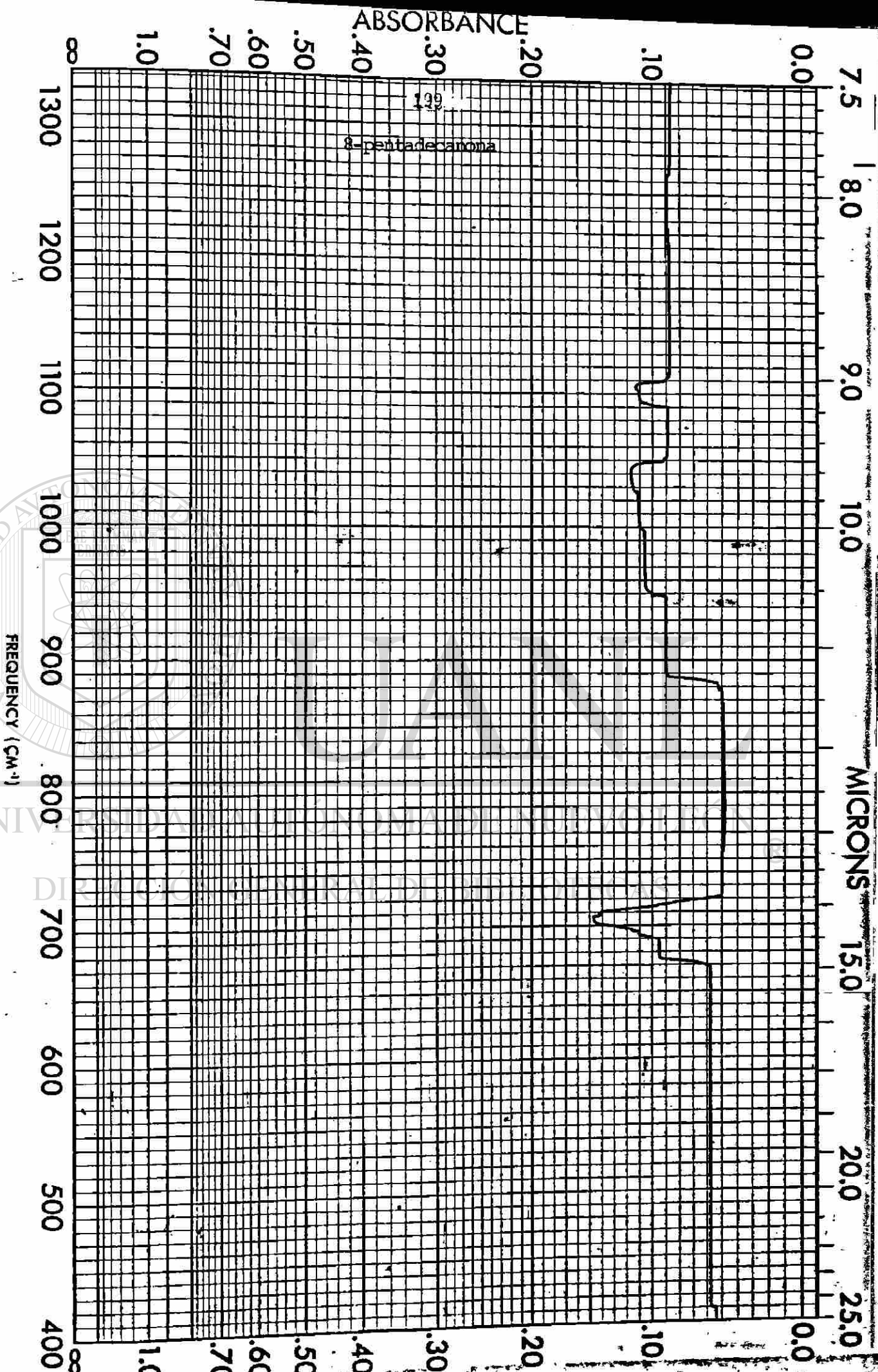


SAMPLE _____		CURVE NO. _____	
ORIGIN _____		CONC. _____	
CELL PATH _____		SCAN SPEED _____	
REMARKS _____		SLIT _____	
		OPERATOR _____	
		DATE _____	

2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0

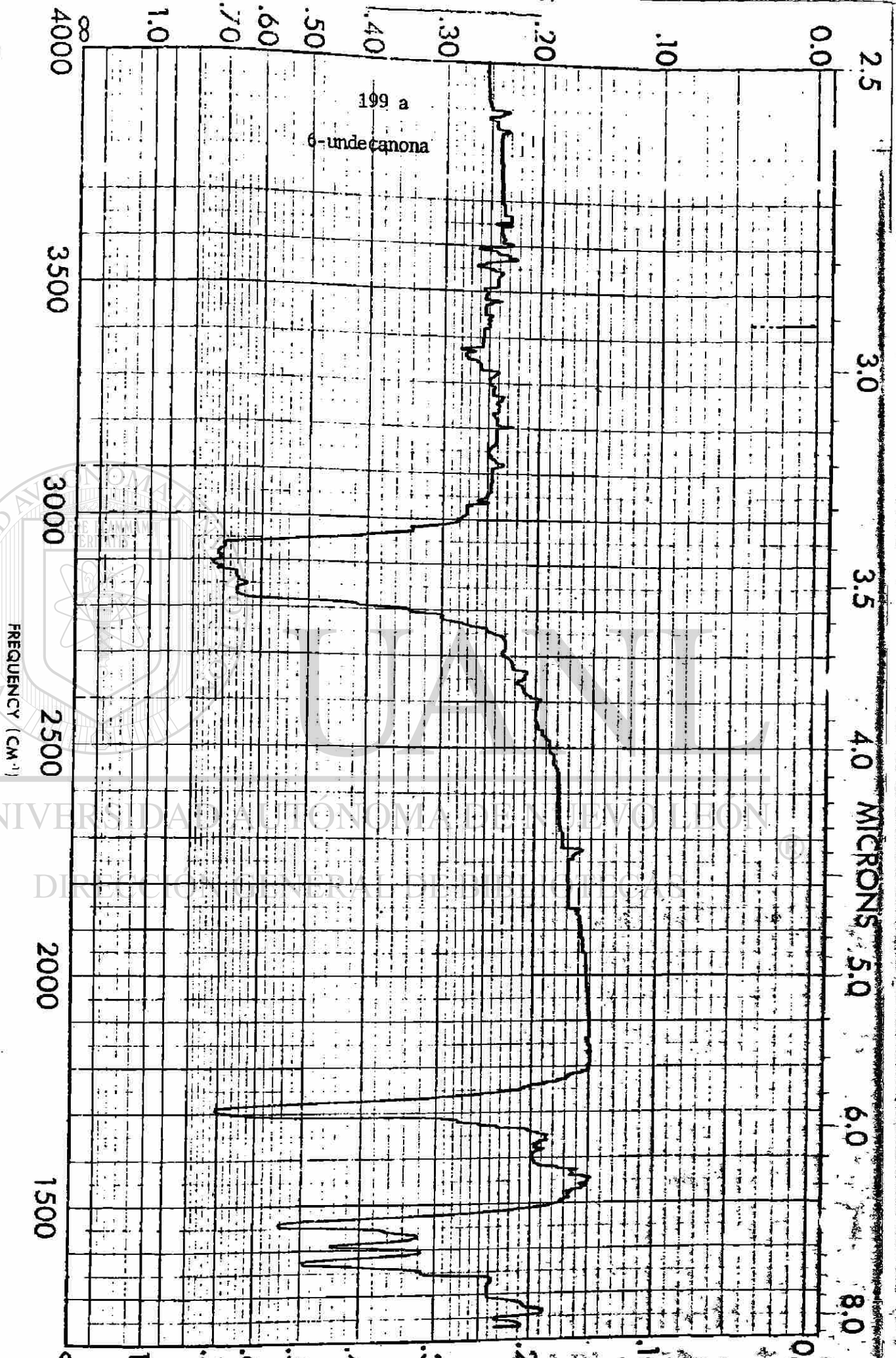


SAMPLE <u>8-pentadecanona</u>		CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR <u>NUTT</u>
ORIGIN _____		CONC. _____	SPLIT _____	DATE _____
SOLVENT <u>NaCl</u>		CELL PATH _____	REMARKS <u>219 F</u>	
REFERENCE _____				



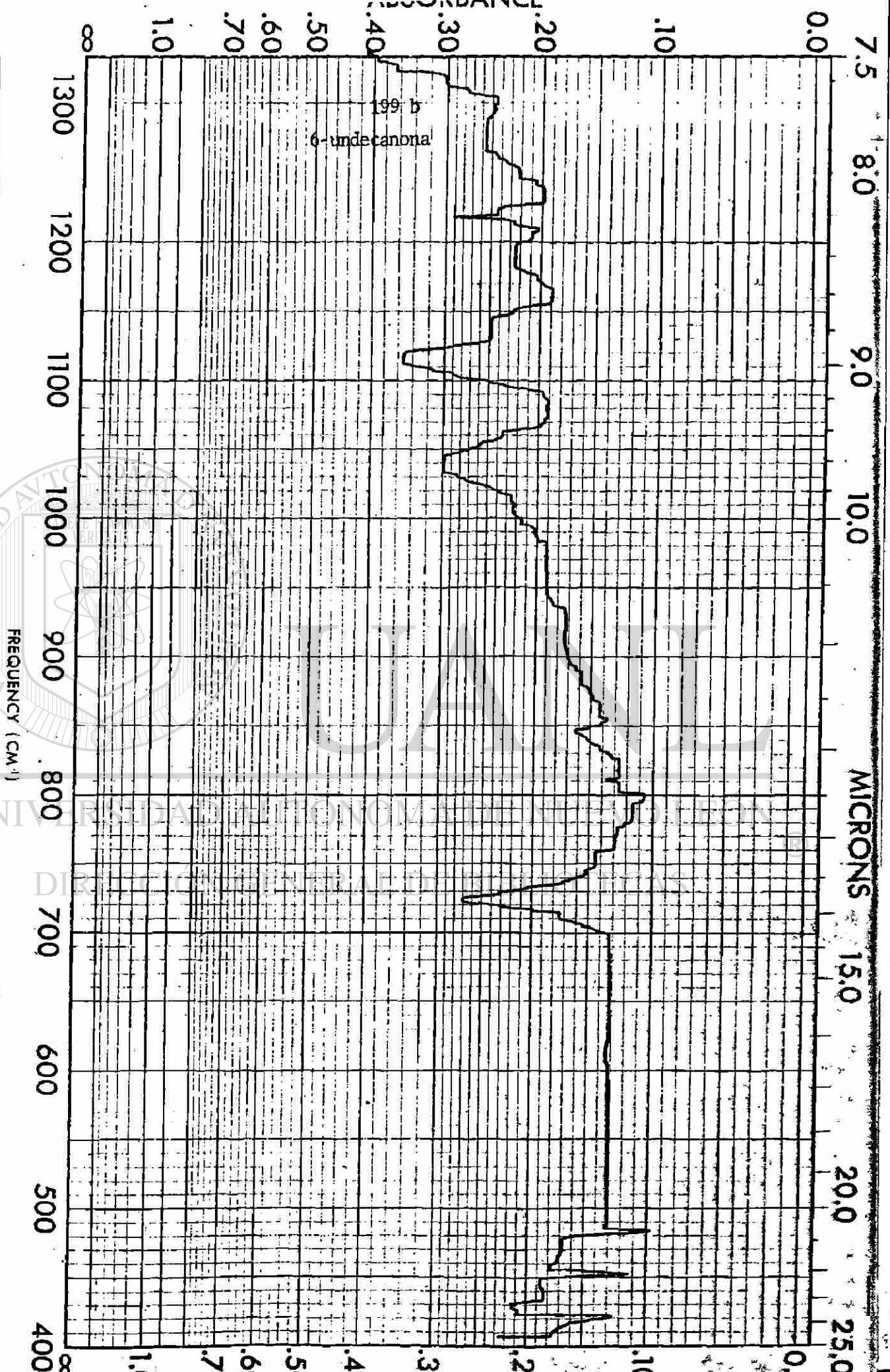
SAMPLE <u>8-Pentadecanone</u>		CURVE NO. _____	SCAN SPEED <u>fast</u>	OPERATOR _____
ORIGIN _____		CONC. _____	SLIT <u>N</u>	DATE <u>11-6-82</u>
		CELL PATH _____	REMARKS <u>219 F</u>	





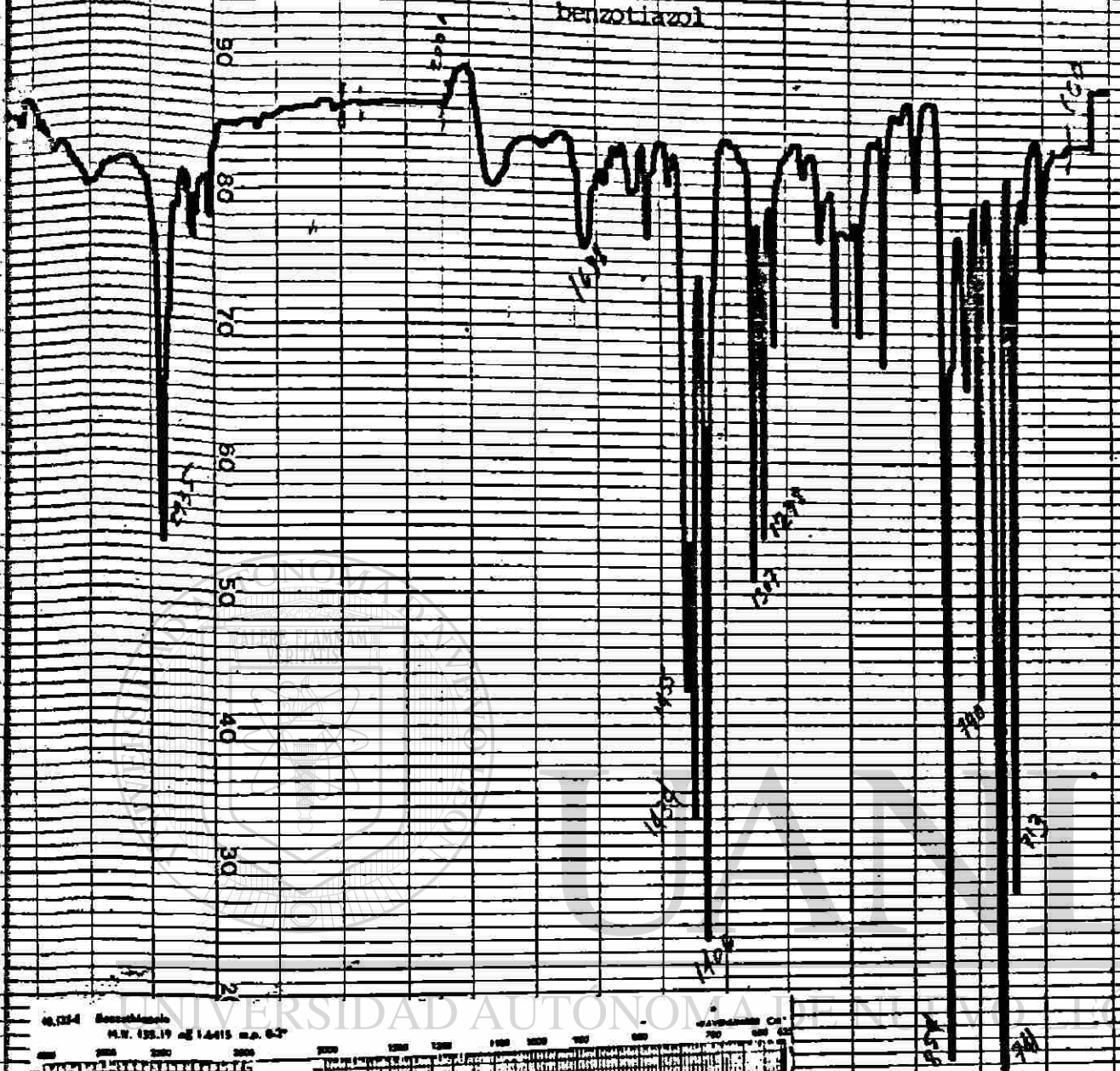
SAMPLE _____	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN _____	CONC. _____	SPLIT _____	DATE _____
CELL PATH _____		REMARKS _____	

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BUENOS AIRES  
 INSTITUTO DE QUÍMICA  
 UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BUENOS AIRES  
 DIRECTOR GENERAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



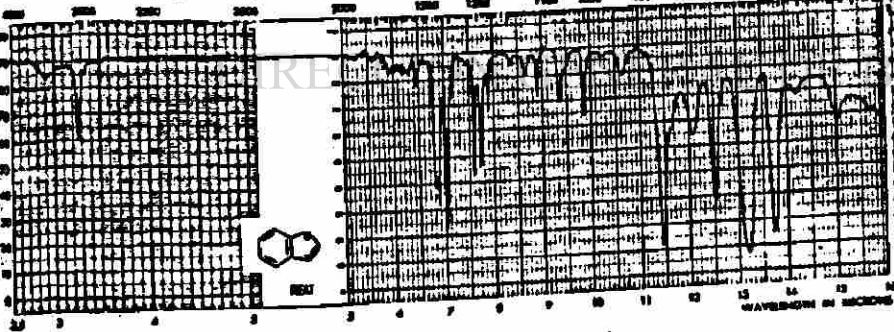
SAMPLE _____	CURVE NO. _____	SCAN SPEED _____	OPERATOR _____
ORIGIN _____	CONC. _____	SLIT _____	DATE _____
CELL PATH _____		REMARKS _____	

200  
benzotiazol



0.024 Benzotiazol  
M.W. 133.19 at 1.4015 m.p. 62°

WATKINS CO.  
PAPER 17



927.50 cm⁻¹

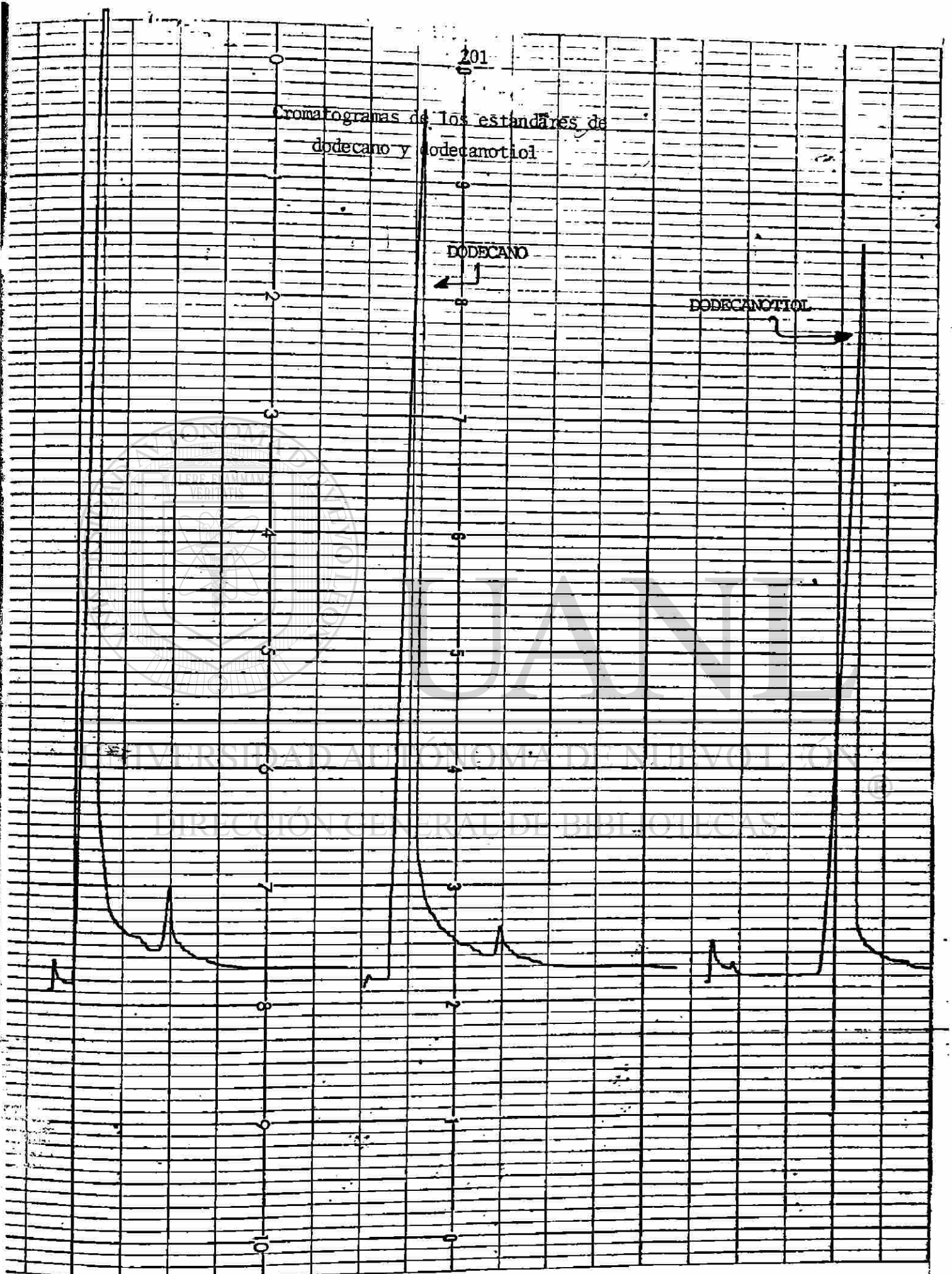


201

Cromatogramas de los estándares de  
dodecano y dodecanotiol

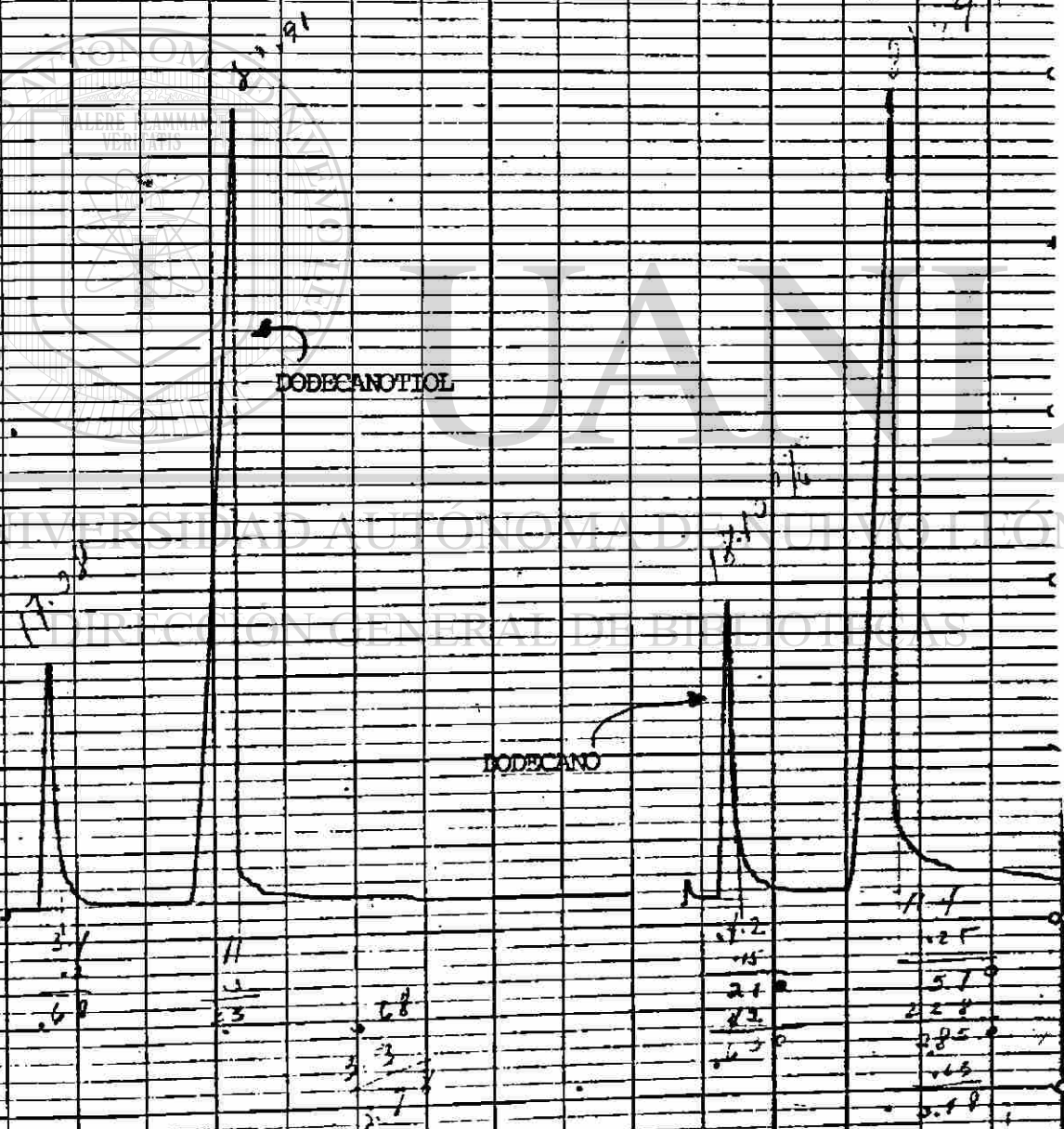
DODECANO

DODECANOTIOL



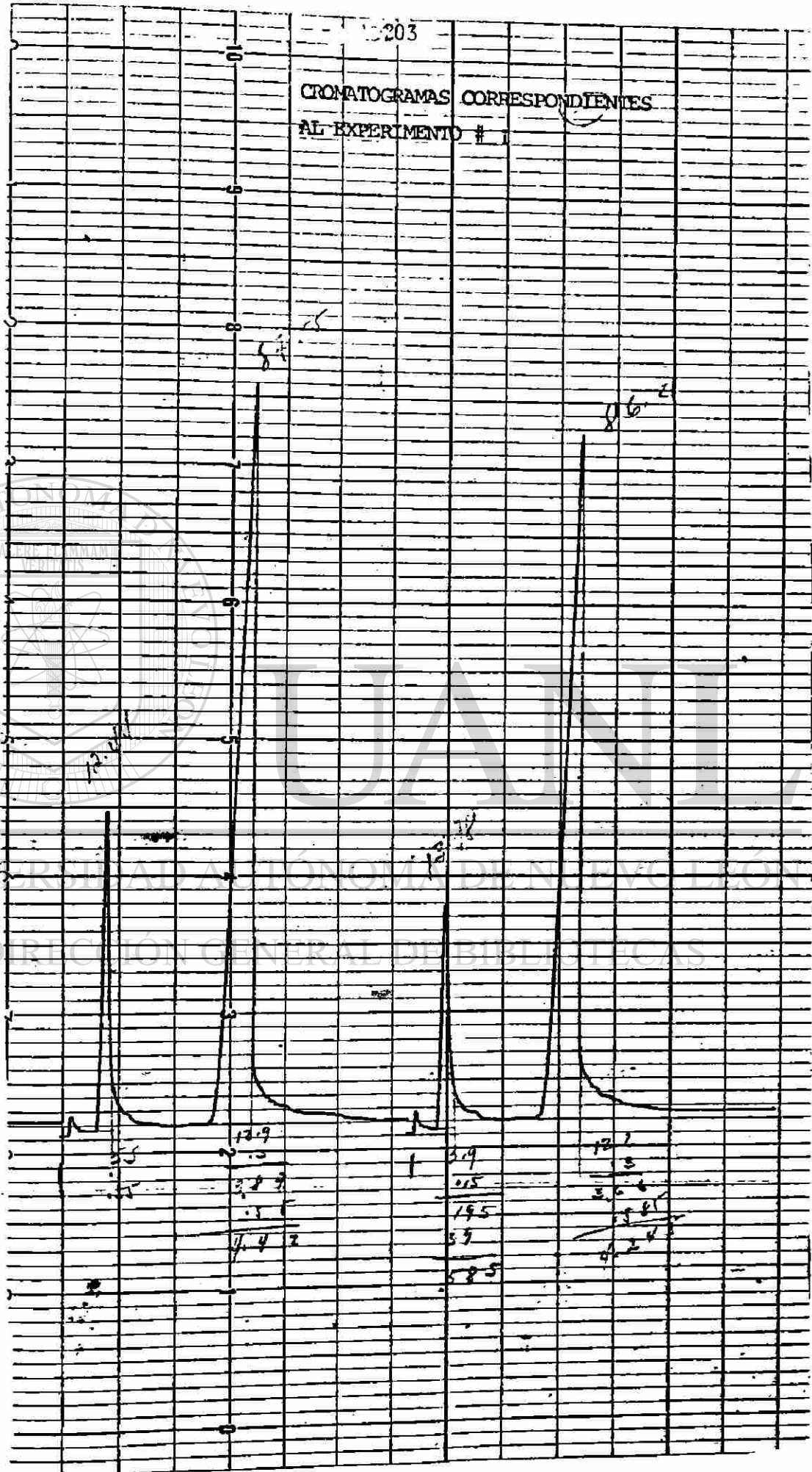
CROMATOGRAMAS CORRESPONDIENTES  
AL EXPERIMENTO # 1

17.08  
18.16  
17.26  
13.78



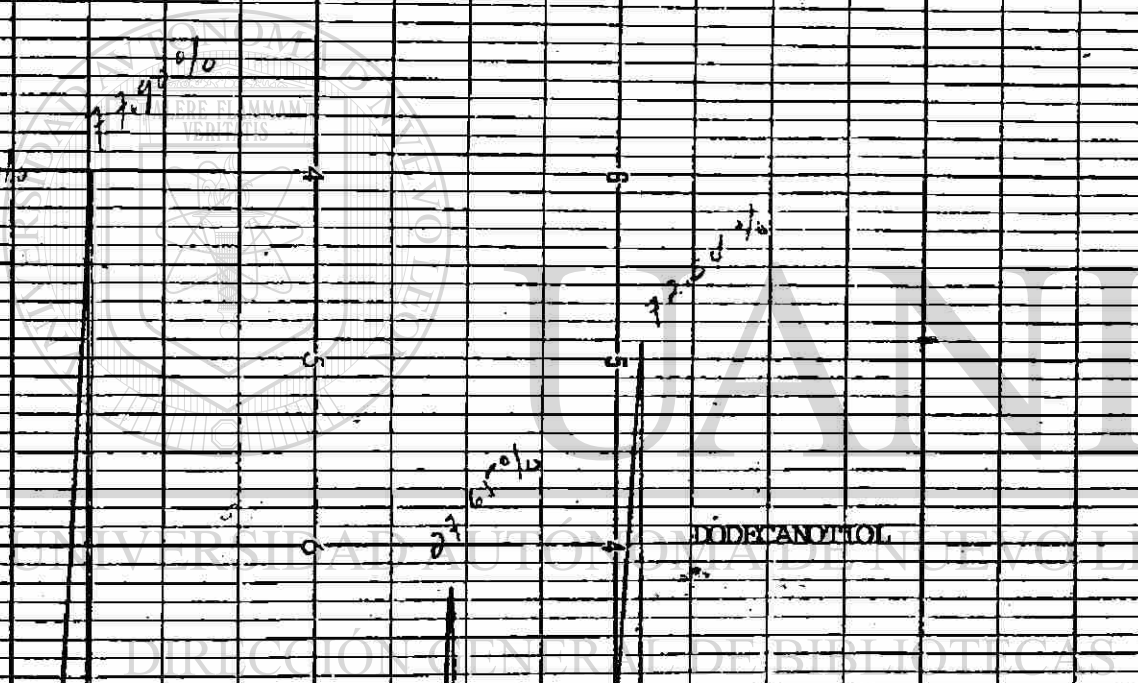
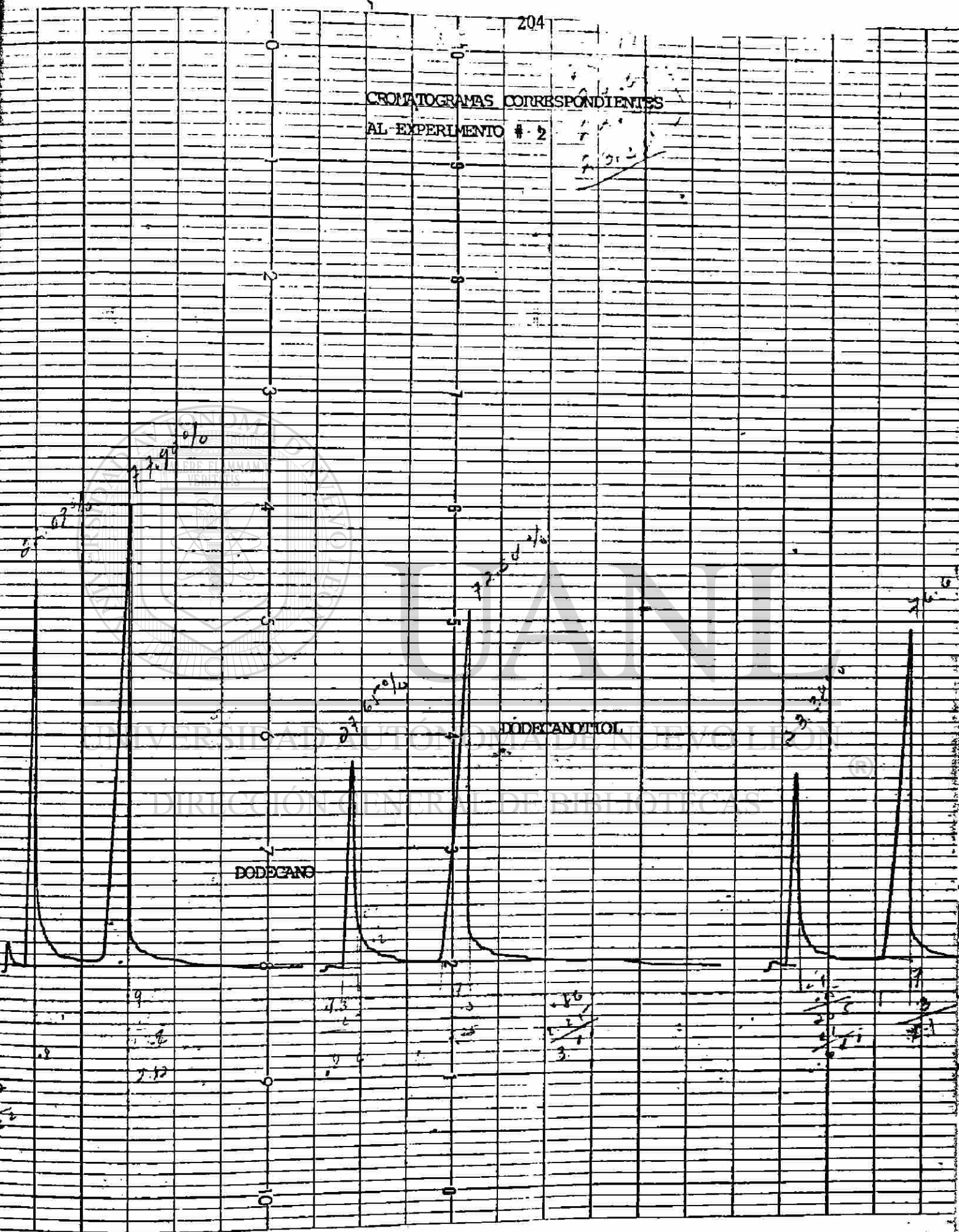
15203

CROMATOGRAMAS CORRESPONDIENTES AL EXPERIMENTO # 1



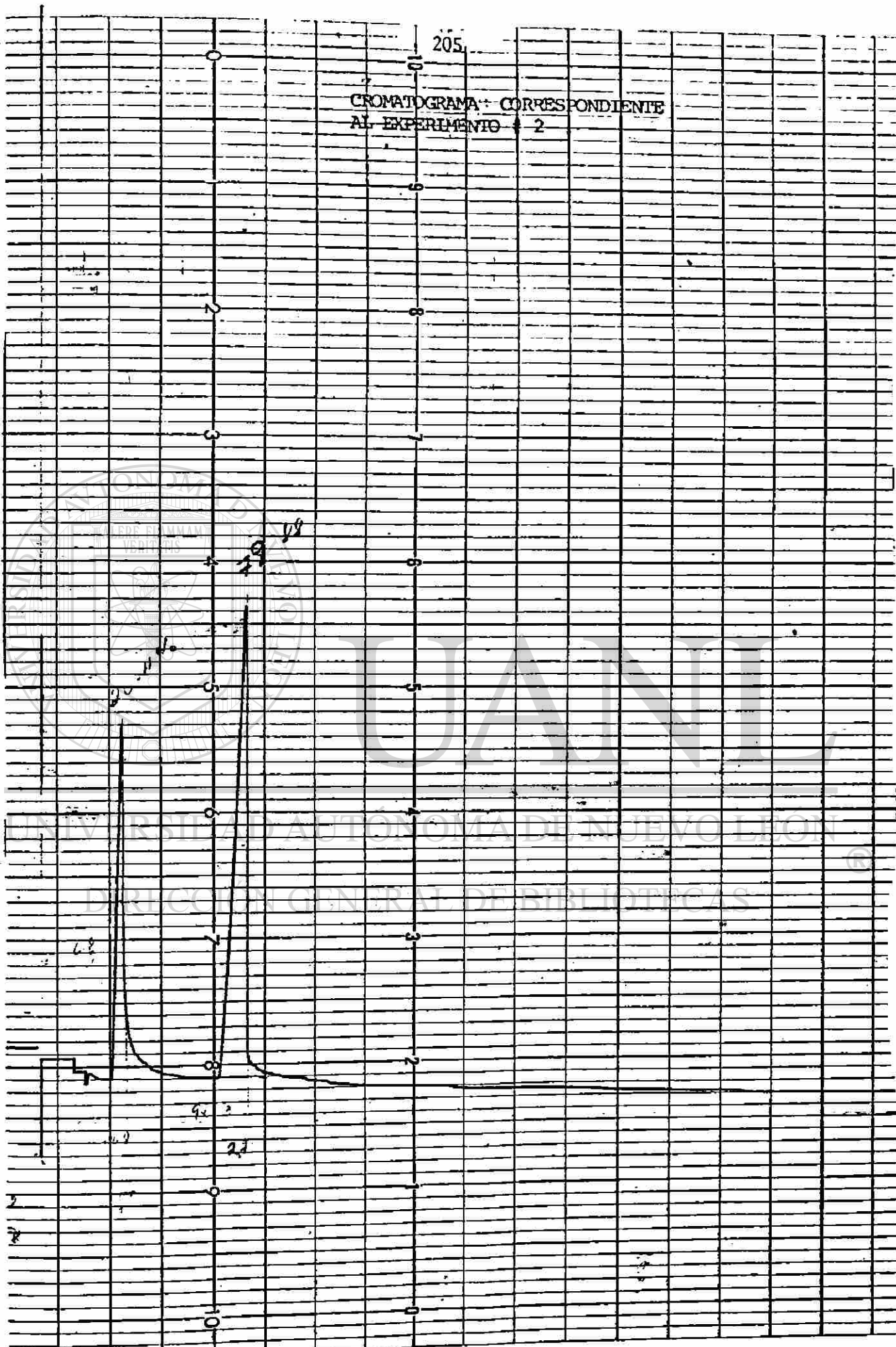
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CROMATOGRAMAS CORRESPONDIENTES  
AL EXPERIMENTO # 2





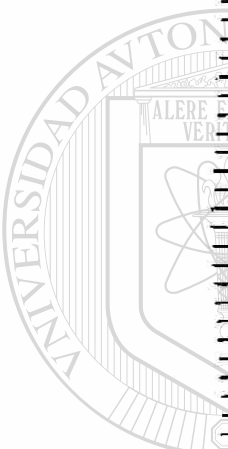
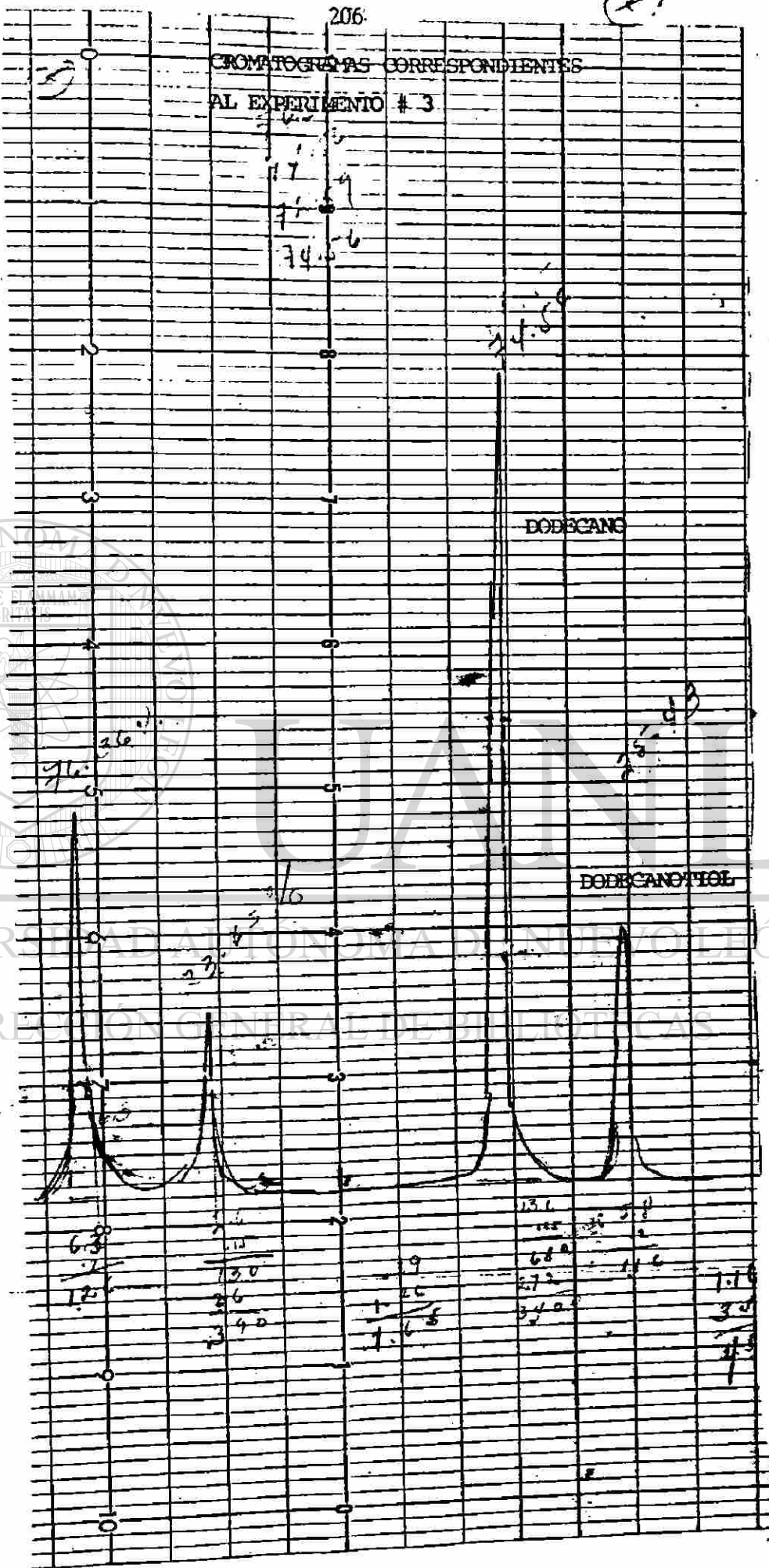
CROMATOGRAMA CORRESPONDIENTE  
AL EXPERIMENTO 2



206

CROMATOGRAFAS CORRESPONDIENTES

AL EXPERIMENTO # 3



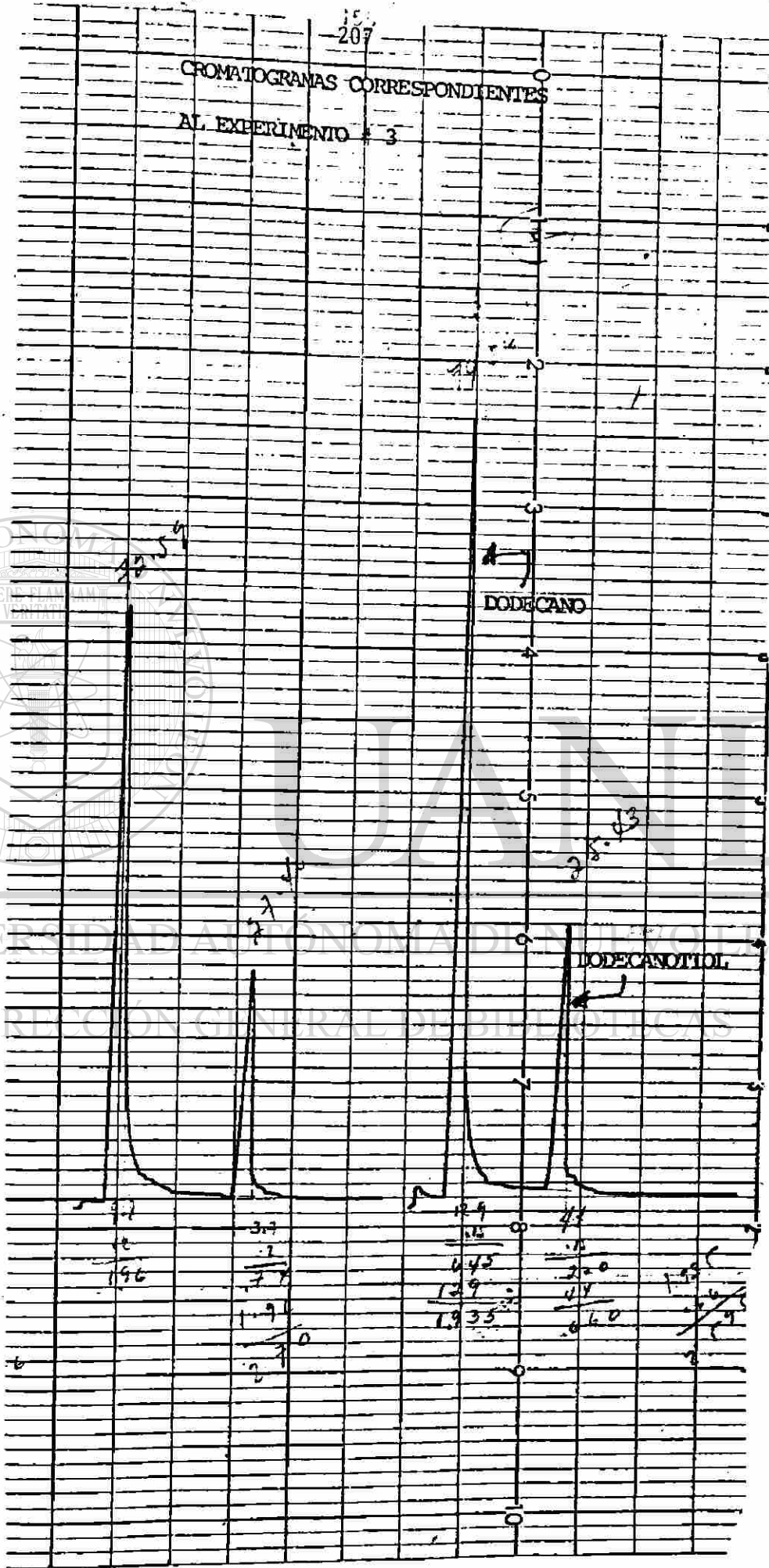
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA  
DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIONES





153  
-207

CROMATOGRAMAS CORRESPONDIENTES  
AL EXPERIMENTO # 3



28.54

DODECANO

DODECANOTIOL

3.7
1.96

3.7
1.9
2.1

1.9
1.6
4.4
1.29
1.935

4.4
2.0
4.4
0.60

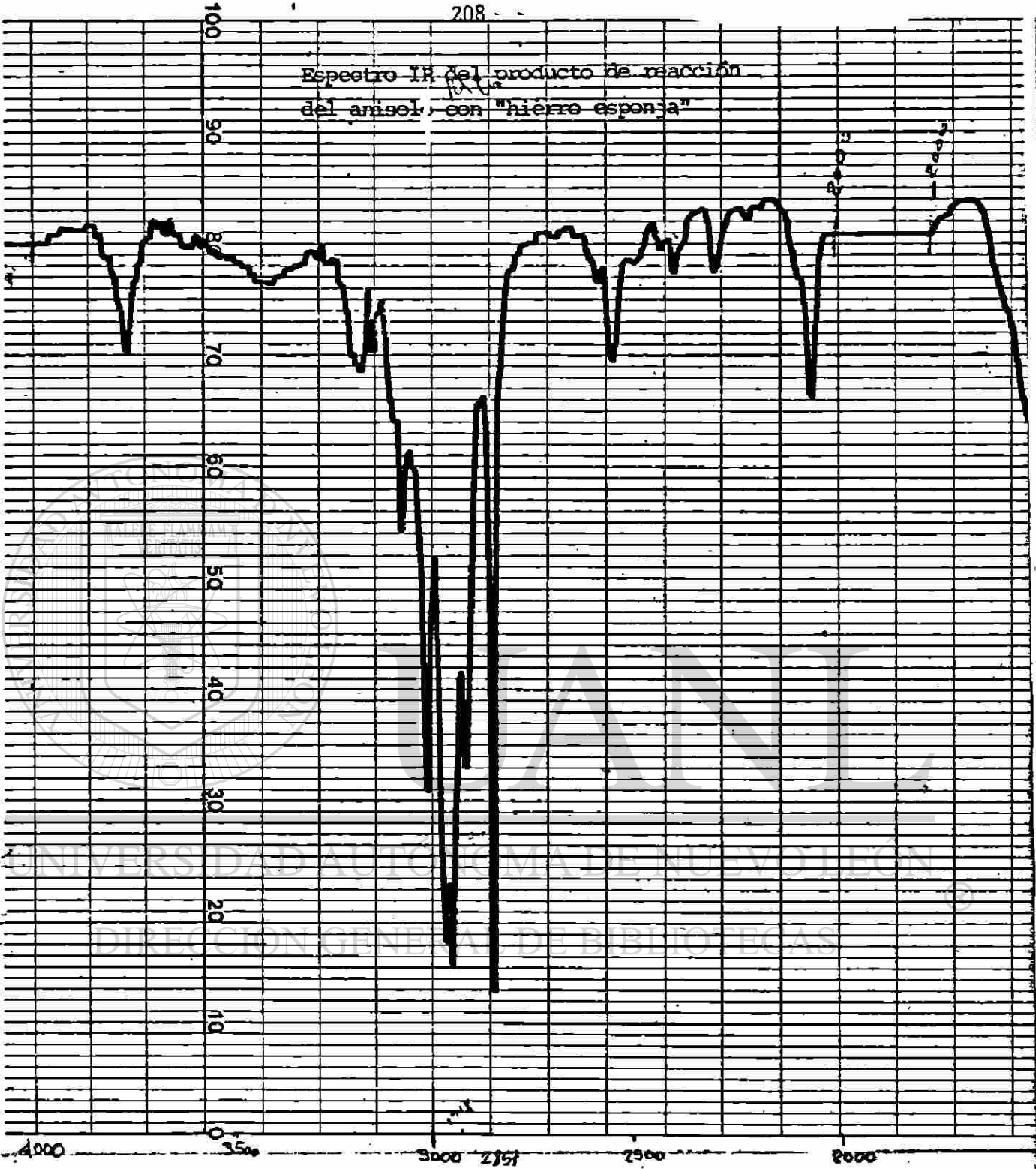
1.9
2.1
2.1



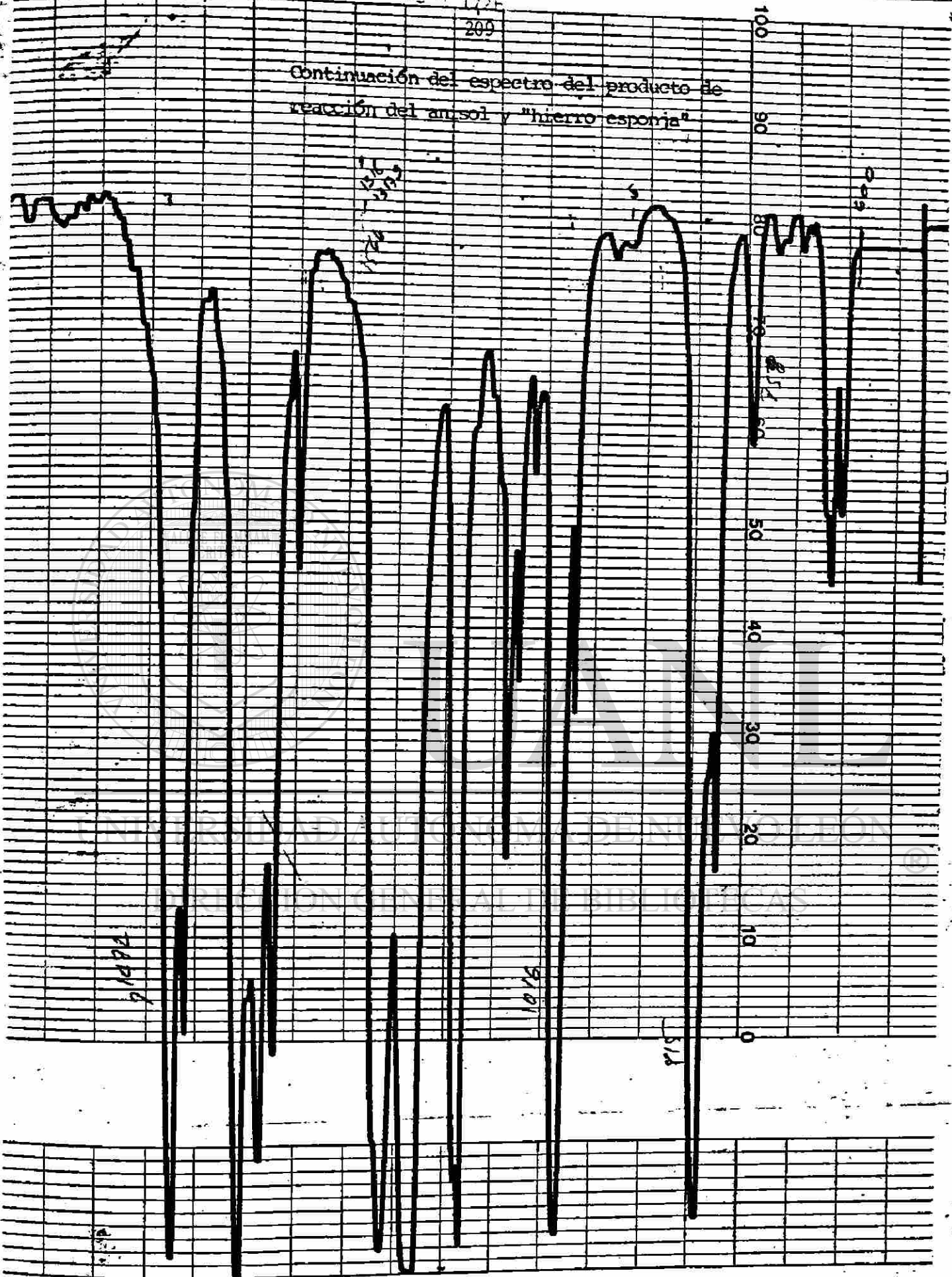
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CAMPECHE  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

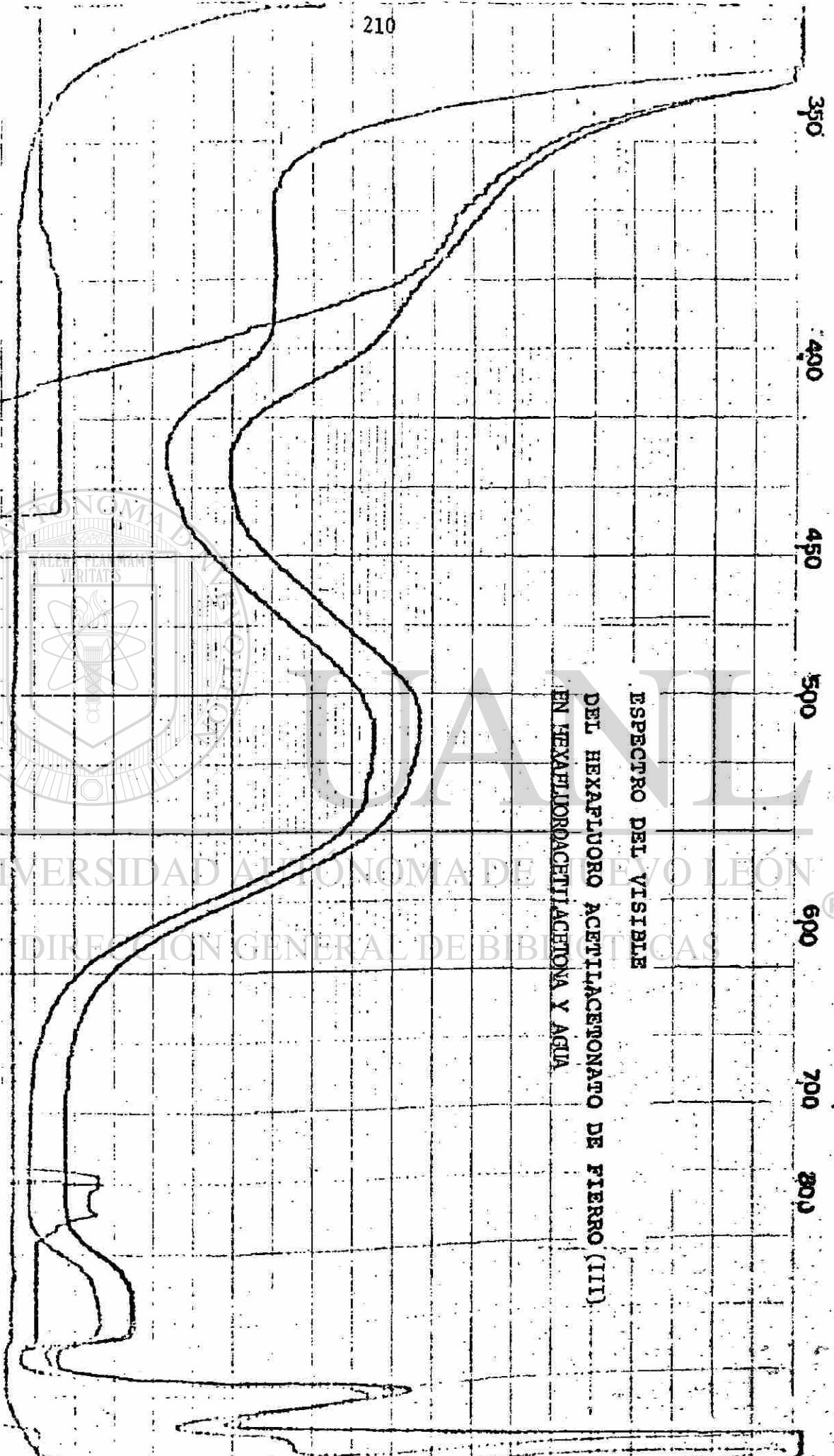


Espectro IR del producto de reacción  
del anisol con "hierro esponja"

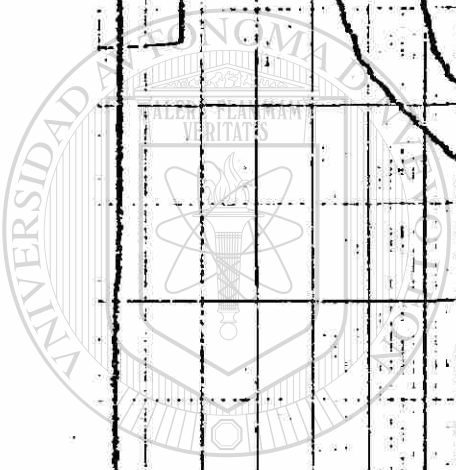


Continuación del espectro del producto de  
reacción del anisol y "hierro esponja"





ESPECTRO DEL VISIBILE  
DEL HEXAFLUORO ACETILACETONATO DE FIERRO (III)  
EN HEXAFLUOROACETILACETONA Y AGUA



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Probef Nr. Datum Name

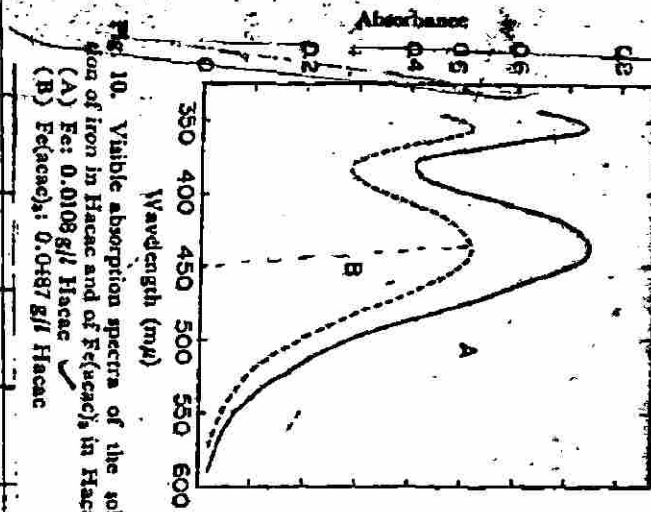
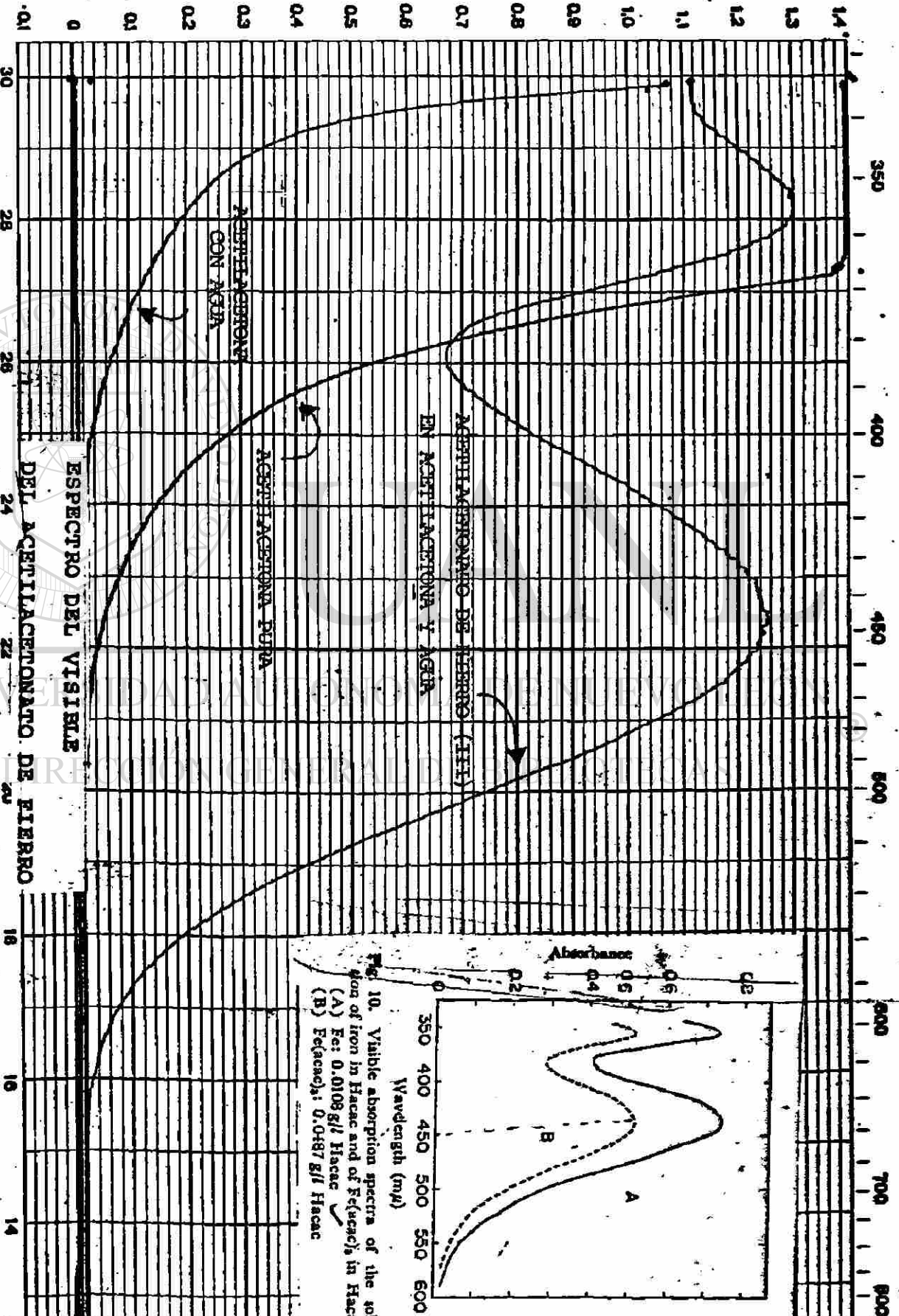
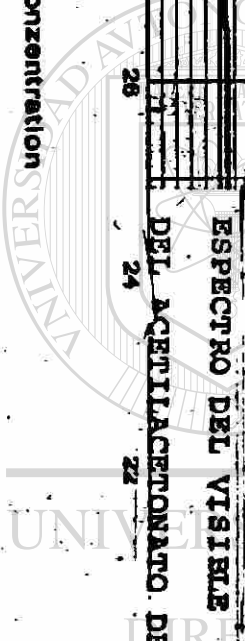


Fig. 10. Visible absorption spectra of the solution of iron in Haecac and of Fe(acac)<sub>3</sub> in Haecac  
 (A) Fe: 0.0108 g/l Haecac  
 (B) Fe(acac)<sub>3</sub>: 0.0487 g/l Haecac

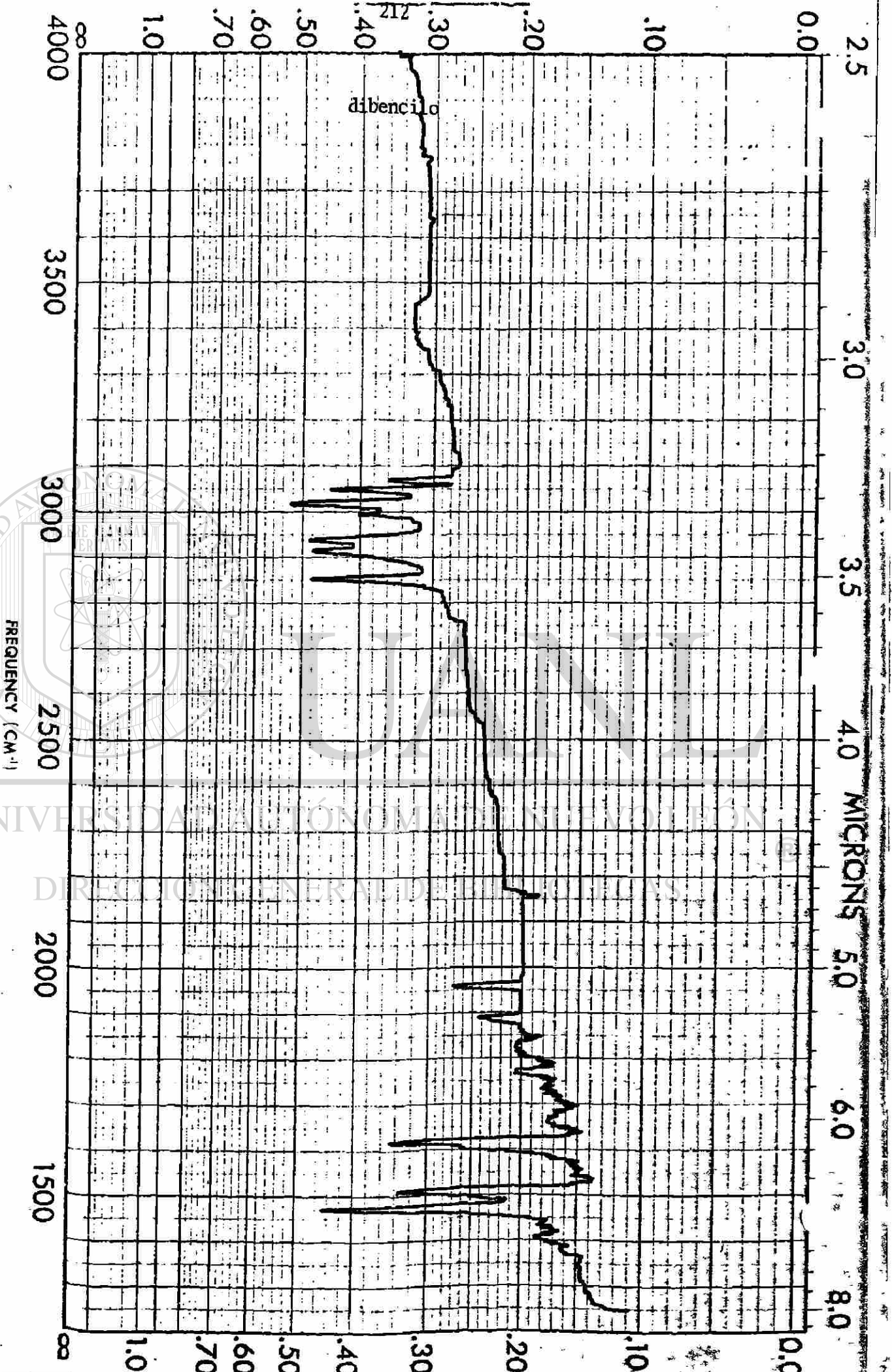
ESPECTRO DEL VISIBLE  
 DEL ACETILACETONATO DE HIERRO

Konzentration  
 Schichtdicke  
 Vergleichsprobe

Messbereich  
 Maßstab  
 Registrierzeit



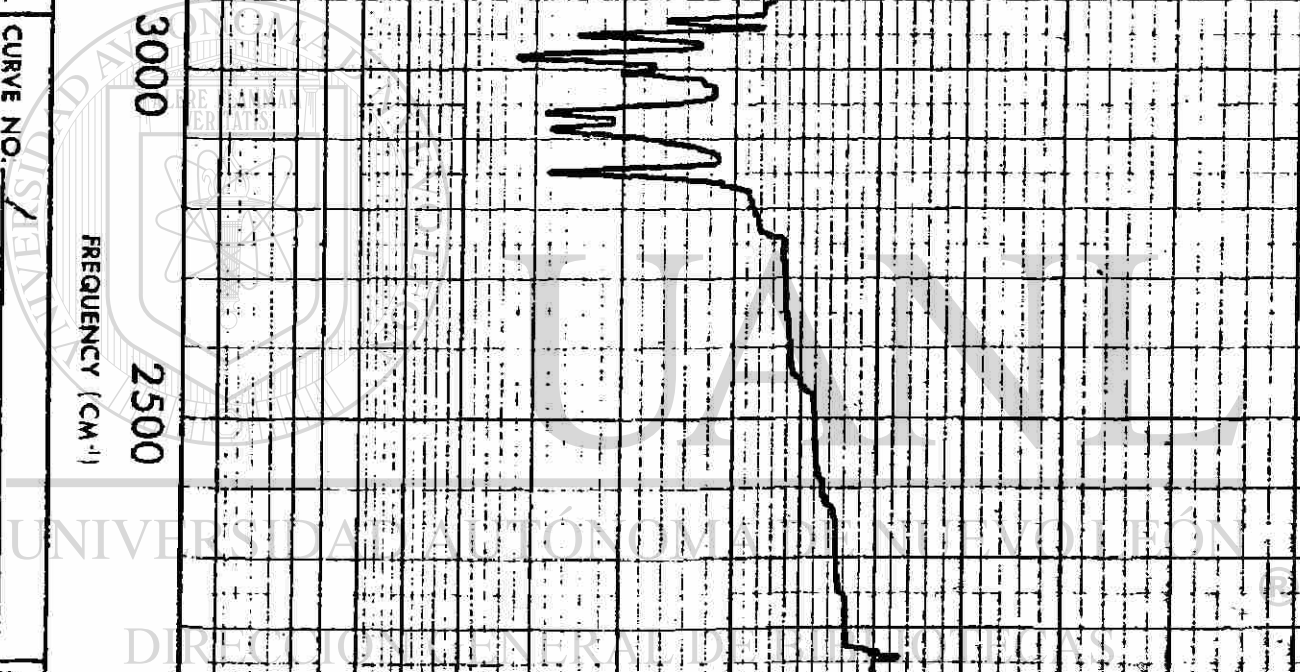
x 1000 cm



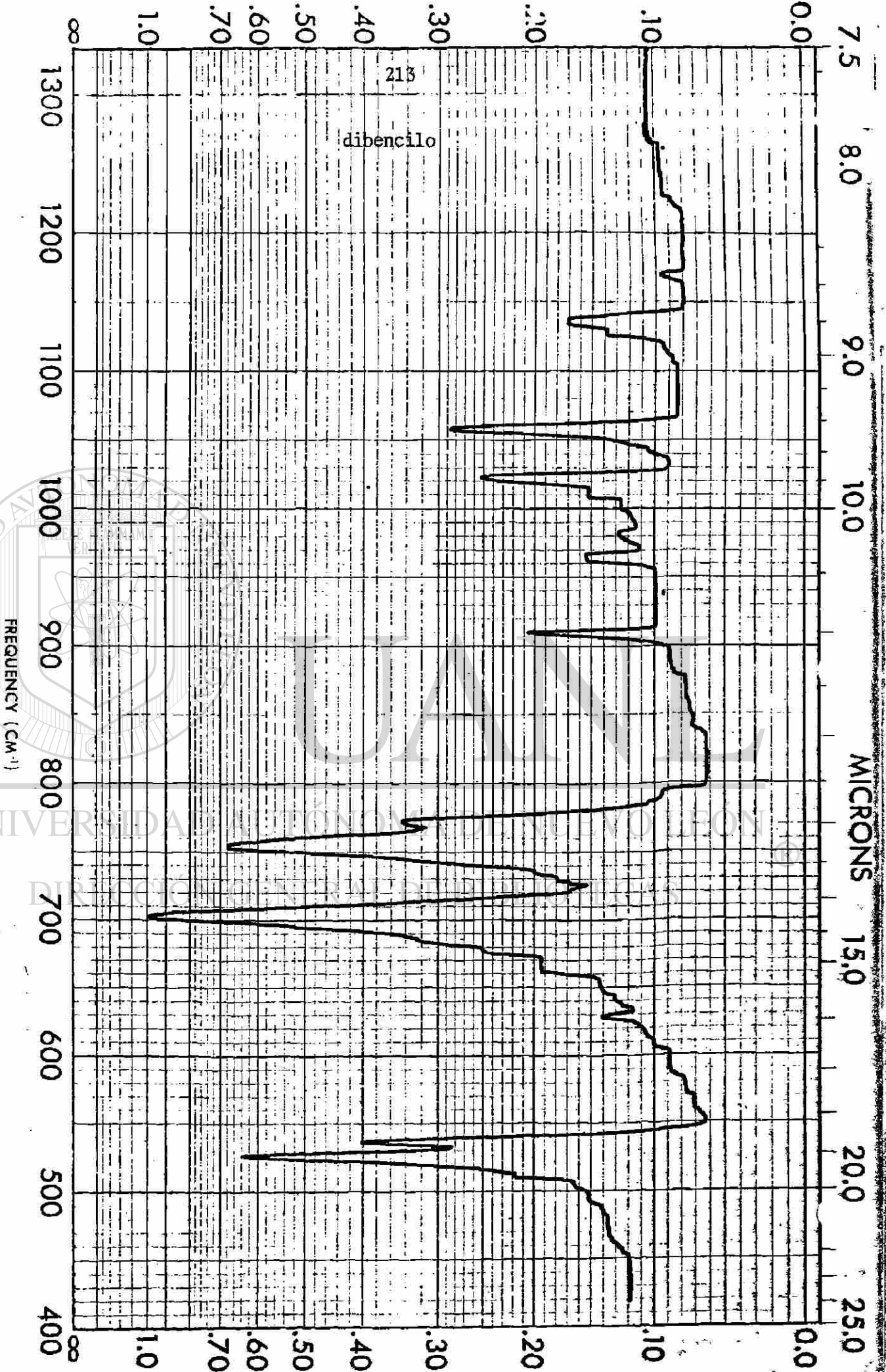
SAMPLE DIBENCILO  
 ORIGIN LOT Abena New Tevaco

CURVE NO. 1  
 CONC. \_\_\_\_\_  
 CELL PATH PRISTILLA

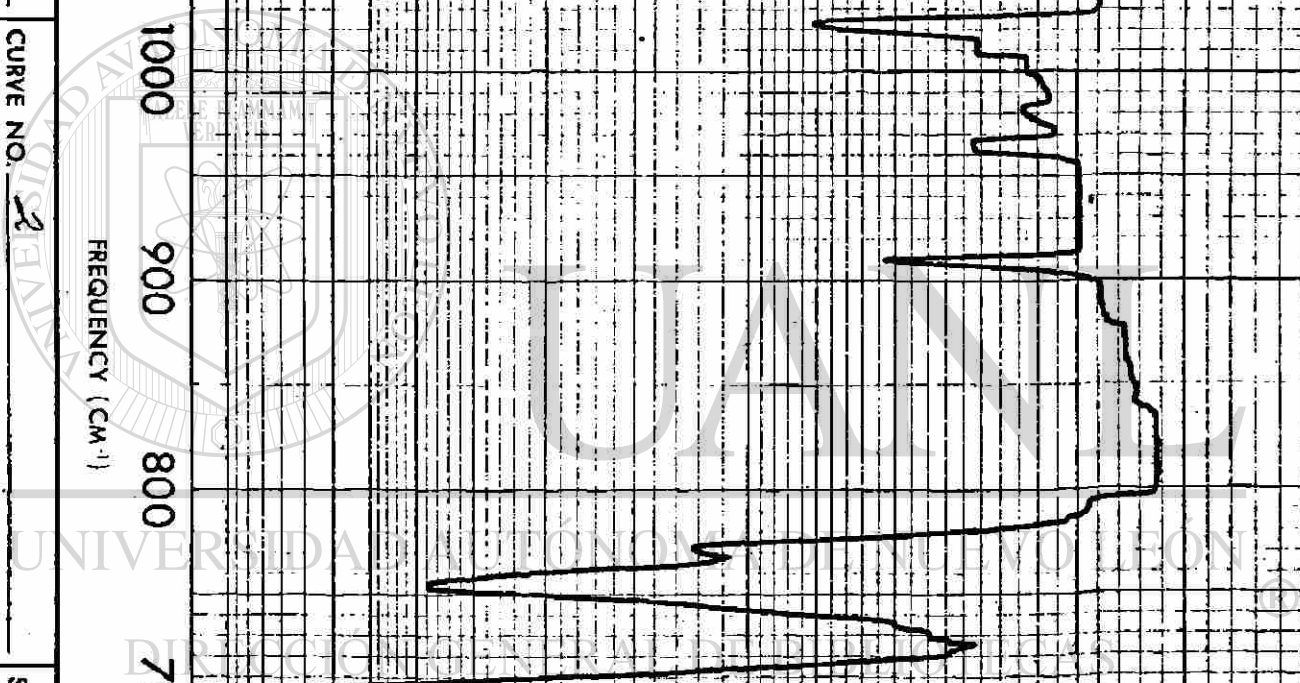
SCAN SPEED FAST  
 SLIT AJ  
 OPERATOR J.O.E.C.  
 DATE 13/11/48







SAMPLE <u>Dibencilo</u>		CURVE NO. <u>2</u>		SCAN SPEED <u>FAST</u>		OPERATOR <u>V.O.S.C.</u>	
ORIGIN <u>L.A.T. Mexico City Records</u>		CONC.		SLIT <u>N</u>		DATE <u>19/04/83</u>	
CELL PATH <u>PASTILLA</u>		REMARKS					



## DISCUSION DE RESULTADOS

---

Los resultados del análisis efectuado al "hierro esponja" confirmaron su alto contenido de hierro metálico (78-83.4%) y demostraron la estabilidad química del "hierro esponja" ante la oxidación, ya que el contenido reportado de hierro metálico en el "hierro esponja" (88.1%) es muy cercano (un poco más alto) al que nosotros determinamos. Con respecto al contenido de hierro total en el "hierro esponja". Se encontró que el reportado (88.8%) y el determinado para los dos lotes analizados (88.2% y 88.6%) coinciden casi exactamente; estos resultados demuestran una gran uniformidad en la composición química del "hierro esponja".

En cuanto a la discusión de los resultados presentados en la Tabla No. 21, para cada reacción específica en el caso de las reacciones de reducción del grupo nitro a amino, se puede ver que se obtuvieron resultados satisfactorios. Por ejemplo, en la reducción del nitrobenzono se obtuvieron rendimientos del orden de 75%. En las condiciones que usualmente se emplean en un laboratorio, esta misma reacción de reducción llevada a cabo con estaño o hierro de alta pureza, da rendimientos muy similares (60-80%), por lo tanto el resultado anterior es muy bueno.

También en el caso de la reacción de conversión de nitroalquenos a compuestos carbonílicos se obtuvieron resultados favorables, ya que se logró obtener rendimientos muy similares a los reportados.

En cuanto a las reacciones de desulfuración, en el caso de la obtención del benzotiazol se puede ver que aunque no son muy altos los porcentajes de rendimiento (34-45%) estos son comparables con los que se obtuvieron con hierro purificado. En el caso de la desulfuración del dodecanotiol se obtuvieron rendimientos muy satisfactorios (76%).

Por otra parte, dentro de las reacciones de acoplamiento, las que emplean haluros bencílicos se han estudiado extensivamente. En estos podemos ver que los resultados obtenidos son muy similares a los obtenidos cuando se utiliza hierro de alta pureza, lo cual es muy importante y confirma la aplicabilidad del "hierro esponja" en síntesis orgánica.

Al igual que en las otras reacciones, la conversión de alcoholes y ésteres en haluros de alquilo proporcionaron resultados muy semejantes a los reportados. En el caso de obtención del yoduro de etilo a partir de benzoato de etilo, se obtuvieron muy buenos resultados, a pesar de que la técnica experimental desarrollada fué únicamente basada en un resumen publicado en el "Chemical Abstracts".

Con respecto a la descarboxilación de ácidos para preparar cetonas, en todos los casos investigados se obtuvieron resultados relativamente buenos y comparables a los reportados.

Uno de los dos tipos de reacción estudiados en el que no se obtuvieron resultados muy buenos fué la reacción de lactonización, ya que se logró aislar el producto de tal reacción sólo en uno de los seis experimentos realizados. Sin embargo este resultado no es una base firme para concluir que este tipo de reacción genérica no se puede llevar a cabo con "hierro esponja" debido al hecho de que tampoco cuando se utilizó hierro de alta pureza para efectuar esta reacción se logró aislar el producto con un rendimiento comparable al de la literatura. Por lo tanto lo que se puede deducir de esto es que probablemente haya habido una falla en la técnica experimental, aunque realmente en base al número de veces que se repitió el experimento ello resulte dudoso. Otra conclusión podría ser la de que los resultados reportados en la literatura no sean fidedignos.

Otro de los casos en donde se obtuvieron resultados favorables fué la reducción del heptaldehído a heptanol. Los rendimientos obtenidos son poco más bajos que los reportados, pero muy semejantes a los obtenidos por nosotros con hierro de alta pureza.

En cuanto a la reacción de eliminación de 1,2-dibromo estireno no se logró obtener estireno, pero sí se obtuvo un buen rendimiento, mejor que el reportado, del dímero del estireno, lo cual quiere decir que durante la reacción sí se formó estireno, pero éste solo fué un intermediario en la formación del dímero; quizá esto fué debido a que no se controló muy rigurosamente la

temperatura de reacción. En la reacción de deshalogenación del tetracloruro de tolueno también se obtuvieron rendimientos muy buenos. Sólo en la reacción de obtención del trans-estilbeno se obtuvieron rendimientos relativamente bajos.

Otro de los casos en donde no se logró aislar una cantidad de producto semejante a la reportada, fué en la reacción de acoplamiento de éteres  $\alpha$ -cloralquílicos, pero las mismas conclusiones expuestas anteriormente en el caso de la lactonización se pueden establecer, ya que cuando se efectuó la reacción con hierro de alta pureza se presentaron resultados similares al caso del "hierro esponja".

En cuanto a la síntesis de tioéteres se obtuvieron resultados favorables. También se observó que la formación de quelatos es una reacción muy rápida y fácil de llevar a cabo, lo que la hace aplicable a fines analíticos principalmente y podría llegar a ser una buena herramienta de análisis para el "hierro esponja".

Es importante señalar que los resultados generalmente satisfactorios obtenidos al llevar a cabo las reacciones arriba mencionadas con "hierro esponja" pudieron haber sido mejorados, ya que en ninguno de esos casos se intentó optimizar rendimientos.

Finalmente en el único caso en que se trató de optimizar rendimientos, el acoplamiento del cloruro de bencilo, con la introducción del yoduro alcalino como catalizador, en todos los experimentos realizados se logró obtener rendimientos más altos (58.1% a 86.8% para el producto, dibencilo sin recristalizar y 68.0% a 70.4% para el dibencilo recristalizado) que los reportados (50.6% para el producto sin recristalizar y 36.5% para el producto recristalizado). Es decir, se logró aumentar casi al doble los rendimientos reportados utilizando insumos notablemente más baratos ("hierro esponja") mediante una técnica más simple que la técnica experimental reportada.

## CONCLUSIONES

No se observó ningún efecto negativo derivado de la presencia de los componentes no metálicos (ganga) del "hierro esponja".

Se logró obtener rendimientos generalmente satisfactorios al reemplazar hierro purificado por "hierro esponja" empleando las mismas técnicas y equipo que se recomiendan cuando se usa el hierro de alta pureza, a pesar de que no se intentó optimizar rendimientos.

En el caso de la reacción de acoplamiento de cloruro de bencilo, se introdujo una modificación que permitió obtener el dibencilo con un rendimiento muy superior al previamente reportado; este nuevo método presenta ventajas indudables con respecto a todos los conocidos y es casi seguramente aplicable a muchas otras reacciones de acoplamiento de derivados halogenados.

Finalmente podemos afirmar que el "hierro esponja" puede sustituir ventajosamente al hierro "purificado" en síntesis orgánicas; ello nos permite recomendar que se le utilice tanto en escala de laboratorio como industrial con el substancial ahorro derivado de su menor costo y en muchos casos con un ahorro adicional de tiempo atribuible a su menor densidad, superior dispersibilidad y mayor porosidad que otras formas de hierro.



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Juan Celada and Gunther Muller, "Recent experience in melting HyL metallized pellets", Congres International sur le Four - Electrique a Arc en Aciere, Cannes (France) 7,8 et 9 Juin -- (1971).
  - 2.- D.K. Taylor, "How to desulfurize natural gas-I" Oil and Gas Journal, 54, 125. (1956).
  - 3.- Fred Zapffe, "Practical design considerations for gas purification process". Proceedings Gas Conditioning Conference, University of Oklahoma, 1953, p. 17, y The Oil and Gas Journal, Sept. 8, (1958), p. 100.
  - 4.- Fred Zapffe, "Gas sweetening", Proceedings Gas Conditioning Conference, University of Oklahoma, 1962, p. 21, y Oil and Gas Journal, Septo., 10, (1962), p. 135.
- 
- 5.- Fred Zapffe, "Three ways to purify gas" Oil and Gas Journal, 56, 100-103 (1958). ®
- DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
- 6.- D.K. Taylor, "Iron-sponge desulfuration gains popularity", Oil and Gas Journal 54, 147 (1956).
  - 7.- D.K. Taylor "How to desulfurize natural gas-dry box method", -- The Oil and Gas Journal, Nov. 19, p. 260; Dic. 3, p. 139; (1956).
  - 8.- Fred Zapffe "Iron sponge removes mercaptans", Oil and Gas Journal, August 19, (1963).
  - 9.- Raúl Quintero, G.E. Mc. Combs, "Storage and transport of HyL -- sponge iron", uso comer. hierro esponja Trab. Congr., Instituto



- Latinoamericano de fierro y acero, Santiago de Chile, 93-7 (1977).
- 10.- Ioffe, Tartakovskii y Norikow, Russ. Chem. Rev., 35, 19-32 (1966).
- 11.- A. Bechamp, Ann. Chim. (Paris) 3 42, 180 (1954).
- 12.- Rylander, "Catalytic hydrogenation over Platinum Metals", Academic Press, Inc., New York, p. 168-202. (1967).
- 13.- Porter, Organic Reactions, 20, 455-481 (1973).
- 14.- Furst, Berlo y Hooton, Chem. Rev. 65, 51-68 (1965), pp. 52-60.
- 15.- Jerry March, Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanism and Structure, segunda edición, Mc.Graw Hill Kogakusha, 1968, p. 1125.
- 16.- B.A. Fox y T.L. Tiirelfall, "5-bromo, 2,3-diaminepyridine" Organic Syntheses, volume 44, 34-38 (1964).
- 17.- Herbert H. Hodgson y John S. Whitehourst, "Preparation of 1,5- and 1,8-naphtylene diamine and related compounds". Journal of Chemical Society, 202 (1945).
- 18.- Arthur I. Vogel, Textbook of Practical Organic Chemistry, 3er. Ed. John Wiley & Sons; 1956 p. 564-565.
- 19.- B.W. Speekman y J.P. Whibaut "On the bromination of phenol in the gas phase at temperatures between 200° and 500°", Recueil des Travaux Chimiques 61, 385-6 (1942).
- 20.- C. Moureau, Organic Syntheses Collective Volume I, 166, (1973).

- 21.- Robert C. Weast (editor), Handbook of Chemistry and Physics 57 edición, CRC Press, 1976-1977.
- 22.- S.A. Mahood y P.V.L. Schaffner, "2,4-toluenediamine" Organic Syntheses, Collective Volume II, p. 160, (1944).
- 23.- E. Wertheim, "Orthanilic Acid", Organic Syntheses Collective Volume II, p. 471-3.
- 24.- Murray Senkus, "Iron reduction of some aliphatic nitro compounds", Ind. Eng. Chem. 40, 506 (1948).
- 25.- H.B. Hass, A.G. Susie y R.L. Heider, "Nitroalkene derivatives" J. Org. Chem. 15, 8-14 (1950).
- 26.- R.V. Heinzelman, "o-Metoxiphenylacetone", Organic Syntheses - Collective Volume IV, 573-576, (1963).
- 27.- Aldrich, Catalog/Handbook of Fine Chemicals, (1982-83) Catálogo 20, Aldrich Chemical Company In., 940 West St. Paul Ave., Milwaukee, Wisconsin.
- 28.- Fred W. Hoover y Henry B. Hass, "Synthesis of Paredrine and related compounds", Journal of Organic Chemistry 12, 501-505 (1947).
- 29.- Kalechits, "The transformation of carbonyl compounds under conditions of destructive hydrogenation", Izbest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk, S.S.S.R. 5, 115-17 (1961).
- 30.- P. Puderer-Luetić y I. Brihta, "The activity of some group Ib and VIII metals for hydrogenations of oxy-compounds", Croatica Chemica Acta, 31, 75-82 (1959).
- 31.- C.T.H. Stoddart y C. Kemball, "The catalytic hydrogenation of acetone on evaporated metallic films", Journal of Colloid

Science, 11, 532-42 (1956).

- 32.- Koki Sakai, Masayoshi Ishige, K. Watanabe y K. Hata, "A novel reduction in the presence of precipitated metals. II. The behavior of precipitated metals and water in catalytic reduction", Bulletin of Chemical Society of Japan, 43, 1172-1177 (1970).
- 33.- H.T. Clarke y E.E. Dreger, "n-Heptyl alcohol" Organic Syntheses, Collective Volume I, p. 305, (1944).
- 34.- Yoshiro Ogata, Teiji Tsuruta y Ryohei Oda, "The dechlorination of some organic compounds with iron powder as dechlorinating agent", Bulletin of Institute of Physical Chemistry 21, 616-20 (1942).
- 35.- Yoshiro Ogata, Hiroshi Nakamura, "A note on the dechlorination condensation of benzal chloride and benzotrichloride by iron and water". Journal of Organic Chemistry, 21, 1170-1 (1956).
- 36.- N.G.PH. Buu-Hoi y N.G. Hoán; "The reaction of  $\alpha$ -halogenated arylalkanes with metal powders in hydroxylated media", Journal of Organic Chemistry, 14, 1023-1035 (1949).
- 37.- K. Sisida, H. Nozaki y H. Kuyama, "Synthesis of new homologs of hexestrol" Journal of Organic Chemistry, 14, 1124-1129, -- (1949).
- 38.- Gordon and Chang, Journal of Organic Chemistry, 38, 3062 -- (1973); Mathai, Schung y Miller, Journal of Organic Chemistry 35, 1733 (1970); King y Pews, Canadian Journal of Chemistry, 42, 1294 (1964).
- 39.- Jerry March, Advanced Organic Chemistry, reactions, mechanisms, and structure 2a. edición, Mc Graw Hill Kugakusha, Ltd. 1977, p. 771.

- 40.- K. Sisida y H. Nozaki Journal of American Chemical Society, 70, 778 (1948).
- 41.- Kazuhiro Teramura y Ryohei Oda, "Chloroalkyl ethers of various alcohols. II. Condensation of Chloroalkyl ethers by copper powder to dialkyl glycol ethers", Journal of The Chemical Society of Japan, Industrial Chemistry Section, 54, 605-7 (1951).
- 42.- Jerry March, Advanced Organic Chemistry, reactions, mechanisms and structure, 2a. edición, Mc Graw Hill Kogakusha, LTD., 1977, p. 448.
- 43.- R. Davis y H.P.S. Schultz, "Studies of thermal decarboxylation of iron carboxylates. I. Preparation of symmetrical aliphatic ketones". Journal of Organic Chemistry, 27, 854-857 (1962).
- 44.- T. Easterfield y C. Taylor, J. Chem. Soc. 99, 2298 (1911).
- 45.- Pettit y Van Tamelen, Organic Reactions, 12, 356-529 (1962).
- 46.- Hoffmann, Ess, Simmons y Hanzel, Journal of American Chemical Society, 78, 6414 (1956).
- 47.- Truce, Tate y Burdge, Journal of American Chemical Society, 82 2872 (1960).
- 48.- A.A. Balandin, A.I. Kukina, y E.A. Malakhova "Catalytic decomposition of dibutyl sulfide on  $\alpha$ -Fe" Zhur. Fiz. Khim., 34, -- 2030-40 (1960) CA13819 (1961).
- 49.- W. Funasaka y R. Fukushima, "Removal of organic sulfur compounds from gas mixtures for synthesis. XII. Removal of  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  y  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$  of hydrogen, natural gas and cracking gas". J. Soc. Chem. Ind. Japan, 50, 125-6 (1947). CA, 9136 g, Vol. 44 (1950).

- 50.- Toshimasa Ishiko y Takaaki Tamaura, "Desulfurization of crude of heavy oil with pyrophoric iron", U.S. 3, 284, 345 (Cl. 208-244), Nov. 8, 1966, Appl. June 26, 1964,; 3 p. CA6612741 -- (1967).
- 51.- Lyle A. Hamilton y W.W. Woods, "Reaction of iron with organic sulfur compounds", Industrial and Engineering Chemistry, 42, (3), 513-19 (1950).
- 52.- A.S. Nakrasov y V.N. Karisheva, "Thermocatalytic refining", Trudy Inst. Nafti, Akad. Nauk, S.S.S.R. 6, 89-99 (1955) CA, 116539, 50, (1956).
- 53.- James W.A. Buckley, "Organic sulfur compounds", Brit. 719, 159, Nov. 24, (1954). CA, 4974, 49 (1955).
- 54.- Keith Williams, "Desulfurization of hidrocarbons", Brit., 598, 557 Feb. 26, 1948. CA. 5656B, 42 (1948).
- 55.- P.X. Spillane, "Treating sulfur-containing materials", Australian, 130, 738, Jan. 20, 1949 CA, 46561, 44 (1950).
- 56.- A.T. Blomquist y Lincoln I. Diugid, "Benzothiazoles II. Nuclear chlorination in the Hevz process", Journal of Organic Chemistry, 12, 718-725 (1947).
- 57.- A. Loffler, et al, Helvetica Chimica Acta, 53, 403-17 (1970).
- 58.- M.T. Dangyan, Journal of General Chemistry of the U.S.S.R., 8, 17, (1938).
- 59.- M.T. Dangyan, "The reaction of iodine (with organic compounds) I. Reaction with methanol", Journal of General Chemistry of the U.S.S.R., 10, 1668-9 (1940).
- 60.- M.T. Dangyan, "Reaction of halogens and iron with alcohols, esters, and acetal", Bulletin of Armenian Branch Academy of ---

Sciences of U.S.S.R. 1941, No. 314 (819), 87-95. CA3393 (7), Vol. 36 (1946).

61.- M.T. Dangyan, "Reaction of bromine and iron with alcohols", - Bulletin of Armenian Branch Academy of Sciences of U.S.S.R., 1941, No. 7 (12), 81-4.

62.- M.T. Dangyan, "The reaction of halogens and iron with alcohols and ethers: IV. The reaction of iron and bromine with ethyl alcohol". Journal of General Chemistry of the U.S.S.R., 11, 108 (1941).

63.- Jerry March, Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanism and Structure, Segunda edición, Mc Graw Hill Kogakusha, 1968, p. 393-394.

64.- T. Fujisawa, N. Ohtsuka, T. Kobori y G. Tsuchihashi "A facile synthesis of aryl sulfides by iron - catalyzed aromatic sulfuration", Tetrahedron Letters, 43, 4533-4536, (1968).

65.- T. Fujisawa, Takeo Kobori y G. Tsuchihashi, "ortho effect of nitro group on iron catalyzed aromatic sulfuration with substituted benzenethiosulfenyl chlorides", Tetrahedron Letters, 49, 4291-4294, (1969).

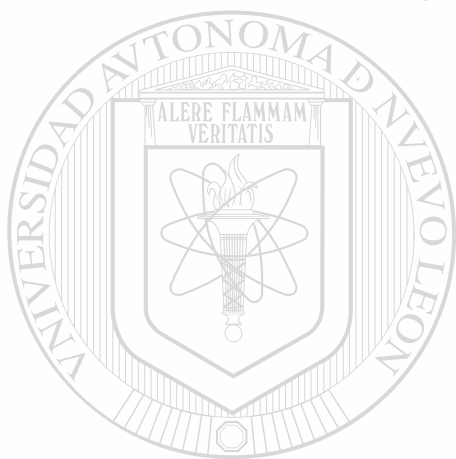
66.- Sidney Barnartt, Robert G. Charles y Lawrence W. Littau, "Reactions of liquid acetylacetone with metal surfaces", J. Phys. Chem. 62, 763-6 (1958).

67.- Robert G. Charles y Sidney Barnartt, "Reaction of acetylacetone with metallic iron in the presence of oxygen", J. Phys. Chem. 62, 315-316 (1958).

68.- Kimitaka Sato y Ohiko Kammori, "Studies of the direct dissolution of metal in a  $\beta$ -diketone reagent", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 42, 2778-2790 (1969).



- 69.- Charles J. Pourchert, The Aldrich Library of Infrared Spectra, segunda edición, Aldrich Chemical Company, Inc. 1975.
- 70.- R. Meyer y W. Treibs, Chemische Berichte, 87, 349-56 (1954)
- 71.- Raymond E. Kirk y Donald F. Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, Tomo 14, Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana, p. 874-6, 1961.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

