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 metalico.

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 mercúrico, 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:

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 -mercúrico 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_2 , J. T. Baker).

Calculos y Resultados.

1

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 K₂Cr₂O₇ 0.0447N

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:

% hierro metálico = mL de
$$K_2Cr_2O_7x$$
 $\frac{\text{% Fe del estandar}}{\text{mL de }K_2Cr_2O_7 \text{ consu}}$ midos por el estandar % hierro metálico = mL de $K_2Cr_2O_7x$ $\frac{95.4\%}{93.3 \text{ mL}}$

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

Muestra	mL de $K_2 Cr_2 O_7$	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 \pm 0.7. Por lo tanto el porcentaje de hierro meta lico en el "hierro esponja" es de $78.0 \pm 0.7\%$.

1.2.- Determinación del hierro total.

La determinación del fierro total en el "hierro esponja" es tá 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 ba --rio). Las reacciones que se efectúan durante la determición son las siguientes:

- 1.- Disolución con ácido clorhídrico.

 Fe₂O₃ + 6HCl ———> 2FeCl₃+ 3H₂O

 FeO + 2HCl ———> FeCl₂ + H₂O

 Fe + 2HCl ———> FeCl₂ + H₂
- 2.- Reducción con cloruro de estaño (II). 2FeCl₃ + SnCl₂ -----> 2FeCl₂ + SnCl₄
- 4.- Titulación con dicromato de potasio. $6FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 6FeCl_3 + KCl+2CrCl_3+7H_2O$

Procedimiento Experimiental.

- 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 des tilada y dejar enfriar.
- 5.- Añadir en seguida 10 mL de solución de HgCl₂ 10%, 10 mL de solución H₂SO₄ 15% (1:1), 1 mL de indicador difenil-amino sulfonato de bario, agitar un poco para homo genizar 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 H_2).

Calculos y Resultados.

Muestra de hierro 95.4% de pureza mL de K₂Cr₂O₇ 0.0447N consumidos

1 191.9 2 190.2 Promedio: 191.1

% hierro total = mL de $K_2Cr_2O_7$ x % hierro del estandar mL de $K_2Cr_2O_7$ consumidos

por el estandar.

% Fe total = mL de $K_2Cr_2O_7$ x 95.4 % 191.1 mL $K_2Cr_2O_7$

Se analizaron 3 muestras de un lote de "hierro esponja"; -- los resultados fueron los siguientes:

Muestra	$mL de K_2 Cr_2 O_7 0.0447N$	consumidos	% Fe total
1	177.5	•	88.6
2	175.9		87.8
3	176.5		88.1

En base a los resultados anteriores el contenido promedio - de fierro total en el lote de "hierro esponja" analizado es de 88.2%. La desviación estandar calculada fue de \pm 0.4. - Por lo tanto el porcentaje promedio de hierro total en el - "hierro esponja", tomado en cuenta la desviación estandar - es de 88.2 ± 0.4 .

1.3.- Segunda Serie de Análisis.

Determinación de hierro metálico.

Estos mismos métodos analíticos se aplicaron a otro lote di ferente al anterior (un año y medio después de recibidos ambos); se tomaron 5 muestras para determinarles sus contenidos de fierro metálico.

Los resultados fueron los siguientes:

Muestra	Volumen consumido de $K_2Cr_2O_7$ 0.04471 (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 (mL)	đe	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.0447N
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 fierro total.

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

Muestra	Volumen consumido de K ₂ Cr ₂ O 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 si -- guiendo 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

westra del Std de Fe Volumen consumido de K₂Cr₂O₇
0.0447N (mL)
2

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.

CAPITULO II

REDUCCION DE COMPUESTOS NITRO A AMINAS

2.1. Generalidades.

Los compuestos nitro, aromáticos y alifáticos, pueden ser reducidos a aminas 10, aunque la reacción se ha aplicado -- más a menudo a compuestos nitro aromáticos, por su mayor -- disponibilidad. Muchos agentes reductores han sido utiliza dos, entre ellos (1) zinc, estaño y hierro (y algunas veces otros metales) y ácido 11, (2) hidrogenación catalítica 12, (3) sulfuros, tales como bisulfuro de sodio (NaHS) o sulfuro de amonio 13, (4) tricloruro de aluminio-trihidruro de aluminio e (5) hidracina y un catalizador 14. El hidruro de litio y aluminio (LiAlH4) reduce compuestos nitro alifáticos a aminas, pero con derivados nitro aromáticos los productos son compuestos azo 15.

Lo que se intentó en esta investigación fué incluír 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 sin tetizar previamente el compuesto a partir de la 2-amino piridina. El rendimiento reportado 16 para esta reducción es 69-76%, también se reportó un punto de fusión de 163°C para el producto.

Reacción.

$$\begin{array}{c|c}
Br & NO_2 \\
\hline
NO_2 & Fe esponja \\
\hline
H_2O
\end{array}$$
Br NH_2

$$NH_2$$

2- amino, 5- bromo,

2,3- diamino,

3- nitropiridina

5- bromopiridina

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 acido clorhidrico 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 obscuro 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 contenía el "hierro esponja".

Observaciones.

La reducción del 2-amino, 3-nitro, 5-bromo piridina se llevó a cabo cuatro veces, 3 de estas utilizando "hierro esponja" y una utilizando hierro purificado (J.T. Baker, 95% pureza).

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 obscuro; 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 producto después de la recristalización quedó de color amarillo y pesó 5.4 g el punto de fusión fue de 166-168°C. En el tercer experimento con "hierro esponja" se obtuvieron inicialmente 2.43 g solamente, se concentró el licor madre de la recristalización y se obtuvieron 1.2 g más de cristales; en total fueron 3.6 g. Se les determinó el punto defusión y fué de 178-179°C. Se recristalización y se obtuvieron 1.78 g, con punto de fusión de 182-184°C.

Por último, cuando se utilizó el hierro purificado se obtuvieron 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°.

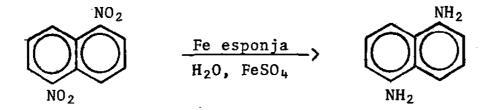
Se envió una muestra del producto recristalizado a los Laboratorios Galbraith para la determinación de % C y % H, los resultados fueron los siguientes: %C - 32.38 y %H - 2.98. El %C teórico para la 2, 3-diamino, 5-bromo piridina es --- 32.08 y el % de H teórico es 3.2.

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 6 es de 69-76%.

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

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

Reacción.



1,5-dinitro naftaleno

1,5-diamino naftaleno

Procedimiento Experimental.

A un matraz acoplado a un agitador mecánico, a un condensador y a un termómetro, 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 agitación. Posteriormente, la mezcla se filtra y el residuo es disuelto en etanol caliente, a la disolución se le agrega carbón activado y se filtra en caliente. El filtrado se deja enfriar y los cristales que aparecen en el se recrista lizan de nuevo en etanol, el producto se pesa y se le determina su punto de fusión. Este mismo procedimiento se repitio 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, manteniendose 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 en frió cristalizando el producto, que se sepraró posteriormen te 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 recristalizaron; los cristales presentaban forma de agujas.

Resultados Obtenidos.

Se muestran en la Tabla No. 2.

TABLA NO. 2

Resultados de la reducción del 1,5-dinitronaftaleno.

Experi mento	Cantidad de produc to: g (moles)	Punto de Pusión (°C)	% de Rendimiento
1	2.82 (0.018)	190-193	19.4
·2 ·	* (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)	1,89-190	20.6
6	5.8 (0.037)	188-190	40.3
7	4.8 (0.030)	185-189	33.1

Cantidad obtenida de la la. cristalización.

Los resultados del análisis elemental para el producto recristalizado 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 reportado⁶⁹.

El rendimiento reportado en la literatura¹⁷ para esta reacción es de 48.3% y se reporta un punto de fusión para el -producto de 190°C.

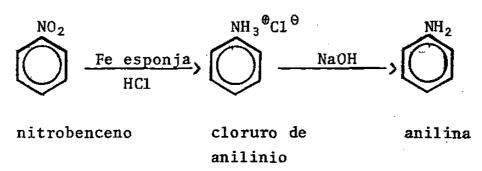
2.4.- Preparación de la Anilina.

La reducción del nitrobenceno 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 intene mayor aplicación industrial debido al bajo costo del hierro, comparado con otros agentes reductores, como esta no o zinc, ya que proporciona rendimientos muy altos: Vogel 18 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.

Reacciones.



Procedimiento Experimental.

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

rro 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 has ta 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 ca tidades de nitrobenceno, 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 dosó 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
9,0					
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 anilina⁶⁹.

2.5.- Preparación de la m'bromo anilina 19.

La m'bromo anilina fue preparada a partir del m'bromo ni-trobenceno, utilizando "hierro esponja" en medio acido.

Reacciones.

$$\underbrace{\begin{array}{c}
NO_{2} \\
Br \\
HC1
\end{array}}
\xrightarrow{NH_{3}^{\theta}C1^{\theta}}
\xrightarrow{NaOH}
\xrightarrow{NH_{2}}
\xrightarrow{Br}$$

m-bromo nitrobenceno cloruro de m-bromoanilinio

m-bromoanilina

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 nitrobenceno, 50 g (0.7 at. g de "hierro esponja" (relación molar: Fe esp/m'bromo nitro benceno =2.8) y 2.50 mL de al-cohol etílico al 96%, la mezcla se agita y se satura con-cloruro de hirógeno seco²⁰. 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. Desqués 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 saturócon 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 19 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 hidrógeno.

En el primer experimento, de la destilación a vacío se obtuvieron 20 mL de producto (m-bromoanilina) que destila entre 120-145°C/13 mm de Hg (Lit²¹ p. eb=251⁷⁶⁰, 130¹²).

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-ra¹⁹ 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 refrigenrante 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 acido se efectuó en 30 minutos, los primeros diez minutos se agregó una gota cada 10 segundos, luego se aumento 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 des-monto el aparato y a la mezcla caliente se le agrego 33 mL de una solución preparada de hidróxido de potasio en etanol; sin dejar enfriarse la mezcla, se procedió a filtar 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 H₂SO₄ 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 to--lueno 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 aumen
tó la temperatura y la solución adquirió una tonalidad café
-rojiza. Después de enfriar esta solución se filtró obterniéndose 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 reportado²² 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 reportado²² es de 89%.

2.7- Reducción del acido p-nitro bencen sulfónico.

La técnica experimental que se empleó para efectuar esta - reacción está reportada²³ para el caso de la reducción del

cloruro de o-nitro bencensulfonilo a fin de preparar ácido ortanílico. En este caso se aplicó dicha técnica para preparar ácido sulfanílico. 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.

$$\begin{array}{c|c}
NO_2 & NO_2 \\
\hline
NA_2 CO_3 \\
\hline
CH_3 COOH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
NO_2 \\
\hline
Fe esponja
\end{array}$$

$$SO_3 H$$

$$\begin{array}{c|c}
SO_3 H
\end{array}$$

cloruro de pnitro bencenulfonilo (I) ac. p-nitrobencen ac. sulfanflico sulfónico

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 añadiendosele 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 obscuro formándose espuma.

Después de agitar 6 h, la mezcla de reacción de 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 estílico. 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 fué constante sino que se interrumpió algunas veces durante el calentamiento.

Resultados Obtenidos.

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

El rendimiento reportado²³ para la reacción de obtención -- del ácido ortanilico 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 or gánica 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.

NO 2
$$CH_2 - CH - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{\text{Fe esponja}} CH_2 - CH - CH_2 CH_3 \xrightarrow{\text{Ca (OH)}_2} NH_2 - CH - CH_2 CH_3 \xrightarrow{\text{CH}_2} OH CH_2 CH_3$$

2-nitro 1-butanol

Bisulfato del 2-amino-1-butanol 2-amino-1butano1

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 su fúrico, la mezcla de reacción adquirió una coloración ne -gra, 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 mez
cla, 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 fué destilada, primero a 40°C/53
mm de Hg, luego se redujo la presión y toda el agua fué removida entre 35-40°C /14 mm de Hg. Finalmente se destiló v
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 destilló entre 74 % 819C/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 reportado²⁴ 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.

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 hidrodisis. El producto de la reducción puede ser una hidroxilamina α,β-insaturada, que entonces intervendría en un equilibrio tautomerico 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 condirciones ácidas del medio rápidamente se hidroliza, "in situ" para formar una cetona o aldehido, según sea la estructura del nitroalqueno.

$$C = C \xrightarrow{\text{Reducción}} C = C \xrightarrow{\text{NO}_2} C - C \xrightarrow{\text{NO}_2} DH \xrightarrow{\text{NO}_1} DH$$
nitroalqueno hidroxilamina oxima

α,β insaturada

compuesto carbonílico

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 benzaldehido y nitroetano, utilizando butilamina como catalizador. Esta reacción es una condensación aldólica tipo Knoevenagel.

Reacciones.

CHO
$$CH_3CH_2NO_2$$
 $CH_3CH_2NO_2$ CH_3CH_2OH CH_3CH_2OH

Benzaldehido

1 Fenil - 2-- nitropropeno

2-
$$CH = C - CH_3$$

$$NO_2 \qquad Fe = Sponja$$

$$H_2O, HCl, FeCl_3$$

$$CH_2 - C - CH_3$$

Fenil aceto

Procedimiento Experimental.

A un matraz de 1 L acoplado a un condensador, se le agrega 102 mL (106.2, 1 mol) de benzaldehido, 71.9 mL (1 mol) de nitroetano, 5 mL (3.7 g, 0.05 moles) de butilamina y 100 mL (81 g) de alcohol etflico absoluto. El contenido del ma traz se calienta durante 8 horas y después la mezcla es enfriada y agitada. El precipitado formado se separa por fil tración y se recristaliza en alcohol etflico 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 median te el embudo de separación se agregan 15 mL (0.19 moles) - de ácido clorhádrico 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 com pletamente incolora. El residuo de la evaporación del éter etílico, se destiló desde 213°C hasta 216°C a presión atmos férica. En el segundo experimento, el producto destiló en tre 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%. (in tervalo de ebullición 214-128°C).

El rendimiento máximo reportado en la literatura²⁵ 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 sin tetizar el nitroalqueno a partir de o-anisaldehido, nitroetano y butilamina; es decir, también se utilizó una condensación aldólica tipo Knoevenagel.

Reacciones.

$$\begin{array}{c} \text{OCH}_{3} \\ \text{CHO} \\ \text{CHO} \\ \text{CH}_{3}\text{CH}_{2} - \text{NO}_{2} \end{array} \xrightarrow{\text{C4H}_{9}\text{NH}_{2}} \rightarrow \begin{array}{c} \text{OCH}_{3} \\ \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_{3} \\ \text{NO}_{2} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{anisaldehido} \\ \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_{3} \\ \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_{3} \end{array} \xrightarrow{\text{Fe esponja}} \rightarrow \begin{array}{c} \text{OCH}_{3} \\ \text{CH}_{2} - \text{C} - \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} - \text{C} - \text{CH}_{3} \end{array}$$

o-metoxifenil acetona

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-anisaldehido, 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 mezclade 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 e 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 d sodio (sirve para remover cualquier material aldehidi co presente; puesto que la cetona es muy inerte al bisulfito de sodio, el rendimiento no disminuye por esta 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 des tila 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 disolviendose parcialmente. Los primeros 2 L de destilado se extrajeron con 900 mL de tolueno; en este paso la separación de las fases se tar dó 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 reporta²⁷ un punto de ebullición de 127-130°/10 mm y un índice de refracción de ---1.5250. El rendimiento reportado²⁶ es de 65 - 73%.

3.4.- Preparación de la p-metoxifenilacetona.

En la literatura²⁸ 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 es ta sustancia posee actividad fisiológica.

La paredrina, 1-(p-hidroxîfenil)-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 tibo Knoevenagel.

Reacciones.

(p-metoxi) fenilacetona

Procedimiento Experimental.

1-(p'metoxi)fenil-2-nitropropeno

- 1) En un matraz, una mezcla de p-metoxibenzaldehido (27.2 g, 0.2 moles), nitroetano (15 g, 0.2 moles), alcohol ab soluto (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 duran te 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 etflico, se evaporó el éter y el residuo fué destilado a presión reducida.

Observaciones.

Después de las 6 horas de reflujo, la mezcla que tenía 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 reportado²⁸ es de 59% para la p-metoxifeni<u>l</u> acetona (p.eb. 117-122°/16 mm).

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 (LiAlH₄) 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 carbonilicos^{29,30,31}.

A nivel industrial sigue utilizandose el metodo de reducción por hidrogenación catalítica debido al costo relativa mente alto de los hidruros metalicos complejos.

Dentro de los objetivos del presente trabajo, que se mencio naron 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 bi-bliografía 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.

Uno de estos trabajos es el que trata la reducción del hep taldehído a heptanol y precisamente fué la reacción que se realizó en la presente investigación utilizando "hierro es ponja".

El otro trabajo realizado por Sakai, Ishige y otros 32; trata de la reducción de la ciclohexanona, en agua-dioxano, - utilizando varios metales, entre estos el hierro. Estos in vestigadores reportan que el hierro, de entre todos los metales estudiados, fué el que proporcionó los resultados más pobres. Esto es, ellos encontraron que el hierro no convertía a la ciclohexanona a ciclohexanol, por lo que en esta investigación no se estudió esta reacción de reducción.

4.2.- Reducción del Heptaldehido a Heptanol.

La reacción de reducción que se efectuó con "hierro esponja" fué la siguiente:

CH₃(CH₂)₅CHO Fe esponja CH₃(CH₂)₆OH+CH₃-C-O-(CH₂)₆CH₃
heptanal n-heptanol acetato de n-heptilo
y la reacción de saponificación del éster heptilico es la
siguiente:

Procedimiento Experimental.

A un matraz de 3 bocas acoplado con un agitador mecánico y con un condensador a reflujo se le agregaron 150 g (2.1 at. g) de"hierro esponja", 250 mL (262.3 g, 4.4 moles) de ácido acético glacial, 250 mL de agua y 44.1 mL (37.5 g, 0.33 moles) de heptaldehido, el cual previamente fué destilado recogiendose la fracción que destilaba entre 154°-156°C. La mezcla se calentó a baño vapor agitándose durante 7 ho-

Después de este período la solución aún caliente se separó en porciones y fué destilada por arrastre con vapor recogiéndose 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 derante 4 horas. Después el aceite se se para 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 acuo sa y esta mezcla se calentó a reflujo con hidróxido de sodio agitándose con agitador mecánico. Cuando se agrego 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 an teriores.

Resultados Obtenidos.

Se muestran en la Tabla No. 4

TABLA NO.

Resultados de la reducción del heptaldehido

Experimento.	Cantidad heptaldehido g (moles)	Cantidad heptanol g (moles)	Temperaturas de destilación °C	Fe util <u>i</u> 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 en cuentra en el apéndice (pag. 175-176) junto con el reporta do 69 .

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

...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 ha luros 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 obencílicos.

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 11a mada 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 éter anhidro, para llevar a cabo a esta reacción de acoplamiento.

Aunque todos los métodos mencionados anteriormente han probado su valor en varias síntesis, todos requiren el uso de solventes y condiciones anhidras, con todos los inconvenien tes inherentes en estas técnicas. Otro problema, sobre todo cuando se usan metales muy electropositivos, es que los haluros de alquilo pierden facilmente una molécula de halo genuro de hidrógeno; esto es, los productos obtenidos serí an los de eliminación y no los de acoplamiento.

Ogata, Turuta y Oda³⁴ encontraron que los cloruros de bencilo y benzalo podían reaccionar en medio acuoso con hierro para dar dibencilo y estilbeno respectivamente. En esta in vestigación 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 (a,a, a-tricloro tolueno) mediante la reacción de acoplamiento con "hierro esponja" en agua.

El tetracloruro de tolano es un producto intermedio en la preparación del α , α - dicloro estilbeno (1.2-dicloro-1.2 di feniletano) 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.

La reacción de eliminación consiste, para este caso, en la salida de dos átomos de cloro vecinales del compuesto sinte tizado inicialmente, el tetracloruro de tolano, para dar lu gar a la formación de un doble enlace.

Hay que hacer notar el papel que desempeña el agua en esta reacción y que no es solamente mantener la fluidez de la --mezcla de reacción, sino que también evita que ocurra la --reacción de Friedel y Crafts ya que como tenemos un haluro del tipo bencílico en presencia de hierro, éste podría servir para catalizar la reacción de alquilación de Friedel y Crafts entre dos moléculas de benzotricloruro.

Reacción.

$$\begin{array}{c|c}
 & & & \\
\hline
 & & & \\
\hline
 & & & \\
\hline
 & & & \\
\hline
 & & & \\
\hline
 & & & \\
\hline
 & & & \\
\hline
 & & & \\
\hline
 & &$$

benzotricloruro

tetracloruro de tolano

Procedimiento Experimental.

A un matraz de tres bocas se le agregó 50 mL de agua y 12.6 g (0.18 at. g) de "hierro esponja", el matraz se acopló a un agitador mecánico y a un condensador. La mezcla de agua y "hierro esponja" se calentó, mediante chaqueta de calenta miento, hasta ebullición. Luego a esta mezcla se le fue a-

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 éreter de petróleo, luego con hidróxido de amonio acuoso y finalmente con agua. Se pesó el producto crudo y se recrista lizó 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 agitarición 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 experi-mentos 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 agita-ción 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 hiero 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.

Resultados Obtenidos.

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 mues -- tran en la Tabla No. 5.

TABLA NO. 5

Resultados del Acoplamiento del Benzotricloruro.

Experimen 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 literatura³⁵ se reporta un 25% de rendimiento del producto sin recristalizar y un 20% de rendimiento para el producto, tetracloruro de tolano, recristalizado. Para este producto reportan un punto de fusión de 160-162°C.

El espectro IR del producto obtenido en uno de los experimentos 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: %G - 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.

$$\begin{array}{c|c}
2 & & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
&$$

Cloruro de benzalo

1,2-dicloro-1,2-difeniletano

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 filtar la mezcla de reacción, la fase acuosa tenfa una coloración verde y la fase bencenica, 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 recristalización se obtuvieron cristales blancos.

Resultados Obtenidos.

En el primer experimento se obtuvieron 4.7 g (0.02 moles) del producto sin recristalizar. El producto recristalizó 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 recristalizó una segunda vez el reproducto, 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 recristalización, con punto de fusión 191-193°C, pesó 2.0 g (0.008 moles) lo que corresponde a un rendimiento de 5%.

En la literatura³⁵ se reporta un peso de 3.8 g para el producto resultante de la recristalización, 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.

$$CH = CH - CH_{3}$$

$$CH - CH_{2} - CH_{3}$$

$$OCH_{3}$$

$$Ane tol$$

$$CI - CH_{2} - CH_{3}$$

$$OCH_{3}$$

$$Ane tol$$

$$CI - (p-metoxifenil)-1-cloropropano$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{3}$$

$$CH_{2} - CH_{3} - CH_{2} - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{3} - CH_{2} - CH_{3}$$

$$CH_{4} - CH_{2} - CH_{3} - CH$$

2:--

CH=CH-CH₃

Br
OCH₃

HBr
$$>2$$
CH₃-CH₂-CH
 \rightarrow
1-(p-metoxifenil)-1-bromopropano

1. Generando inicialmente el aducto del anetol-HC1.

Procedimiento Experimental.

El siguiente procedimiento es el que se llevó a cabo -- cuando el anetol se trató con cloruro de hidrógeno para formar α -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 seco20. 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. terminada la adición del a-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° 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

α-cloropropilanisol 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.

El espectro de IR del producto se encuentra en el apéndice (pag. 181). En la literatura³⁶ se reporta un rendimiento - de 31% para el 3,4-bis-p-metoxifamilla harano, 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 ane tol 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 resultan te se lavó con agua helada; la fase orgánica fué transferida a un embudo de separación, al cual se le agregó hielo molido para evitar la descomposición del compuesto halogenado. Este embudo se co nectó 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 propilanisol en tolueno fué 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 espa 🚉 cio de tres horas. Después la mezcla de reacción se dejó enfriar, se filtró y el producto fué ex-traído con éter etílico; la fase etérea fué secada con sulfato de sodio anhidro. Luego se evaporó el éter y el residuo fué destilado a presión reducida.
- (2.2) Se mezclaron 100 g (0.67 moles) de anetol con 60 mL de éter de petróleo, hasta disolver completa--mente. 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 11quido 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 (0.0 14 moles), este peso corresponde a un rendimiento de 10%, en base a la cantidad inicial de anetol.

En la literatura³⁷ 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 en tre 180-200°C/6 mm; esta fracción no dá ningún producto cristalino cuando se intentó cristalizar en me tanol-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 literatura³⁷ que el compuesto con punto de fusión 144°C, corresponde al meso-3,4-di-p-anisilhexano y que la fracción que destiló en tre 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 pe só 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).

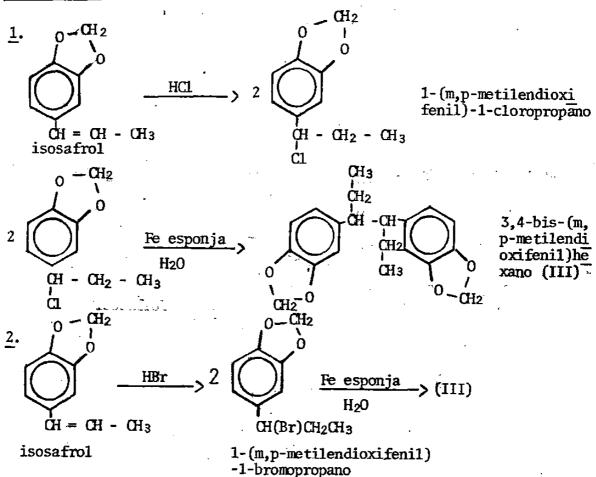
5.5.- Preparación del 3,4-Bis (m,p-metilendioxifenil) hexano.

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

te último compuesto se trató con bromuro de hidrógeno 6 con cloruro de hidrógeno y cada uno de los derivados halogena-dos 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 procedi--mientos 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) en-friada 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 previamen te) y 20 g (0.28 at. g) de "hierro esponja". La mez cla saturada con bromuro de hidrógeno se agregó al matraz, con agitación mecánica y calentando. nada 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 re ducida.
- (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 alcan zó la temperatura de -5°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 forma-ción 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°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° - 250°/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 iso safrol y éter de petróleo, ésta adquirió un color -- amarillo. La temperatura de la mezcla se mantuvo -- abajo de 0°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 resul--tante 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

Experimento.	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 nm	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 literatura³⁷ 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-metilendioxifenil) 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-HC1.

Procedimiento Experimental.

El procedimiento experimental que se llevó a cabo es semejante al descrito anteriormente (página 77). Las condiciones 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 Aduc to del Isosafrol-HC1 con "hierro esponja"

Experimen to.	Cantidad de Isosafrol g (moles)	Solvente	Volumen de Solvente (mL)	Volumen de H ₂ 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

Observaciones.

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

Por otra parte, el residuo líquido de la evaporación del benceno se destiló a presión reducida, destilando 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 11-quido 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.

El producto destiló entre 233-245°C/7 mm Hg, obte--niéndose un líquido extremadamente viscoso color ama
rillo.

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-HC1

Experimento.	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 ³⁶ 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 cristaliza ción 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.

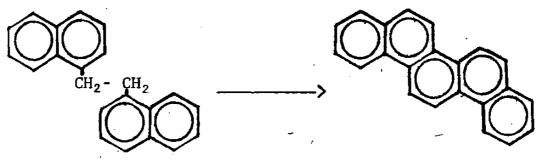
La composición centesimal determinada para el producto obtenido es C - 74.24, H = 6.57 y 0 - 19.19, la correspondiente a III es C - 73.6, H - 6.7 y 19.7% O.

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

5.6. - Preparación del 1,2-di-α,α-naftiletano.

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

Esta síntesis es importante ya que el 1,2-di-a,a-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 triter penos y con el problema cancerogenético.



1,2-di-α,α-naftiletano

Piceno

Reacción.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C1} \\ \\ 2 & \begin{array}{c} \text{Fe esponja} \\ \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-}\text{CH}_2 \\ \\ \\ \text{CH}_2\text{-}\text{CH}_2 \\ \\ \\ \text{CH}_2\text{-}$$

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 α -(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 agîtó durante 2 horas. Luego à 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 fil-tró para separar el sólido que precipitó.

Observaciones.

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 de jó 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 mo -les), con un intervalo de fusión de 155°-158°C. El punto -de fusión reportado para el 1,2-di-α,α'-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 reportado³⁶ 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 a-cloroetil --benceno, mediante la reacción de acoplamiento con "hierro -esponja" y agua.

Reacción.

benceno

Procedimiento Experimental.

1) Mediante un embudo de separación se añadieron 30 g (0.21 moles) de α-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 dura rante 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 recristalizó en etanol.

2) La única diferencia en este experimento, con respecto = al anterior es que se utilizaron 21.7 g (0.16 moles) de α-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 α-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 recristalización del producto con etanol, înîcial mente no se formaron cristales pero después de aproxima damente un mes, se observó la formación de cristales -- grandes en forma de aguja; ya se había evaporado el eta nol, 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 del benceno ya que éste solidificó. Se recristalizó el producto en etanol, en esta ocasión si 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 α-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 literatura⁴⁰ 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.

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 aluminio³⁹. 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_2) al do-ble 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 pre parados por otros métodos, pueden ser preparados 39 utilizan do compuestos del tipo

6.2. - Preparación del Estireno.

El estireno se preparó a partir de la reacción de deshaloge nación 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 sintesis. Por supuesto, el objetivo al efectuar esta reacción de deshalogenación, no es precisamente llevar a cabo la sintesis 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.

$$\begin{array}{c|c}
\text{Br} & \text{Br} \\
\text{CH} - \text{CH}_2 \\
\hline
 & \text{Fe esponja} \\
\hline
 & \text{H}_2\text{O}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH} = \text{CH}_2 \\
\end{array}$$

1,2-dibromo estireno

Estireno

Dimero de estireno

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 tetracloru ro de carbono; esta solución se enfrió a 0°C. Cuando se al canzó 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 literatura²⁷ 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 extra jo con 150 mL de benceno. La fase bencenica se secó con sulfato de sodio anhidro y el benceno se destiló a vacio.

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 bence no; 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 Br₂/CCl₄ 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 literatura³⁷ 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 literatura³⁸ la primera fracción se identifica como es tireno 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 Br_2/CCl_4 .

El destilado de este experimento dio negativa la prueba de Beilstein y dió prueba negativa para la reacción con Br_2/CCl_4 .

El rendimiento para la obtención de estireno en esta reacción es nulo. El % de rendimiento para el dimero 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-difenileteno.

Este compuesto se preparó a partir del tetracloruro de tola no, 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 caler tamiento y mayor exceso de "hierro esponja").

Reacción.

$$\begin{array}{c|c}
C1 & C1 \\
\vdots & \vdots \\
C & -C \\
C1 & C1
\end{array}$$

$$\xrightarrow{\text{Fe esponja}}$$

$$\begin{array}{c|c}
C & C1 \\
C & C1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
C & C1 \\
C & C1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
C & C1 \\
C & C1
\end{array}$$

Tetracloruro de Tolano

1,2-dicloro, 1,2-difenil eteno

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 tetracloruro 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 estanol. El producto se secó y se pesó.
 -) 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 tetracloruro 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 tetracloruro 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 recristalizar el producto se obtuvieron crista-les de color blanco.

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 tolano

Experimento.	Cantidad obte nida del pro- ducto. (g)	Moles del producto X 10 ⁴	Punto de Pusión (°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 literatura³⁵, se reporta un rendimiento de 64% para el α , α' -dicloro estilheno 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 cristaliza²⁷.

Reacción.

$$\begin{array}{c|c}
C1 \\
CH - CH \\
C1 \\
C1
\end{array}$$
Fe esponja
$$H_{20}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
C = C \\
H \\
\end{array}$$
+ FeCl₂

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

trans-estilbeno

Procedimiento Experimental.

- (1) A un matraz acoplado a un agîtador mecánico y a un condensador, se le agregó 2 g (0.008 mol) de dicloruro de α,α'-estilbeno (1,2-difenîl 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 recristalizó 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 re---cristalizándolos 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.35 122-124°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 reporta³⁵ un rendimiento de 70% para esta reacción.

CAPITULO VII

ACOPLAMIENTO DE ETERES CLOROALQUILICOS

7.1. - Generalidades.

Teramura y Oda han reportado⁴¹ que los siguientes éteres - cloroalquílicos (ROCH₂-Cl) (2 moles) con cobre en polvo -- (relación molar Cu/ROCH₂Cl=2) dan los diéteres correspondientes (ROCH₂)₂ en las siguientes condiciones: (R, temperatura, tiempo (h) y rendimiento): CH₃, 70° C, 5, 73° ; CH₃ CH₂, 80° C, 5, 70° ; CH₃CH₂CH₂CH₂, 150° C, 3, 66.6° , CH₃(CH₂)₃ CH(C₂H₅)CH₂, 50° C, 10, 41° ; Cl CH₂CH₂, 140° C, 10, 50.5° ; Cl₂ H₂₅, 130° C, 10, 52° , C_{16} H₃₃, 150° C, 5, 50° . También el accloro etil, butil éter a 120° C en 5 horas dá un 50.5° de rendimiento del diéter correspondiente (CH(CH₃) OBu)₂ y el α -cloro propil, butil éter a 110° C en 10° hrs. dá un 54° 8 de producto (CHPrOBu)₂. Los mismos investigadores reportan que el hierro en polvo proporciona los mismos resultados.

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

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

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

Reacciones.

- (1) $H_{C} = 0 + CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}OH \xrightarrow{HC1} CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CH_{2}CCH_$
- (2) 2 $CH_3CH_2CH_2CH_2CCH_2CI$ Fe esponja $CH_3(CH_2)_3CCH_2CH_2CCH_2CI$ + FeCl₂ VI

Procedimiento Experimental.

(1) Formación del (clorometil) butil éter.

A un matraz de 1 L se le agrega 150 g, de una solución de formaldehido al 37% (50 g de formaldehido; 1.7 mo-les) y 150 g (185.2 mL 2 moles) de 1-butanol, esta solución se enfría en un baño de hielo y se satura concloruro de hidrógeno seco. Después de esto, a la mezola de reacción se le agrega cloruro de calcio hasta recipitación 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 etilico 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, manteniendose 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 se suspendió el calentamiento de la mezcla de reacción, pero luego se continuó al siguiente día. La solución pre sentaba 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 fil; trado 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 literatura⁴¹ 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 tendaría 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 SIME TRICAS.

8.-1.- Generalidades 42.

Los ácidos carboxílicos pueden ser convertidos en cetonas simétricas por pirólisis en presencia de óxido de torio (-ThO₂). 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 ortros ácidos. Cuando el grupo alquilo es largo, el ester 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 cua les posteriormente se descomponían en cetonas simétricas.

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

Davis y Schultz⁴³ reportaron que la descarboxilación térmica de carbocilatos de hierro es un método excelente para la preparación de cetonas alifáticas simétricas a partir de ácidos simpres como el etanóico y el butanóico. East-field y Taylor⁴⁴ habían reportado anteriormente la sínte-sis 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 43 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 si métricas, óxido ferroso y dióxido de carbono.

2RCOOH + Fe
$$\longrightarrow$$
 (RCOO)₂Fe⁺² + H₂

$$(RCOO)_{2}Fe^{+2} \longrightarrow RCOR + FeO + CO_{2}$$

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, ca racterístico 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 man tienen 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.

RCOOH + Fe esponja ——— (RCOO)₂Fe + H₂
(RCOO)₂Fe
$$\triangle$$
 RCOR + FeO + CO₂
R = C₃H₇, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅

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 es tos 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, estas 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 carbo xílico y el "hierro esponja" (el condensador está conectado por el extremo superiror 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, recogiéndose 30 mL de un líqui do 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 mangue ras del condensador, mediante la que recirculaba el -- agua, y tal vez parte del ácido o el producto se evapo raron.

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, recogiéndose 58 mL de destilado.

En la segunda destilación la temperatura inicial observada fué 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 fué 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 fué - 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 has ta 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 manteniéndo se 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 líqui do 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 heptanoi
co y/ó parte del producto por el tapón de hule del agi
tador. La temperatura en esta fase de calentamiento subió hasta 255°C. Durante parte del tiempo del calen
tamiento 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 tempe
ratura 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 fu--sión 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 refrige rante se solidificó el destilado obtruyéndolo y provo cando 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 re---cristalizó con una mezcla de 450 mL de etanol y 50 mL de agua.

Resultados Obtenidos.

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

TABLA NO. 11

Resultados de la reacción de descarboxilación de ácidos carboxilicos

Experi mento	Peso del Producto Obtenido (g)	Moles del Producto Obtenido	Intervalo de ebulli ción (°C)	P.eb.del Producto Lit ²¹	Rendi- miento % Lit ¹³	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-tridecano na y de la 8-pentadecanona son presentados en el apéndice (pag. 196 a 199), junto con los espectros reportados en la literatura 69. 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 reportado²¹ es 1.4270. Para la 4-heptanona el índice de refracción fué de 1.4080, el reportado²¹ es 1.4069.

...CAPITULO .IX

DESULFURACION DE MERCAPTANOS

9.1.- Generalidades.

La desulfuración de tioles en escala de laboratorio se efec túa comúnmente por hidrogenólisis con níquel Raney⁴⁵; 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 trietilfosfito⁴⁶ y sodio en amoniaco líquido⁴⁷.

El hierro, en sus diversas formas, ha sido también utilizado para desulfurar mercaptanos; por ejemplo, el a -Fe (obtenido por reducción del oxalato de hierro) transforma el butanotiol en butano (17.9%) y en buteno48.

El etanotiol puede ser removido fácilmente con hierro, también con níquel, cobre, manganeso, cromo, aluminio y magnesio 50. 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 50,51 y la desulfuración de gases 52,53,54,55.

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

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

9.2.- Preparación del benzotiazol.

El benzotiazol se preparó a partir del 2-mercaptobenzotia-zol, el grupo mercapto (-SH) fue sustituído 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 Diu guid ⁵⁶.

La técnica experimental reportada⁵⁶ 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%.

Reacción.

$$\begin{array}{c}
\begin{array}{c}
S\\
N
\end{array}
\end{array}$$
SH + $\frac{\text{Fe esponja}}{\text{HOAc 90%}}$
etanol, $\frac{1}{120}$

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 em -pleando 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, en después de las 36h de calentamiento ya no se percibía di cho 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°C (trazas de agua o benceno) y después la --temperatura subió a 220°C, empezando a destilar el producto; la temperatura se mantuvo constante a 226°C y la máxima fué de 240°C. Al alcanzar esta última temperatura se suspendió la destilación recogiendose 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°C y a 230°C se mantuvo constante; la máxima temperatura detectada fué 234°C.

3) La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo en -94°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.

Al destilar el producto crudo se observó una temperatur ra inicial de 224°C, manteniéndose luego éste entre 225 -226°C la mayor parte del tiempo; finalmente se alcanzó una temperatura de 236°C y quedó un residuo café oscuro.

4) Durante la filtración para eliminar el hierro, junto es 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°C y la temperatura subió gradualmente hasta llegar a 238°C.

En la literatura 21 se reporta un punto de ebullición para el benzotiazol de $231^{\circ}C/760$ 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 ra⁶⁹.

9.3.- Preparación del dodecano.

En la literatura⁵¹ se menciona que el dodecil mercaptano es desulfurizado sometiendolo al contacto de hierro as alta es temperatura pero no se señala cuál o cuáles fueron los productos de tal reacción. Se indica el grado de desulfura se ción 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 "his rro 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 cro matografía 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 "hiero esponja". La mezcla es agitada y calentada a 170°C durante media hora. La mezcla se filtra y el filtrado se ana liza 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 tempera
tura 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 cromatógra fo de gases en todos los casos, fueron las siguientes: cortumna. 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^{5 l}
es 0.4 g.

En el análisis por cromatografía de gases de la mezcla de reacción se corrieron 4 cromatogramas. De acuerdo a los resultados obtenidos en los cromatogramas de estándares de do decano y de dodecanotiol, los dos picos obtenidos corresponden 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 para 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 resultado, también en base a los 4 cromatogramas obtenidos, - se calcula un rendimiento promedio de 74.5%, los cromatogramas 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 γ -bromoésteres fué descubierta por Mayer y Treibs 70 ; esta reacción genera γ -lactonas α , β -insaturados. Puesto que este sistema cíclico se encuentra en diversos productos naturales 57 y puesto que algunos γ -lactonas α , β -insaturados -sencillos muestran actividad fisiológica, decidimos incluir esta reacción entre las que se intentaron realizar empleando "hierro esponja".

Se sabe⁵⁷ 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 ofrece⁵⁷ -en algunos casos al menos- ventajas indudables sobre los otros métodos reportados en la literatura⁵⁷.

Reacción.

H C = C Fe esponja
$$0 + CH_3Br$$

Br

4-bromocrotonato de metilo

oxolenona-2

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 γ-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 pre--sión 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).

Observaciones.

(1) Al inicio del calentamiento la mezcla de reacción ad-quirió 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 este presentaba un aspecto de una pasta nuy viscosa. Entre 117º119°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 (disuel to 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, nó 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 redu
 cida 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, este se disolvió en
 acetona. Después de evaporar la acetona se pesó el só-

1ido (7.5 g); este 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 mez-cla 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 $115^{\circ}-117^{\circ}$ C/20 mm de Hg, (LiT⁵⁷, $116^{\circ}-122^{\circ}$ C/25 mm Hg) el rendimiento correspondiente es de 11.1% (Lit⁵⁷, 56%).

Cuando la reacción se llevó a cabo con hierro purificado (95% de pureza) no dió un resultado mejor; en este caso só lo se obtuvieron 0.5 g (6.006 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 ALCHOLES Y ESTERES EN HALOGENUROS DE ALQUILO

11.- Generalidades.

En un trabajo reportado por M.T. Dangyan⁵⁸ 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. Dangyan⁵⁹ trató de obtener yoduro de metilo, mediante este tipo de reacción, a partir de metanol, <u>u</u> tilizando 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 formaryoduros 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 60 y también se ha utilizado bromo para la reacción 61 , 62 en sustitución del yodo.

Por otra parte, el método más utilizado para convertir alcoholes en halogenuros de alquilo 63 , involucra el uso de halogenuros de hidrógeno (excepto HF), aunque también se han utilizado otros reactivos 63 como PBr $_3$, SOCl $_2$, PCl $_3$, PCl $_5$, POCl $_3$, (RO) $_3$ PRX, R $_3$ PX $_2$ y aminas terciarias insaturadas halogenadas 63 Cl $_2$ C = CClNEt $_2$.

11.2.- Preparación del yoduro de metilo.

El yoduro de metilo se preparó a partir de metanol utilizando una mezcla finamente pulverizada de "hierro esponja" y yodo.

Reacción.

Metano1

Yodometano

Procedimiento Experimental.

En un matraz de 50 mL se mezclaron "hierro esponja" y yodo, esta mezcla se pulverizó y agitó cuidadosamente, después se le agregó a esta mezcla metanol (las cantidades que se utilizaron de metanol, yodo y "hierro esponja" se indican en la Tabla No. 13), el contenido del matraz se agitó du-rante 1 h y la mezcla se dejó reporsar durante 1 día. teriormente la mezcla se destila, el destilado se recibe en un matraz conteniendo 10 mL de agua y colocado sobre un baño de hielo. Las dos fases, la orgánica correspondiente al producto de la reacción y la acuosa, se separan mediante un embudo de separación. La fase orgánica (inferior) se lava varias veces con una solución saturada de tiosulfa to de sodio, hasta decoloración completa. La fase organica se separa de la acuosa y se seca con sulfato de sodio anhidro y finalmente se destila el producto para purificar 1o.

Este procedimiento se repitió 4 veces utilizando "hierro - esponja" (experimentos #1, #2, #3 y #4) y una vez emplean-

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 endure ció al agitarse, como se indicaba en el procedimiento reportado 59. Durante la destilación, se separó un líquido entre 50 y 70°C, este líquido se obtenía de color casi negro, pero después de lavarlo con el tiosulfato quedaba com pletamente 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.

TABLA NO. 13

Resultados de la conversión del metanol en yoduro de metilo

Experi mento	Cantidad metanol g (moles)	Cantidad 1 ₂ 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 reportado ⁵⁹ para esta reacción es 50.3%.

11.3.- Preparación del yoduro de etilo.

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

benzoato de etilo

yodoetano

Procedimiento Experimental.

En una capsula 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 fué refluida 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 separa
ron las fases acuosa y orgánica mediante un embudo de sepa
ración, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhi
dro 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 recogio la primera fracción entre 65°y 90°C y en el segundo ex perimento se recogió entre 70°y 95°C. En ambos casos el destilado presentaba una coloración negra.

En el primer experimento la última fracción, correspondien te al benzoato de etilo que no reaccionó, destiló entre --200°C y 210°C, este mismo intervalo de ebullición se obser vó en el segundo experimento al destilar la segunda fraceción. 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) fue 71.6 g (0.46 moles). El rendimiento correspondiente es 63.0%. El intervalo de ebullición de - este producto fue 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 reportado²¹ para el yoduro de etile es 72.3°C. El rendimiento reportado para esta reacción⁶⁰ 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 (SCl₂), monoclor<u>u</u> ro de azufre (S₂Cl₂), cloruro de bencensulfenilo (PhSCl) y empleando como catalizador hierro metálico^{64,65}.

Se han reportado⁶⁴ 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 complica-dos 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 71: - 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 (metoxibenceno) utilizando monocloruro de azufre disuelto en teracloruro 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.

$$2 \xrightarrow{OCH_3} + \underbrace{S_2Cl_2}_{CH_3O} \xrightarrow{CH_3O} \underbrace{OCH_3}_{SSS} \xrightarrow{OCH_3} \begin{array}{c} \text{sulfuro de di-(p, metoxi) fenilo} \\ \text{(VII)} \\ \text{sulfuro de di-(p, metoxi) fenilo} \\ \text{(VIII)} \\ \text{p-metoxi) fenilo} \\ \text{(VIII)} \\ \text{trisulfuro de di-(p-metoxi)-fenilo} \\ \text{(IX)} \\ \text{anisol} \end{array}$$

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 x 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 CCl, 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 original⁶⁴ 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; si 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 premisión 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; este 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).

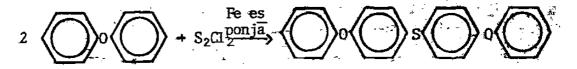
De los 107 g (1 mol) de anisol iniciales se recuperaron - 72.6 (0.67 moles). Considerando que sólo haya sido obtenido el compuesto VII, el rendimiento calculado en base a la cantidad de anisol que reaccionó es 64% y en base a la cantidad inicial de anisol es 20%.

Los rendimientos reportados 64 son los siguientes: 74% p ra el compuesto VII, 5% para VII y 18% del compuesto IX Los puntos de ebullición de estos compuestos no se reportan 64.

12.3.- Preparación del sulfuro de di-(p-fenoxi) fenilo (X).

El compuesto X fué preparado a partir del éter difenílico utilizando monocloruro de azufre disuelto en tetracloruro de carbono y como catalizador "hierro esponja".

Reacción.



difenil éter

sulfuro de di-(p-fenoxi) fenilo

Procedimiento Experimental.

A un matraz acoplado a un embudo de separación (cubierto: con papel aluminio) y a un condensador se le agregó 170 g (1 mol) de difenil éter y 100 mg (1.4 x 10^{-5} at. g) de — "hierro esponja"; el sistema se saturó con nitrógeno y —

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 fué 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 obteniendose 29 g (0.08 moles). El punto de fusión obtenido del producto fué 105° - 106°C (lit⁶⁴ 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 rec perado, para el producto sin recristalizar es 65.6% y para el producto recristalizado es 55.1%. El rendimiento en be se a la cantidad inicial de éter difenílico para el producto sin recristalizar es 19% y para el producto recriste lizado es 16%. El porcentaje de conversión del éter difenílico reportado 64 es 70%.

CAPITULO XIII

FORMACION DE QUELATOS

13.1.- Generalidades.

Barnartt, Charles y Littau⁶⁶ 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 que el hierro forma con la ace tilacetona soluciones de actilacetonato de hierro (III). - Además, la solución también contiene como subproductos pequeñas cantidades de ácido acético y probablemente ácido - pirúvico. Puesto que el ácido acético fué encontrado como un subproducto cuando el acetilacetonato de hierro (II) - fué 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 reacció es el dióxido de carbono, aunque también se forman pequeña cantidades de monóxido de carbono. También se encontró - que la velocidad de reacción en ausencia de oxígeno era ex tremadamente pequeña comparada con aquella en presencia de oxígeno.

También se ha utilizado otras dicetonas para formar quelatos con el hierro metálico, por ejemplo, trifluoroacetil-acetona, hexafluoroacetilacetona. Se ha reportado⁶⁸ 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 hexafluoro-acetilacetonato de hierro (III).

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

Los productos de estas reacciones, es decir los acetilacetonatos, no se aislaron. Tampoco se analizaron cuantitat<u>i</u> vamente, sólo cualitativamente por espectroscopía de abso<u>r</u> ción visible.

Reacciones.

$$F_3C - C - CH_2 - C - CF_3 \xrightarrow{\text{Fe esponja}} 0$$

$$CF_3 - C$$

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH}_3 - \operatorname{C} - \operatorname{CH}_2 - \operatorname{C} - \operatorname{CH}_3 & \xrightarrow{\operatorname{Fe \ esponja}} \\ 0 & 0 & \end{array} \begin{array}{c} \operatorname{CH}_3 - \operatorname{C} \\ \operatorname{CH}_3 - \operatorname{C} \\ \operatorname{CH}_3 - \operatorname{C} \\ \end{array} \end{array}$$

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 inten sa. 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 for mación 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 apén dice. (pag. 210).

Por otra parte, se mezclaron 5 mL de agua y 1 mL de hexa fluoroacetilacetona y después de aproximadamente 15 minu tos 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 hexafluoroacetilacetonato de hierro (III), ni en las bai das de absorción de este quelato en la región visible.

2) Formación de la solución del acetilacetonanto 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 itiempo 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 hexa fluoroacetilacetona, 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.

La longitud de onda de máxima absorción del actilacetonato - de hierro (III) en acetilacetona pura, reportada^{67,68} es 435 mµ. La obtenida para la solución en acetilacetona y agua - del acetilacetonato de hierro (III) preparada por nosotros - es 445 mµ. La diferencia de 10 mµ 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 retilacetonato de hierro (III).

CAPITULO XIV

OPTIMIZACION 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 Lipo 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 obtenido³⁴ 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 anali
zar 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.

cloruro de bencilo

dibencilo

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 34 y que es la siguiente.

A un matraz, acoplado a un agitador mecánico, a un condensa dor 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 ester de áci do 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; este 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, este se lava con éter etilico, el que es usado -también para extraer el producto de reacción. El extracto

etéreo se seca con cloruro de calcio anhidro 6 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 literatura³⁴ 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 posi-ble.

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 desercito (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 tempera tura, 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 refluía 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_zCl

Variable	A	В	С	D	Е	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 Experi mento.	A	В	С	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 experimen
tos; 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 etilico, 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 11 evarse a cabo) sucedió algo diferente a los otros experimentos. Al efectuarse la destilación al vacío se formaba mucha espuma y muchos vapores (probablemente CO₂ 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

liminar 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 etflico. 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 etflico 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 etflico 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 destila ción, debido a que como se mencionará más adelante, se optó en base a los bajos rendimientos, por cambiar las varia bles 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 bencilo recupe rados	Moles obteni dos de diben cilo sin re- cristalizar	de conve <u>r</u> 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	744.1	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. <u>U</u> na 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 es tequiométrica 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 convirtiendolo 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 BzC1, utilizando yoduro de potasio

Experimento	Relación Mo lar Fe espon ja/C ₆ H ₅ CH ₂ CI	Agit <u>a</u> ción	mL de H ₂ O	Tiempo de reacción (hr)	Emuls <u>i</u> 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 etilico ya que tal residuo cristalizo completamente al enfriarse, indicando que todo el cloruro de bencilo había reaccionado. Posteriormente se recristalizaron los productos obtenidos en los experimentos 1 y 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.

Exper <u>i</u> mento	Moles obtenidos del dibencilo sin recristali- zar (recristali zados)	Punto de fusión del dibencilo (°C) sin recris talizar (recris 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 mues tran en la Tabla No. 19.

Hay que aclarar que este nuevo diseño, se considero el uso del yoduro de sodio. La cantidad de cloruro de bencilo \underline{n} tilizada 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 ₆ H ₅ CH ₂ Cl	Cantidad de H ₂ O (mL)	Agit <u>a</u> 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 1º página 144.

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 etilico; 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 le citina de soya como emulsificante y en los experimentos 1 y 7 se uso detergente comercial. La lecitina se sustituyo 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 elimino 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 etanolagua, 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

Experimento	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%. F1 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 rendimien to 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%).

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 presen tó la necesidad de realizar una serie de experimentos muy extensa ya que en los primeros experimentos planeados se tu vieron muy buenos resultados comparándolos con los reportados previamente.

TABLA NO. 21

CONDENSACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		. , 		
Tipo gené rico de reac ción.	Substrato	Producto	% Rendimiento reportado	% Rendimiento con Fe de alta pureza.	% Rendimiento con 'hierro esponja'
1	2-amino-5-bromo -3-nitro pirid <u>i</u> na.	2,3-diamino 5-bromo pi- ridina.	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 nitro- benceno.	m'bromo ani- lina.	86	•••	37 - :44
1	2,4-dinitro to- lueno.	sulfato del 2,4∂diamino tolueno.	89	•••	53
1	2-nitro-1-buta- nol.	2-amino-1-butanol.	90	•••	42 - 76
2	2-nitro-1-fenil propeno.	fenil acetona	77	•••	49 - 51
2	1-(o-metoxife- nil) 2-nitro- propeno.	(o-metoxi) fenil acetona	65 - 73	•••	40
2	1-(p-metoxife- nil)-2-nitro propeno.	(p-metoxi) fenil acetona	.59	•••	43
3	heptana1	1-heptanol	.7581	.65	45 56
4	benzotricloruro	tetracloruro is de tolano.	25 sin recristalizar. 20 recristalizado.	20 re- crista lizado.	39 sin recrista lizar. 29 re- cristali zado.

TABLA NO. 21

Continuación Hoja #2

		and the second s			
** 4	cloruro de be <u>n</u> 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	a-cloro etilben ceno.	2,3-difenil butano.	46 sin re- cristalizar.		27-41
4	1-(clorometil) -naftaleno.	1,2-di(a,a'- naftil) eta- no).	24	***	22
5	1,2-dibromo-	estireno +			
	1-feniletano	dimero	25 13.6	• • • • · · · · · · · · · · · · · · · ·	0 42
5				.72	
5	1-feniletano 1,2-dicloro- 1,2-difenil etano.	dimero trans-estil	13.6	.72	42
	1-feniletano 1,2-dicloro- 1,2-difenil etano. tetracloruro de	trans-estil beno. 1,2-dicloro- 1,2-difenil	13 . 6	72	.39-54
5	1-feniletano 1,2-dicloro- 1,2-difenil etano. tetracloruro de tolano clorobutil metil	trans-estil beno. 1,2-dicloro- 1,2-difenil etano. 1,2-dibutoxi	13 .6 64	e e e e e e e e e e e e e e e e e e e	.39-54 27-43
5	1-feniletano 1,2-dicloro- 1,2-difenil etano. tetracloruro de tolano clorobutil metil éter	trans-estil beno. 1,2-dicloro- 1,2-difenil etano. 1,2-dibutoxi etano.	13.6 64 70	e e e e e e e e e e e e e e e e e e e	39-54 27-43

TABLA NO. 21

. Continuación Hoja # 3

	 				
7	ácido octanóico	pentadecanona-8	80	49	66
8	2-mercapto benzotiazol	benzotiazol	82*	41	44
8	1-dodecanotio1	dodecano	•••	•••	75
9	4-bromo buten- 2-oato de meti 10.	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-metoxife- nil) tioeter	74	•••	64
11	difenil éter	bis(p-fenoxife- nil) tioéter	.70		55.1
12	acetilacetona	acetilacetonato de hierro (III)	En estas rea	ento de rer	ndimien-
12	hexafluoruro acetilacetona	hexafluoro ace- tilacetonato de hierro (III)	to, ya que no se aislaron los productos; en la referencia tampoco reportan rendimientos. Lo que se determino en estas reacciones son los espectros		
			de absorción luciones acutos de hierriciden con lo referencia.	visible d osas de lo o (III) qu os reportad	le las so is quela le coin- los en la

^{*}reportado para la desulfuración del 6-metil-2-mercapto benzotia zol.

^{**}solo en uno de los experimentos se aislo producto.