Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de la reacción de Tistschenko en la Acroleina

Labriola, Rafael A.

1933

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Labriola, Rafael A.. (1933). Contribución al estudio de la reacción de Tistschenko en la Acroleina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0178_Labriola.pdf

Cita tipo Chicago:
Labriola, Rafael A.. "Contribución al estudio de la reacción de Tistschenko en la Acroleina". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1933.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0178_Labriola.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA REACCION DE TISTSCHENKO EN LA ACROLEINA

Tesis para optar al grado de Doctor en Química

por

Rafael A. Labriola

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
BIBLIOTECA
Tesis: 178

Buenos Aires, año 1933

PADRINO DE TESIS

Prof. Doctor Enrique V. Zappi

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
BIBLIOTECA

Ante la comisión examinadora de tesis debo dejar constancia de mi agradecimiento por todas las facilidades que me brindó la Facultad y la cátedra del Profesor Enrique V. Zappi, para la mejor realización de mi trabajo.

Al Doctor Enrique V. Zappi en particular agradezco su eficáz dirección en mi trabajo. A su entusiasmo por las disciplinas de Química Orgánica debo mi orientación hacia las ramas de esa materia, donde encontré un campo apropiado para las aptitudes de mi espíritu.

A MI MADRE

RESULTADOS DE LA APLICACION DE LA REACCION DE CANNIZZARO A LA ACROLEINA

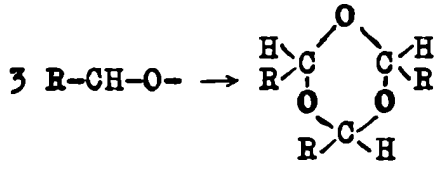
INTRODUCCION

Condensación de los aldehidos:

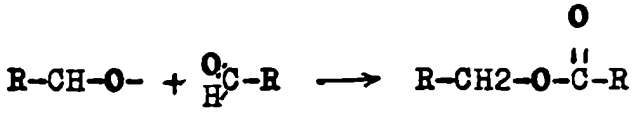
Son considerados los aldehidos como substancias de gran reactividad y están sujetos por ello a una serie de procesos, ya sean de polimerización o de condensación.

Entre los procesos de polimerización colocaremos aquellos en que las moléculas de los aldehidos se unen por medio del oxígeno, en compuestos cuyo peso molecular es múltiplo de los mismos y pueden regenerar el aldehido primitivo. De esta manera puede ocurrir:

a) Que se unan tres restos R-CH-O- ,resultando un producto trimolecular:



b) Que entre en reacción un resto R-CH-O- con una molécula de aldehido, resultando un producto dimolecular. Es el éster correspondiente.

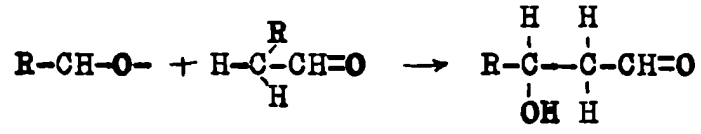


Sobre esta condensación que corresponde a un caso particular de la reacción de Cannizzaro, nos ocuparemos en detalle más adelante.

Los procesos de condensación de los aldehidos son aquellos, cuya

unión se efectúa por medio de los átomos de C.

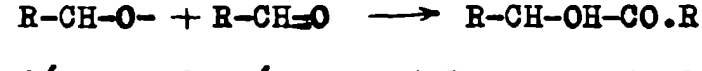
Si un resto de R-CH-O- se une con el Cα de otra molécula de aldehido, constituye la llamada aldolización, descubierta por Wurtz.



La aldolización se produce bajo la acción de catalizadores (carbonato de potasio, hidróxidos alcalinos, acetato de sodio, etc.) siendo necesario que exista por lo menos un átomo de H, ligado al carbono alfa.

Deshidratando los aldoles, se obtienen los aldehidos α - β etilénicos.

Si los hidrógenos del carbono alfa están substituidos por otros radicales o funciones orgánicas, no se produce la aldolización y en este caso la reacción ocurre entre los grupos funcionales: <u>condensación aciloinica</u>:



Esta reacción se efectúa especialmente bajo la acción del cianuro de potasio.

<u>Reacción de Cannizzaro</u>:

Estudiando Liebig y Wohler el radical benzoilo obtuvieron el alcohol bencílico por la acción de la potasa alcohólica sobre el benzaldehido (1), el cual fué posteriormente identificado por Cannizzaro al reproducir dichos trabajos y estudiar a fondo la acción de la potasa alcohólica sobre los aldehidos (2).

Esta reacción consiste en la transformación de un aldehido bajo la acción de agentes catalizadores (HCl gaseoso, soluciones alcohólicas o acuosas alcalinas, etc.) en un ácido y un alcohol, es decir;

mientras una molécula se oxida, la otra se reduce dando los respectivos ácido y alcohol.

$$2\ R-CH=O + H_2O \longrightarrow R-CO.OH + R-CH_2OH$$

La transformación ocurre especialmente con los aldehidos de la serie aromática, porque el carbono alfa no está ligado a átomos de hidrógeno. En la serie grasa, el isobutilaldehido $(CH_3)_3C-CH=O$ se comporta normalmente por esa circunstancia; en cambio, el aldehido isobutírico, $(CH_3)_2CH-CH=O$ encuentra precisamente en ese motivo, la aclaración de sus anomalías (3). Antes de la esterificación, se produce una aldolización.

a) $$2\ (CH_3)_2CH-CH=O \longrightarrow (CH_3)_2CH-CHOH-C(CH_3)_2-CH=O$$

b) $$2(CH_3)_2CH-CHOH-C(CH_3)_2CH=O \longrightarrow (CH_3)_2CH-CHOH-C(CH_3)_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}O-CH_2-\underset{\underset{CHOH-CH(CH_3)_2}{|}}{C}(CH_3)_2$$

c) $$(CH_3)_2CH-CHOH-C(CH_3)_2COOCH_2C(CH_3)_2CHOH-CH(CH_3)_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow$$
$$(CH_3)_2CH-CHOH-C(CH_3)_2COO\underline{ba} + (CH_3)_2CH-CHOHC(CH_3)_2CH_2OH$$

De manera que este proceso ocurre normalmente en los aldehidos cuyos grupos $-CH=O$ no están ligados a $\equiv CH$; $=CH_2$; ó $-CH_3$.

Puede interpretarse el mecanismo de la reacción, admitiendo la fase "éster" la cual se saponificaría por la acción del álcali.

$$\begin{matrix} R-CH=O \\ R-CH=O \end{matrix} \longrightarrow R-CH\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}CH-R \longrightarrow R-COO-CH_2-R + KOH \longrightarrow R-COOK + R-CH_2OH$$

Las experiencias de Tistschenko confirman este hecho, quien utiliza alcoholato de aluminio o magnesio como agente catalizador.

<u>Reacción de Tistschenko</u>:

En base a las observaciones que le sugieren los trabajos de Cannizzaro, Tistschenko inicia el estudio de la reacción que se llama "Ester condensación" (4)

Al emplear Cannizzaro hidróxido de sodio o de potasio, produce, como hemos visto, la saponificación del supuesto éster, obteniendo un ácido y un alcohol. Entonces indica Tistschenko el empleo de catalizadores menos alcalinos y por consecuencia el uso de alcoholatos de aluminio o de magnesio.

Los alcoholatos de aluminio y de magnesio deben su carácter condensante a propiedades semejantes a la de los ácidos y bases (loc. cit.). Se descomponen por el agua y por eso pueden solamente actuar en medios anhidros. Los primeros ensayos fueron emprendidos en el año 1899, cuando el comportamiento de los aldehidos frente a los álcalis aún no era claro y parecía mostrar que la acción del álcali conducía a la formación de un éster.

Las reacciones eran efectuadas de la siguiente manera: se agregaba al aldehido purificado y perfectamente anhidro, la cantidad de alcoholato de Al. necesaria (aprox. 5% del peso de aldehido). Se usaban los alcoholatos correspondientes a los aldehidos empleados, para facilitar el estudio de los productos principales y accesorios de la reacción.

En primer término obtenía el éster con un rendimiento aprox. del 80% y como productos accesorios, pequeñas cantidades de aldol, la sal de aluminio correspondiente al ácido y combinaciones metálicas más complejas.

La reacción se efectúa ya a la temperatura ordinaria o con calentamiento más o menos prolongado a diferentes temperaturas, según las substancias reaccionantes.

Disminuyendo la cantidad de alcoholato baja el rendimiento en éster y aumenta el rendimiento en productos secundarios, siempre que se trate de substancias exentas de agua; de lo contrario, pequeñas cantidades de agua favorecen notablemente la aldolización. El aldehido

acético, (para 50 gr. de aldehido, 5 gr. de etilato de Al. y 0,8 de agua) suministra en esas proporciones, principalmente aldol.

Tistschenko demostró con su método que los aldehidos se transforman bajo la acción de los alcoholatos de aluminio, en ésteres, según la siguiente ecuación:

$$2\ R\text{-}CH{=}O \longrightarrow R\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}R$$

Se efectúa con excelentes rendimientos y hasta ha llegado a ser objeto de ensayos industriales para la preparación de ésteres.

Tistschenko solamente estudió la reacción en sistemas de un solo tipo de aldehido en precensia del correspondiente alcoholato.

Orloff N.A. (5) a semejanza de los trabajos de Lieben y sus alumnos, sobre la acción de agentes alcalinos sobre mezclas de aldehidos y a instancias de Tistschenko inicia el estudio análogo empleando los alcoholatos de Al. como agente catalizante.

De los trabajos de Reik, Lilienfeld y Fauss (loc. cit.) se llega a la conclusión de que mientras la potasa alcohólica sobre una mezcla de aldehidos forma el glicol junto al ácido correspondiente, las soluciones acuosas de carbonato de potasio en iguales condiciones producen alcoholes mixtos.

En cambio la acción condensante de los alcoholatos de Al. sobre una mezcla de aldehidos, preveía teóricamente las siguientes reacciones:

a) $R\text{-}CH{=}O + R'CH{=}O \longrightarrow R\text{-}COO\text{-}CH_2R'$ y $R'COOCH_2\text{-}R$

b) $2\ R\text{-}CH{=}O \longrightarrow R\text{-}COOCH_2\text{-}R$

c) $2\ R'\text{-}CH{=}O \longrightarrow R'COOCH_2\text{-}R'$

En ese sentido experimentó Orloff sobre las siguientes mezclas.

1) Aldehido benzoico e isobutírico

2) Aldehido benzoico y acético

3) Aldehido isobutírico y acético

Utilizaba etilato de Al. como catalizador, en la proporción de 10 gr. por tres moles de cada aldehido, abandonaba la mezcla tres días a la temperatura ordinaria y luego destilaba. En todos los casos aisló y caracterizó perfectamente cada uno de los productos previstos teóricamente.

Observaciones de Verley:

Verley varía un poco las condiciones experimentales y obtiene con ello una desviación de la reacción de Tistschenko (6). Destilando los aldehidos en precensia de soluciones alcohólicas de etilato de Al. se realiza un cambio de funciones entre el alcohol y el aldehido según la siguiente ecuación:

$$R\text{-}CH_2OH + R'CH{=}O \longrightarrow R\text{-}CH{=}O + R'CH_2OH$$

No obstante ello, los aldehidos presentes en la reacción no escapan a la estercondensación, aunque en proporciones pequeñas. Por lo tanto, se aislan además los siguientes ésteres.

$$2\ R'CH{=}O \longrightarrow R'COOCH_2R'$$

$$2R\text{-}CH{=}O \longrightarrow R\text{-}COOCH_2R$$

$$R'CH{=}O + R\text{-}CH{=}O \longrightarrow R\text{-}COOCH_2R' \text{ y } R'COOCH_2\text{-}R$$

Verley desarrolla por primera vez el sistema de reacciones que conducen al mencionado cambio de funciones. Este mecanismo lo hace luego extensivo a la estercondensación.

En la primera fase la molécula de etilato se une al aldehido.

a) $$R\text{-}CH{=}O + Al(OC_2H_5)_3 \longrightarrow R\text{-}CH\begin{cases} O\text{-}C_2H_5 \\ O\text{-}Al < \begin{matrix} O\text{-}C_2H_5 \\ O\text{-}C_2H_5 \end{matrix} \end{cases}$$

Se obtiene así el derivado organometálico de un hemiacetal.

La segunda fase del ciclo se caracteriza por un hecho nuevo. Hay una migración del grupo ($-O-Al(O-C_2H_5)_2$) de la posición I a la posi-

ción 2, según la ecuación:

b) $R-\overset{1}{C}H(O-Al(O-C_2H_5)_2)-O-\overset{2}{C}H_2-CH_3 \longrightarrow R-\overset{1}{C}H_2-O-\overset{2}{C}H(O-Al(OC_2H_5)_2)-CH_3$

La tercera fase está representada por la disociación del producto de adición del segundo término de la ecuación b)

c) $R-CH_2-O-CH(CH_3)(O-Al(O-C_2H_5)_2) \longrightarrow R.CH_2.OAl(OC_2H_5)_2 + CH_3-CH=O$

El aldehido etílico queda libre y el alcoholato mixto, frente al exceso de alcohol etílico da orígen a la cuarta fase:

d) $R-CH_2-O-Al(O-C_2H_5)_2 + C_2H_5OH \longrightarrow R-CH_2-OH + Al(OC_2H_5)_3$

Esta interpretación de Verley aclara el posible mecanismo de la reacción de Tistschenko, el cual ha quedado hasta ahora bastante obscuro.

El ciclo catalítico se establece igualmente en cuatro fases; la primera es idéntica a la del ciclo precedente.

a) $R-CH=O + Al(OC_2H_5)_3 \longrightarrow R-CH(OC_2H_5)(O-Al(OC_2H_5)_2)$

La segunda fase se desarrolla como sigue:

b) $R-CH(OC_2H_5)(O-Al(OC_2H_5)_2) + R-CH(OC_2H_5)(OAl(C_2H_5)_2) \longrightarrow R-CH(O-Al(OC_2H_5)_2)-O-CH(R)-C_2H_5 + Al(OC_2H_5)_3$

En la tercera fase gracias a la movilidad del grupo $(O-Al(OC_2H_5)_2)$ constatado en el sistema precedente, se produce una migración análoga a aquella.

c) $R-CH(O-Al(OC_2H_5)_2)-O-CH(R)-C_2H_5 \longrightarrow R-C(O-C_2H_5)(O-Al(OC_2H_5))-O-CH_2-R$

En la cuarta fase el derivado de adición que constituye el segundo término de la ecuación c) se desdobla, dejando libre una segunda molécula de $Al(OC_2H_5)_3$

d) $$R-\underset{\underset{O-Al(O-C_2H_5)_2}{|}}{\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C}}-O-CH_2-R \longrightarrow R-COO-CH_2-R + Al(OC_2H_5)_3$$

y por lo tanto se trata de un ciclo de reacciones.

<u>Aplicación a la acroleina</u>:

Iniciamos el estudio de la reacción de Tistschenko en la acroleina, primer aldehido de la serie etilénica. Si las cosas ocurrieran como en los aldehidos saturados, debiera conducir, la condensación de la acroleina en presencia de etilato de Al. al éster, acrilato de alilo, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$2\ CH_2{=}CH-CH{=}O \longrightarrow CH_2{=}CH-CO.O-CH_2-CH{=}CH_2$$

El éster es conocido y fué preparado, muchos años atrás por Munder y Tollens (7), siguiendo otro camino, el cual utilizamos posteriormente, cuando preparamos el éster.

Después de varios ensayos de condensación, sin obtener los resultados deseados, y con el fín de conocer mejor el producto buscado, por si acaso con este conocimiento se hubieran podido mejorar las condiciones experimentales, o utilizar el éster obtenido por este camino, para compararlo con el que esperábamos obtener, realizamos su preparación.

El procedimiento seguido por los descubridores, el cual realizamos, está fundado en las siguientes reacciones:

1) Preparación del alcohol dibromopropílico;

$$CH_2{=}CH-CH_2OH + Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CHBr-CH_2OH$$

2) Oxidación de este alcohol por medio del ácido nítrico para obtener el correspondiente ácido.

$$CH_2Br-CH-Br-CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_2Br-CHBr-CO.OH + H_2O$$

3) Esterificación del ácido dibromopropiónico para obtener el éster alílico.

$$CH_2Br-CHBr-CO.OH + CH_2{=}CH-CH_2OH \longrightarrow CH_2Br-CHBr-CO.O-C_3H_5$$

4) Reducción del dibromopropionato de alilo:

$$CH_2Br-CHBr-CO.O-C_3H_5 + H_2 \rightarrow 2\ HBr + CH_2{=}CH-CO.O-C_3H_5$$

Los métodos de preparación de estas substancias y del material de trabajo con las observaciones efectuadas vienen a continuación

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las materias primas

Preparación de la acroleina:

Según el método publicado en Organic Synthesis tomo IV, preparamos la acroleina utilizada en los distintos ensayos.

Las sucesivas preparaciones nos suministraron en total 2500 gr. de acroleina de punto de ebullición 52.5 grados.

Se procede de la siguiente manera: Se hace gotear glicerina anhidra sobre una pasta de 1000 gr. de SO_4HK, 200 gr. de SO_4K_2 y 300 gr. de glicerina.

Los productos de la reacción pasan a un condensador mantenido a 100-110 grados, donde queda el excedente de glicerina y la acroleina sigue a un balón sumergido en hielo, en donde se condensa con el agua que la acompaña. A medida que avanza la reacción ese balón se calienta a unos 60-70 grados y destila así solamente la acroleina. Para

conservarla se añade hidroquinona.

Las reiteradas veces que empleamos el método, nos sugirió breves observaciones.(8).

a) Se sustituye con ventaja, pués es más simple y con igual resultado el Erlenmeyer y refrigerante a que alude el original para recojer a la acroleina en su última destilación, por un balón de destilación de capacidad adecuada. Es suficiente tratar la acroleina bruta con bicarbonato de sodio y cloruro de calcio para la destilación final.

b) Si se mezclan 350 gr. de SO_4H_2 D.I,84 y 650 gr. de SO_4K_2 llevándolo hasta fusión, se obtiene una pasta equivalente al bisulfato de potasio.

c) La masa catalítica actúa aún al día siguiente, si se tiene la precaución de dejarla por la noche en el baño de aceite a unos 100 grados.

En esta segunda operación el rendimiento disminuye.

Preparación del alcohol $\alpha\ \beta$ dibromopropílico

Según las instrucciones de Munder y Tollens (9) preparamos el alcohol dibromado. El procedimiento, que consiste en agregar Br. a una solución acuosa de alcohol alílico, no proporciona rendimientos satisfactorios.

En un frasco color caramelo, enfriado exteriormente se vertieron 180 gr. de alcohol alílico con 540 gr. de agua. Bajo contínua agitación se añaden 400 gr. de Br. Al final de la operación se decanta la capa acuosa, se lava con agua repetidas veces, y luego se arrastra con vapor de agua, sin introducir el tubo adducto de vapor, en el líquido. Se separa el alcohol destilado del excedente de agua, destilándolo finalmente a fuego directo. El alcohol pasa entre 212 y 214 grados a la presión normal. En esta forma solamente se obtuvieron

190 gr. de alcohol puro, o sea un rendimiento de 26,7%.

Ensayamos entonces el método de Goldsworthy y Perkin (10) quien lo une a la preparación del ácido dibromopropiónico, también de nuestro interés. Son mezclados 210 cc de alcohol alílico con igual volumen de cloroformo; se enfría la solución con hielo y sal y luego bajo contínua agitación se echan gota a gota 156 cc de Br., evitando que la temperatura se eleve por encima de los 5 grados.

Una vez terminada la adición de Br. es eliminado completamente el cloroformo por destilación y el producto restante, no debe ser necesariamente destilado, para llevarlo a la oxidación. Se obtuvieron 455 gr. de producto bruto. Rendimiento 62,5%.

Preparación del ácido α β dibromopropiónico:

Caspary y Tollens (11) o bien Goldsworthy y Perkin (12) agregan una mezcla de ácido nítrico D.I,40 y 1,52 al alcohol dibromopropiónico, calentando al baño maría una vez que la violenta reacción inicial disminuye. Por enfriamiento se separa una masa cristalina, la cual se aspira a la trompa. Este método no dió buenos resultados.

Marchó mejor trabajando de la siguiente manera. Se colocan 50 gramos de alcohol en un balón muy bien enfriado con hielo y se añaden poco a poco 100 gr. de mezcla nítrica formada por 60 gr. de ácido D.I,40 y 40 gr. de D.I,52. La reacción se desarrolla lentamente sin adquirir carácter tumultuoso. Después de un día de reposo se habrá separado un abundante precipitado cristalino, que se filtra sobre Buchner, sin papel de filtro. El ácido se seca sobre un plato poroso, obteniéndose un producto de punto de fusión 62-63 grados. De 50 gr. de alcohol dibromado obtuvimos 27,5 gr. de ácido. Rendimiento 70%.

Preparación del α β dibromopropionato del alilo: (13)

Es el método común de obtención de los ésteres.

Se disuelven 48 gr. de ácido dibromopropiónico en 30 gr. de alcohol alílico anhidro. Se hace pasar por el líquido una corriente gaseosa de ácido clorhídrico hasta saturación y luego se deja hasta el día siguiente. Al término de este tiempo se habrá separado una capa oleosa, la cual se decanta para su purificación.

El éster es lavado varias veces con agua, carbonato de potasio y secado con cloruro de calcio. Se destila luego al vacío.

Se registraron los siguientes puntos de ebullición.

Presión en mm	16	18	22	33
P. ebullición	113°	114°-115°	120°	129°

Obtuvimos 45 gr. o sea 80% del rendimiento teórico.

Determinación de Br. según Stepanov

Sust.	0,3336 gr.	Br. calculado para $C_6H_8O_2Br_2$	58,82 %
Br. Ag.	0,4512 gr.	Br. encontrado	57,58 %

Acrilato de alilo (14)

El único método que encontramos para la preparación de este éster fué el preconizado por Caspary Tollens en el año 1873. Está fundado en la reducción en medio ácido del dibromoacrilato de alilo.

$$CH_2Br-CHBr-COO-C_3H_5 + 2H \rightarrow CH_2=CH-COO-C_3H_5 + 2\ HBr$$

Muy pocos detalles suministra al respecto y bien pronto comprobamos que es necesario acondicionar la técnica para obtener buenos resultados, pués es evidente que una porción del éster se hidrogena formando el éster propílico.

Por lo tanto la reacción más moderada se ha conseguido procediendo en la siguiente forma: Se diluyen 10 cc de SO_4H_2 con 10 cc de agua. Una vez fría la solución se vierte en ella una solución de 21,7 gr. de dibromopropionato de alilo, en 20 cc de alcohol alílico. Se coloca la mezcla en un balón con refrigerante a reflujo y se añaden por porciones 7 gr. de Zn en polvo. A cada adición de Zn sigue un tumultuoso desprendimiento de H. La reacción debe apaciguarse, sumergiendo el balón en un baño de agua fría. Terminada la adición y una vez que el Zn se haya disuelto completamente se pasa el líquido a una probeta de decantación y se añade agua suficiente hasta que el éster se separe.

Saturando las aguas madres con cloruro de sodio se recupera una nueva porción. Reunidas ambas porciones, se lavan con carbonato de sodio, sol. diluída, luego con agua y finalmente se secan con cloruro de calcio.

El producto se destila a la presión normal, separando la fracción que pasa entre 119-124 grados. La mayor parte destila a 122 grados. Rendimiento 4 gr. o sea un 45 % del teórico.

Para conocer la pureza del éster hicimos un índice de Br.

Sust.	0,3670 gr.	Calculado para $C_6H_8O_2$	285,7 %
Br. fijado	0,9498 gr.	Encontrado	258,8 %

Esta cantidad de Br. corresponde a 90,5 de éster por ciento.

El producto de la primera destilación fué rectificado. Obtuvimos así el éster completamente incoloro, de olor agradable, algo picante de P.E. 119-121 grado.

Al finalizar la destilación se polimeriza el residuo del balón, pero al continuar calentando destila otra nueva porción de éster, no tan pura como la anterior, de color amarillo, acompañada de sustancias empireumáticas.

Preparación del etilato de Al.

Para obtenerlo en estado sólido, seguimos el método de Henle (15)

En un balón con refrigerante a reflujo, introducimos 13 gr. de alambre de Al. cortado en trozos pequeños y 140 gr. de alcohol absoluto. El alambre fué lavado previamente con una solución de NaOH al 10 %, luego con otra de HCl diluído y finalmente con agua y alcohol. De una vez se echan entonces 0,2 gr. de Cl2Hg, pronto se inicia un vivo desprendimiento de H, que no siempre se prolonga por mucho tiempo y suele con frecuencia detenerse la reacción. En otros casos hemos agregado más Cl2Hg (0,I-0,2), tomando nuevamente incremento la reacción y continuando hasta llegar a su término.

Al siguiente día de iniciada la operación se encuentra en el balón una masa muy voluminosa y esponjosa de color gris obscuro.

Se invierte entonces el refrigerante y se calienta al baño maría hasta eliminar todo el excedente de alcohol. Se cambia después el refrigerante por un tubo de un cm. de luz unido a un frasco bien seco y en comunicación con la trompa de agua. Manteniendo en el aparato una corriente de aspiración, de manera que quite rápidamente los vapores de la zona de calefacción, se destila el etilato a fuego directo. Primeramente funde el etilato y luego destila a 340 grados.

Una vez frio puede destilarse nuevamente para purificarlo, obteniéndose un etilato de Al. perfectamente blanco de estructura granulosa. A la fractura presenta una resistencia y superficie muy semejante a la de la parafina común. En el balón queda un residuo sólido infusible de Al2O3 y restos de alambre de aluminio. Rendimiento entre 50 y 60 %.

El etilato es soluble en alcohol, xilol, benzol y muy sensible a la humedad, especialmente sus soluciones.

Preparación del etilato de Al. en solución:

Ensayamos el método de Verley (16) con resultado poco satisfactorio. En un balón se introducen tres gramos de Al. en polvo y 5 cc de alcohol etílico absoluto, que llevan disueltos 0,1 de Cl2Hg. Se calienta suavemente y la viva reacción que tiene lugar, se amortigua echándole sucesivamente alcohol hasta completar 100 cc.

La reacción nunca se comporta de acuerdo a la descripción. A menudo es excesivamente violenta, el Al. nunca llega a disolverse completamente y frecuentemente fué menester añadir Cl2Hg, para mantener la reacción. Sobre todo, para regularizar la marcha de la reacción procedimos con ventaja así. En un balón se colocan tres gramos de Al. en polvo y 10 cc de alcohol etílico absoluto. Calentándolo suavemente se agrega poco a poco una solución de 0,3 gr. de Cl2Hg en 10 cc de alcohol. Después se añaden 80 cc de alcohol. Se mantiene a reflujo durante 24 horas y se filtra rápidamente sobre un Buchner bien seco, para separar el excedente de Al. De esta manera resulta una solución de etilato entre 10 y 14 %. Privadas perfectamente de la humedad las soluciones alcohólicas se conservan muy bien.

Dosaje: En un crisol tarado se colocan 5 cc de solución, se descompone con un poco de agua y luego se lleva a sequedad, primero sobre el baño maría, y luego sobre el de arena. Se calcina y pesa el Al2O3.

CONDENSACION DE LA ACROLEINA POR MEDIO DEL ETILATO DE ALUMINIO

Ensayos preliminares:

Con la intención de conocer el comportamiento de la reacción, realizamos algunas experiencias pequeñas.

Ensayo 1 : En un tubo de ensayo se colocan 2 cc de acroleína y 0,5 gr. de etilato de Al. La reacción se muestra exotérmica, habiéndose formado una resina.

Ensayo 2 : Se colocan 17 gr. de acroleína mezclada con 3 gr. de etilato de Al. pulverizado, en un balón de destilación. Se presentan los mismos caracteres de la reacción anterior; el líquido llegó a hervir y en el transcurso de una hora el contenido se hizo viscozo. Destilándolo a 20 mm de presión pasan antes, de los 70 grados, unos 10 cc. En el balón quedó una resina.

La fracción líquida se rectifica a las 48 horas, obteniéndose una fracción de punto de ebullición 100-130 grados a presión normal, de 2 cc. El resto se resinifica. Este líquido posee un olor etéreo, picante y agradable.

En los siguientes ensayos aumentamos las proporciones de materia prima para poder separar alguna fracción de punto de ebullición constante.

Ensayo 3 : 115 gr. de acroleína con 11,5 gr. de etilato se ponen a reaccionar. La reacción se manifiesta siempre en la misma forma. Después de dos días conserva aún fuerte olor a acroleína; entonces se agregan nuevamente 11,5 gr. de etilato y se deja tres días más.

Destilándolo a la presión normal se separan dos fracciones; una

de 50 a 80 grados y otra de 80 a 100 grados. No se registra ningún punto de ebullición constante. Como al llegar a los 100 grados hay indicios de descomposición, se continuó la destilación a 20 mm. Se obtienen ahora dos fracciones. La primera corresponde a los productos que destilan hasta 100 grados, y la segunda entre 100 y 200 grados.

El residuo resinoso, destilado, produce dos porciones muy densas, obscuras, una de 200-300 grados y otra superior a 300 grados. Se mezclaron las fracciones límpidas, para rectificar y destilaron sin proporcionar punto de ebullición constante. En las fracciones en donde podría obtenerse el éster, el rendimiento fué siempre mínimo.

CUADRO DE DESTILACIÒN

- Producto total de la reacción
  - Pr. nor.
    - hasta 80 (14 gr)
    - 80-100 (11 gr)
  - a 20 mm
    - hasta 100 (12 gr)
      - Pr. nor.
        - 50-80 (22 gr)
        - 80-100 (8 gr)
        - 100-140 (2,5 gr)
        - Resina (1,5 gr)
      - Pr. nor.
        - 60-80 (13,5 gr)
        - 80-100 (45 gr)
        - 100-175 (11 gr)
        - Resina
    - 100-120 (32 gr)
      - Pr. nor.
        - 100-150 (15 gr)
      - Pr. nor.
        - Resina
  - a 20 mm
    - 200-300 (6,5 gr)
    - de 300 (13 gr)
    - Resina

Los últimos destilados son líquidos límpidos, de olor agradable y picante sin punto de ebullición constante.

Estos ensayos previos ya muestran que el éster no se ha formado, o por lo menos ha sufrido una transformación.

Persiguiendo siempre el mismo fín, se efectuaron nuevas experiencias, descriptas a continuación, variando diferentes factores y modos de operar. Al final de todas ellas,un cuadro de conjunto presentará comparativamente los resultados. Las reacciones fueron realizadas en frío utilizando un balón con refrigerante a reflujo. A veces calentamos suavemente a una temperatura de 50 grados aproximadamente.

Ensayo 4 : 10 gramos de acroleína y dos gramos de etilato de Al. se dejan en contacto 36 horas. El producto de la reacción se arrastra con vapor de agua. No se separa ningún líquido ni sólido, por lo cual es extraído con éter. Por evaporación del disolvente queda un residuo pequeño que no se identifica con el éster o sus posibles productos de saponificación.

Ensayo 5 : Se añaden a 10 gr. de acroleína, 2 gr. de etilato de Al. y 10 cc de éter anhidro. La temperatura no aumenta. Después de unas 36 horas, se descompone el etilato con la cantidad de HCl diluído al 1/4, necesaria para disolver el Al. Se separan dos capas. Se decanta el éter el cual lleva los productos de la reacción, se seca con Cl2Ca y luego se destila. Por evaporación del éter queda un residuo oleoso que pesa 5,5 gr. La destilación de este aceite, realizada a 30 mm de presión, proporciona una fracción límpida de 56 a 101 grado y otras de elevado punto de ebullición,más la resina.

Ensayo 6 : Un mol de acroleína se disuelve en 60 cc de éter y 11 gr de etilato. Se dejan 36 horas, luego se trata con HCl diluído, y la capa etérea después de eliminado el disolvente deja 165 gr. de un re-

siduo muy viscozo. La destilación al vacío suministra fracciones de alto punto de ebullición.

Ensayo 7 : 50 gr. de acroleína se diluyen con 60 cc de éter y se agregan 10 gr. de etilato. Se abandona la mezcla por tres días. Tratado como en los ensayos anteriores la capa etérea dejó después de la evaporación un residuo de 26 gr. el cual se destila fraccionadamente a la presión normal. Se obtienen tres partes; I) 75°-100° (1 gr); II) 100°-135° (1,10 gr); III) 135°-150° (1,35 gr). Al destilar la última porción, el líquido se polimeriza casi instantáneamente. En las tres fracciones se efectuaron los índices de Br. con los siguientes resultados:

La solución de Br en tetracloruro de carbono se titula con $S_2O_3Na_2$ 0,1 N midiendo el I equivalente desalojado de una solución de IK.

I cc de hipos. 0,I N = 0,008 de Br.

Fracción		Sust.	Br. abs. equiv. en hipos. 0,I N	Br % encont	Promedio
1	a	gr 0,6986	61,6 cc	70,3	71,6
	b	gr 0,1924	17,3 cc	72,9	
2	a	gr 0,5172	66 cc	101,8	100,5
	b	gr 0,5580	69,5 cc	99,2	
3	a	gr 0,9168	93,1 cc	80,8	79,9
	b	gr 0,4270	42,2 cc	79,1	

Ensayo 8: 40 gramos de acroleína con 4 gr. de etilato y 50 cc de éter se calientan suavemente durante 36 horas. Al cabo de este tiempo se trata con HCl diluído y la capa etérea deja 12 gramos de un lí-

quido viscoso. Destilándolo a presión ordinaria, pasan 5 cc entre más o menos 80-100 grados de olor picante. Se producen abundantes vapores densos que no se condensan. Continuando la destilación a 13 mm de presión pasa una porción de 2 gr. hasta 140 grados. El resto se resinifica.

Indices de Br Ico de hipos. 0,I N = 0,008 de Br.

Fracción		Sust.	Hipos. 0,I N	Br % encontrado	Promedio
1	a	gr 0,2288	17,9 cc	61,8	62,6
	b	gr 0,1818	14,4 cc	63,4	
2	a	gr 0,1608	6,5 cc	32,2	33,1
	b	gr 0,2132	9,4 cc	34,1	

Ensayo 9 : Se disuelve un mol de acroleína en 60 cc de éter anhidro agregándole 11 gr. de etilato de Al. Se priva a la reacción de la acción de la luz. Después de 36 horas se trata con HCl diluído y la capa etérea separada deja por evaporación del disolvente un residuo de 26 gr. Destilándolo al vacío separamos dos fracciones, sin punto de ebullición constante.

I) 60°-80° 24 mm II) 80°-140° 24 mm

Indices de Br 1 cc S2O3Na2 0,I N = 0,008 de Br

Fracción		Sust.	S2O3Na2 0,IN	Br % encontrado	Promedio
1	a	gr 0,3102	30,6 cc	78,8	78,1
	b	gr 0,2956	28,7 cc	77,5	
2	a	gr 0,3208	33,8 cc	84,4	84,8
	b	gr 0,3015	32,2 cc	85,3	

Ensayo 10 ; 1 mol de acroleína y 5 gr de etilato son agitados en el aparato de agitación durante 6 días, privándolos de la luz.

Se pasa luego el contenido a un embudo de decantación, se lava con HCl diluído, agua y es secado con Cl2Ca.

Se obtiene un líquido viscoso. Rendimiento 7,5 gr.

Hicimos los índices de Br. con un intervalo de tres días para comprobar si la polimerización avanzaba rápidamente. El producto no acusó diferencia.

Indices de Br. 1 cc de S2O3Na2 0,I N = 0,008 de Br.

Tiempo		Sust.	S2O3Na2 N/10	Br %	Promedio
Desp. de la reac.	a	gr 0,0838	10,6 cc	101,1	101,4
	b	gr 0,0870	11,0 cc	101,7	
3 días desp.	a	gr 0,0726	9,2 cc	100,2	100
	b	gr 0,0857	10,6 cc	99,7	

Toda esta serie de ensayos va poniendo de manifiesto que los productos de la éster-condensación, si se realiza, se polimerizan.

Las fracciones destiladas que pudieran contener al éster buscado, arrojan índices de Br. muy bajos. Al acrilato de alilo le corresponde un índice de Br. igual a 285,7 %.

Los límites alcanzados para las distintas fracciones oscilan entre 62 y 101 %, valores por cierto, bastante lejanos. Es evidente que las dobles ligaduras desaparecen, en un proceso de polimerización. Para conocer el grado de polimerización, determinamos el peso molecular y además realizamos un análisis elemental de la fracción 80°-140° grados del destilado, del ensayo número 9.

An. Elem.		Peso molecular	
Sust.	0,1278 gr	Sust.	gr 0,9837
CO_2 enc.	0,2834 gr	Disolv.	gr 22,60 ac. acético
H_2O	0,1306 gr	Δ = 1,05	

Calculado para $(C_3H_4O)_n$	Encontrado	Encontrado	Calculado para C_3H_4O
C= 64,28 %	60,42 %	161,6	56
H= 7,14 %	11,42 %		

Ensayo 11 : 50 gr de acroleína y 5 gr de etilato de Al. se agitan durante 4 días. Se separa el etilato por decantación y el líquido se lava con HCl diluído, agua y se seca con Cl_2Ca. Rendimiento 10 gr.

Se divide en dos partes, una para determinar la variación de la absorción del Br. y otra para destilar.

Indices de Br. 1 cc de S_2O_3Na 0,1n = 0,008 de Br.

Tiempo	Sust.	$S_2O_3Na_2$ 0,I N	Br. %
Desp. de la reac.	gr 0,2528	51,1 cc	159,4
3 días desp.	gr 0,2940	58,2 cc	158,1
5 días desp.	gr 0,2250	43,8 cc	156,0

Peso molecular del producto total de la reacción

Sustancia gr 0,9202

Disolvente 17,8 Acético P.M. hallado 132,9

Δ = 1,51

Fracción para destilar

A la presión normal se fracciona el destilado en tres porciones.

No hay punto de ebullición constante y en el balón queda una resina.

Líquido a destilar 6 gramos.

Fracción	Gramos	Temperatura
I	1,1	50 -70
II	0,5	70 -100
III	1,2	100 -125
residuo	2,7	------

Indices de Br. 1 cc de S2O3Na2 0,1 N = 0,008 gr. de Br.

Fracción	Sust.	S2O3Na2 0,1 N	Br. %
Liq. a dest.	gr 0,2710	53,9 cc	159,1
I	gr 0,3052	104.- cc	272,5
II	gr 0,2752	66,5 cc	195,8
III	gr 0,4302	63,5 cc	118,1

Ensayo 12 : 24 gr. de acroleína, 10 gr. de etilato de Al. y 30 cc de éter anhidro se dejan en contacto durante 5 días, calentándolos los dos últimos sobre un baño maría a 30 grados. El líquido se vuelve completamente denso. Diluyéndolo con un poco de éter y centrifugando, se separa el etilato de Al. Evaporando el éter quedó el producto de la transformación, en forma de un aceite viscoso.

Indices de Br. 1 cc de S2O3Na2 0,1 N = 0,008 de Br.

Tiempo	Sustancia	S2O3Na2 0,1 N	Br %
Desp. de la reac.	gr. 0,3334	10,8 cc	26,5
Tres días desp.	gr 0,1262	3,8 cc	24,4

CONDENSACION DE LA ACROLEINA

EN PRESENCIA DE SOLUCIONES ALCOHOLICAS DE ETILATO DE ALUMINIO

Algunos ensayos previos con pequeñas cantidades nos orientaron en la técnica. Desde luego la acroleína debe estar perfectamente seca, para que no se separe hidróxido de Al., al añadirla sobre la solución alcohólica de etilato. Estos ensayos ya mostraban que los posibles productos de la reacción, aldehido etílico, alcohol alílico, o ésteres no se producían. Solamente obteníamos productos de polimerización.

Ensayo 13 : 27 gr. de acroleína disueltos en 100 cc de alcohol absoluto se echan en tres a cuatro veces sobre la solución alcohólica de etilato de Al., Se calienta suavemente a reflujo durante un día y medio hasta que el olor a acroleína ha desaparecido, no notándose en ningún momento olor a aldehido etílico. Enfriada la solución se añaden 10 cc de SO_4H_2 diluídos en 150 cc de agua. Se extrae con éter, se lava el disolvente con agua y seca con Cl_2Ca. Evaporando el disolvente deja un residuo de 22 gr. que se destilan a presión reducida separándose cuatro fracciones sin constante en el punto de ebullición. Estas fracciones son 80º-120º; 120º-140º; 140º-180º. La primera y segunda se unen para destilarlas nuevamente. Además se determinó el índice de Br. sobre el producto total de la reacción antes de la destilación y sobre las dos fracciones últimas.

Indices de Br. 1 cc de hipos. 0,1 N = 0,008 gr. de Br.

Fracción	Sustancia	Hipos. 0,1n	Br %
Antes de dest.	gr. 0,7572	34,2 cc	36,2
140º-180º	gr. 0,4972	38,8 cc	62,5
más de 180º	gr. 0,4866	45,7 cc	75,1

De las fracciones primera y segunda destiladas a 15 mm de presión, se obtienen dos, una de 100º-105º y otra de 120º-125º cuyos índices de Br. son los siguientes:

Indices de Br. 1 cc de hipos. 0,1 N = 0,008 gr. de Br.

Fracción	Sustancia	Hipos.	Br %
100º-105º	Gr. 0,4544	29,4 cc	51,6
120º-125º	gr. 0,6014	61,4 cc	88,5

Fracción 120-125.- Peso Molec.

Disolvente (Ac. acet.) gr. 22,05

Sustancia gr. 0,3390

Δ = 0,49

Peso molecular 155,4

Fracción 100-105.- Peso Molec.

Disolvente (Ac. acet.) gr. 22,05

Sustancia gr. 0,2764

Δ = 0,43

Peso molecular 148,7

Det. de C y H

Sust. 0,1558 CO_2 0,3564 H_2O 0,1454

C % 62,38 H % 10,42

Ensayo 14 : 10 cc de solución de etilato al 10 % se colocan en un balón y se le agregan 25 gr. de acroleína. Se calienta suavemente varias horas al baño maría y luego se trata como en el caso anterior. Destilándolo a 18 mm separamos dos fracciones: una que destiló aproximadamente a 83º-85º y otra a 98º-100º. De la primera se obtuvieron 6 gr., y de la segunda 2,4 gr.

Indices de Br. 1 cc de hipos. 0,1 N = 0,008 gr. de Br.

Fracción	Sustancia	Hipos.	Br %
83º-85º	gr. 0,4458	40,3 cc	72,5
98º-100º	gr. 0,4126	68,6 cc	133.-

Fracción 83º-85º.- Peso Molec.

Disolvente (Ac. acét.) gr. 22,05

$\Delta = 0,79$

Sustancia gr. 0,4010

Peso molecular hallada 117,4

Fracción 98º-100º.-Peso Molec.

Disolvente (Ac. acét.) gr. 22,05

$\Delta = 0,69$

Sustancia gr. 0,4714

Peso molecular hallado 158,1

Ensayo 15 : 100 cc de acroleína y 70 cc de solución de etilato (10 %), se calientan suavemente durante 3 horas. Una vez enfriado se pasa a una ampolla de decantación para tratarlo con SO_4H_2 diluído. Por sucesivos tratamientos con agua, se separa una capa más densa que el agua. Esta porción es secada con Cl_2Ca y destilada (Porción A.)

De las aguas madres se hace un extracto etéreo, el cual también se destila (Porción B.)

Porción A a 17 mm
- 1) 40-60
- 2) 60-70
- Resina

Porción B a pres.norm.
- 1) hasta 100 (10 cc)
- 2) 100-110 (22cc)
  - Hasta 100 (15 cc)
  - 100-105 (2cc)
  - 105-107 (1cc)
  - Resina
- 3) 110-112 (2cc)
- Resina

Indices de Br. 1 cc de hipos. = 0,008 gr. de Br.

Fracción	Sust.	Hipos.	Br. %
Porción A antes destilac.	gr. 0,5306	45,7 cc	68
Porción B dest. hasta 100	gr. 0,3364	40,8 cc	97
Porción B rectif. hasta 100	gr. 0,4498	59,6 cc	106
Porción B rectif. 100-105	gr. 0,4302	55.- cc	102

Todos los ensayos realizados hicieron perder la esperanza de obtener el éster acrílico. Sin embargo llevamos aún a cabo una última

reacción fraccionando cuidadosamente, para poder separar si fuera posible, alguna especie química que nos orientara sobre el curso de la reacción.

Ensayo 16 : Se dejaron durante 8 días a la temperatura de 50 grados en un termóstato, 130 gr. de acroleína y 105 cc de solución de etilato al 10 %. Pasamos el líquido a una ampolla de decantación donde lo tratamos con SO_4H_2 diluído y luego lo extraímos con éter. Se lava el extracto con solución concentrada de SO_3HNa, luego agua y se seca con Cl_2Ca. Destilando el disolvente, quedó un residuo líquido denso (80-100 cc) que se destiló.

Presión	Temperatura	Porción N
15 mm	43-53 grados	1
" "	73-83 "	2
" "	83-96 "	3
" "	93-103 "	4
" "	103-113 "	5
1 mm	90-136 "	6
0,1 mm	130-164 "	7
Residuo: resina		

Indices de Br. 1 cc de hipos. 0,1 N = 0,008 gr. de Br.

Fracción	Sustancia	Hipos.	Br. %
1	gr. 0,4212	26,8 cc	51.-
2	gr. 0,4346	36,1 cc	66,3
3	gr. 0,4688	40,5 cc	68,9
4	gr. 0,4050	52,3 cc	103,5
5	gr. 0,4644	69,7 cc	120,0
6	gr. 0,4640	61,7 cc	106,0
7	gr. 0,4552	67,3 cc	118,0

Pesos moleculares

Disolvente: benzol 22,05 gr.

Fracción	Sustancia	Δ	P.M.
1	gr. 0,1784	0,29	117,5
2	gr. 0,1982	0,30	150,3
3	gr. 0,2338	0,28	148,9
4	gr. 0,2554	0,31	176,1
5	gr. 0,2580	0,28	164,3
6	gr. 0,2744	0,21	131,1
7	gr. 0,6956	0,22	348,1

RESUMEN DE LAS EXPERIENCIAS EFECTUADAS

Nº	Acroleína		Al(CEt)3	Tiempo de reac.	Principales frac. obtenidas	Br %	P.M.	C	H
1	2 cc		0,5 gr	alg.min.	no se destiló	-	-	-	-
2	17 gr		3 gr	1 H	100-130(pr.nor)2cc resina	-	-	-	-
3	115 gr		11,5 gr	5 días	60-80(P.n.) 13,5gr 80-100 " 4,5gr 100-175 " 11 gr resina -	- - -	- - -	- - -	- - -
4	10 gr		2 gr	36 h	arrastre/vapor sin resultado	-	-	-	-
5	acr.eter								
	10g	10cc	2 gr	36 h	100-101 (30 mm)	-	-	-	-
6	56g	60cc	11 gr	36 h	extrac.eter.16,5gr muy viscoso	-	-	-	-
7	50g	60cc	10 gr	3 días	75-100(P.n) 1gr 100-135 " 1,1gr 135,150 " 1,4gr resina	71,6 100,5 79,9	- - -	- - -	- - -
8	40g	50cc	4 gr	36 h	80-100(P.n) 5cc 100-140(13mm) 2gr resina	62,2 33,1	- -	- -	- -
9	56g	60cc	11 gr	36 h	60-80 (24mm) 80-140 " " resina	78,1 84,8	- 161,6	- 60,42	- 11,42
10	56g	--	5 gr	6 d/agit	extrac.eter 7,5gr	101,4	-	-	-
11	50g	--	5 gr	4 d/agit	producto total 10g 50-70 P.n 1,1 gr 70-100 P.n 0,5 gr 100-135 " 1,2 gr resina 2,7 gr	159,1 272,5 195,8 118,1	132,9 - - -	- - - -	- - - -
12	24g	30cc	10 gr	5 días	Prod.de la reac. muy viscoso	26,5	-	-	-

Nº	Acroleína	Al(OEt)3	Tiempo de reac.	Principales frac. obtenidas	Br %	P.M.	C	H
	Acroleína	Sol.alcoh. etilato						
13	27 gr	100 cc	36 h	Prod reac. 22 gr 100-105 15 mm 120-125 " " resina	36,2 51,6 88,5	- 148,7 155,4	- 62,38 -	- 10,42 -
14	25 gr	10 cc	4-6 h	83-85 18mm 6 gr 98-100 " " 2,4 gr	72,5 133.-	117,4 158,1	- -	- -
15	100 cc	70 cc	3 h	40-60 17mm 60-70 " " hasta 100 15 cc 100-105 2 cc 105-107 1 cc	68.- 106.- 102.- -	- - - -	- - - -	- - - -
16	130 gr	105 cc	8 días	43-53 15mm 15mm 73-83 " " 83-96 " " 93-103 " " 103-113 " " 90-136 1 mm 130-164 0,1 mm	51.- 66,3 68,9 103-5 120,- 106.- 118.-	117,5 150,3 148,9 176,1 164,3 131,1 348,1	- - - - - - -	- - - - - - -

VARIACION DE LA FUNCION ALDEHIDO Y DE LA DOBLE LIGADURA DE LA ACROLEINA POR ACCION DEL ETILATO DE ALUMINIO

El análisis de los resultados obtenidos en las distintas reacciones efectuadas, muestran que el éster no se produce.

Las propiedades químicas y físicas de los productos de la reacción así como sus puntos de ebullición, peso molecular e índice de Br., indican más bien, que son originados por otras reacciones, posiblemente realizadas con una velocidad mayor de reacción, de la que corresponde a la estercondensación. Es decir, parece tratarse de procesos de polimerización.

Las medidas de los índices de Br., fueron siempre muy bajas, y observamos ya, que varían con el curso del tiempo, tendiendo a estabilizarse. A fín de conocer esa variación efectuamos determinaciones periódicas de doble ligadura, y juntamos a ellas las correspondientes a la función aldehido, que sin duda, debía desaparecer también.

METODOS DE DOSAJE

Dosaje de la acroleína:

Los métodos comunes de dosaje de aldehidos no pueden aplicarse a la acroleína porque los álcalis la polimerizan casi instantaneamente.

Por otra parte ese aldehido presenta una gran resistencia a combinarse con la hidroxilamina. Nuestros experimentos nos han demostrado que el método de dosaje de aldehidos descripto en Sudborough (17) no es aplicable por cuanto aún después de muchas horas no se registra variación del título de la solución de hidroxilamina.

Ensayo : 0,231 gr. de acroleína se disuelven y se llevan a volumen de 100 cc con solución N/5 de hidroxilamina libre en alcohol absoluto. Muestras de 10 cc tomadas después de 1; 6; 24 y 48 horas, al ser tituladas con SO_4H_2 N/5 no han revelado ninguna variación del título frente a los ensayos en blanco efectuados en esos mismos intervalos.

La condensación con fenilhidrazina, tampoco permite efectuar el dosaje de la acroleína porque ella no dá lugar a la formación de hidrazona sino a derivados cíclicos del pirrazol.

En toda la bibliografía consultada parece no hallarse más que un solo método especial para el dosaje de la acroleína y es el propuesto por Ivanov (18) que se funda en la conocida fijación del SO_3HNa por los aldehidos, retitulando el exceso de bisulfito con iodo.

Como este método no pudo consultarse en el original por no hallarse a nuestro alcance la revista aludida, hubimos de reconstruirlo con los datos extraídos de los resúmenes (19) y por eso resultará interesante describir el procedimiento seguido.

Preparación de las soluciones:

Solución de iodo : 5 gr. de ioduro de potasio se disuelven en la menor cantidad posible de agua y se añaden 4,8 gr. de iodo resublimado. Se lleva a 1000 cc y se titula con $S_2O_3Na_2$ N/10, corrigiéndo el título por adición de agua hasta que 10 cc de solución de I se corresponden con 3,5 cc de $S_2O_3Na_2$ N/10.

Solución de bisulfito de sodio : Se partió de una solución comercial de bisulfito de sodio al 30 %; 6 cc de esta solución se llevan a 1000 cc y se obtiene así una solución algo concentrada que se diluye con agua, hasta que 10 cc de ésta se correspondan exactamente con 10 cc de la solución de iodo anterior. Cada cc de ésta solución corresponde a 0,001 gr. de acroleína.

Según las indicaciones de Ivanov, las soluciones de acroleína para dosar deben ser hechas en alcohol de 96 grados y de una concentración no mayor de 1 mgr. de acroleína por cc de solución.

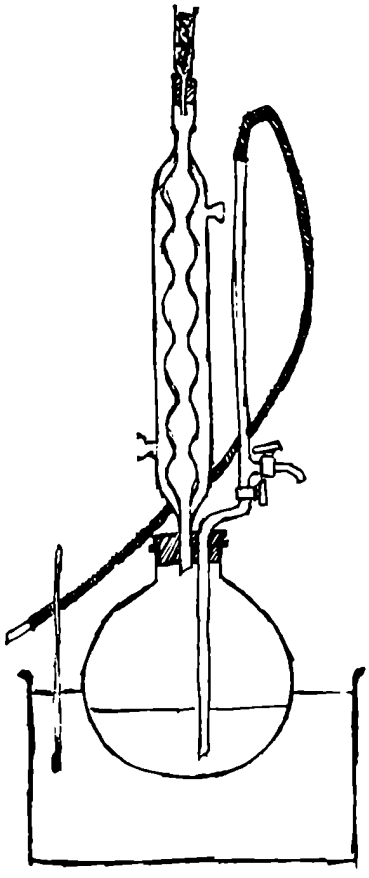
Ensayo : Se preparó una solución tipo, pesando la acroleína y llevando luego a volumen, Por dilución conveniente de esta solución, separamos cuatro muestras. 10 cc de cada solución se adicionan de 15 cc de solución de bisulfito de sodio. Se abandona en frío y en la obscuridad durante 6 horas y luego se dosa el exceso de bisulfito con la solución de iodo. Como 1 cc de la solución de bisulfito equivale a 0,001 gr. de acroleína y las soluciones de iodo y bisulfito se corresponden, la lectura directa nos dá la concentración en 10 cc

Solución acroleína	Contiene p.1000	Hallado p.1000	% hallado
Nº 1	gr. 1,08	gr. 1,05	97,5
Nº 2	gr. 0,75	gr. 0,71	94,6
Nº 3	gr. 0,37	gr. 0,38	101,5
Nº 4	gr. 0,18	gr. 0,12	66,8

Otro procedimiento interesante consiste en la fijación de Br., sobre la doble ligadura de la acroleína, operando con soluciones de Br. en Cl4C o Cl3CH. La solución de acroleína en esos mismos disolventes es adicionada de un exceso de solución normal de Br2 y después de 20 minutos de contacto en la obscuridad se dosa el exceso de Br., desalojando una cantidad equivalente de iodo que se titula con S2O3Na2 N/10.

Este procedimiento no dió resultados tan exactos como el anterior, pero en cambio permite trabajar con soluciones de acroleína de una concentración del 10 %.

Solución acroleína	Contiene	Hallado	% hallado
Nº 1	gr. 0,5 en 5 cc	gr. 0,48	96,0
Nº 2	gr. 0,05 en 10cc	gr. 0,046	92,0
Nº 3	gr. 0,025 en 10cc	gr. 0,023	92,2
Nº 4	gr.0,0125 en 10cc	gr. 0,010	80,0



Para utilizar estos métodos en nuestros ensayos sobre la variación de las funciones, en la acroleína, procedimos de la siguiente manera: en un balón de 100-150 cc provisto de un refrigerante ascendente y de una bureta de 5 cc, dividida al 0,1 de cc, se vierten 30 gr. de acroleína y 15 cc de solución de etilato de Al. al 20 %.

Al iniciarse la reacción y en períodos sucesivos de 24 horas cada uno hasta un término de 9 a 10 días se realizan dosajes de la función aldehido y doble ligadura. Para la primera se toma un centímetro cúbico, se lleva a 100 en un balón aforado y 10 de ésta a 100 cc nuevamente, es decir, habremos hecho una dilución de 1/1000 (con alcohol de 96). Sobre 5 o 10 cc de esta solución, se agrega el bisulfito de sodio, etc., y se sigue el método descripto. Para la doble ligadura se toma 0,5 cc, se diluye con 10-15 cc de Cl4C, se agregan 5 cc de la solución de Br. o más si se decolora y se continúa en la forma descripta.

Los porcentajes se refieren a 100 cc.

1º ensayo: A LA TEMPERATURA ORDINARIA.-ACROLEINA 30gr, ALCOHOL 15cc aproximadamente 55 % de acroleína

Función aldehido 1 cc de SO3HNa = 1 mgr de acroleína

Tiempo	cc de SO3HNa para 10 cc de dil.	Acroleína %
0	5,4	54
1	5,4	54
2	5,2	52

Tiempo	cc de SO3HNa para 10 cc de dil.	Acroleína %
3	5,3	53
4	5,1	51
5	---	--
6	---	--
7	4,8	48

Indice de Br. 1 cc de S2O3Na2 = 0,016 gr. de Br.

Tiempo	cc de S2O3Na2 para 0,5 cc de sol.	Br %	Acroleína en 100 cc
0 días	84,5	270	53
1 "	81,5	260	51
2 "	80,0	255	50
3 "	81,5	260	51
4 "	80,0	250	49
5 "	---	---	--
6 "	---	---	--
7 "	75,0	239	47

IIº ensayo a 50 grados de temperatura. Acroleína 30 gr. Solución alcohólica de etilato de Al. al 20 % 15 cc.

Función aldehido: 1 cc de SO3HNa = 1 mgr. de acroleína

Tiempo	cc de SO3HNa para 10cc de dil.	Acroleína en 100 cc
0 días	5,4	54 gr.
1 días	4,9	49 gr.
2 días	3,5	35 gr.
3 días	3,5	35 gr.
4 días	3,3	33 gr.
5 días	3,4	34 gr.
6 días	---	--
7 días	2,5	25 gr.

Tiempo	cc de SO3HNa para 10cc de dil.	Acroleína en 100 cc
8 días	2,3	23 gr.
9 días	2,2	22 gr.
10 días	2,3	23 gr.

Indices de Br.: 1 cc de S2O3Na2 = 0,016 gr. de Br.

Tiempo	cc de S2O3Na2 para 0,5cc de sol.	Br %	Acroleína en 100 cc
0 días	81,5	260	51
1 días	57.-	178	35
2 días	28,8	76,5	15
3 días	22,4	71,5	14
4 días	15,9	51.-	10
5 días	17,5	56	11
6 días	---	--	—
7 días	14,4	46	9
8 días	14,4	46	9
9 días	12,8	40,8	8
10 días	11,1	35,6	7

Gráfico de las variaciones del índice de Br
(Gráfico I)

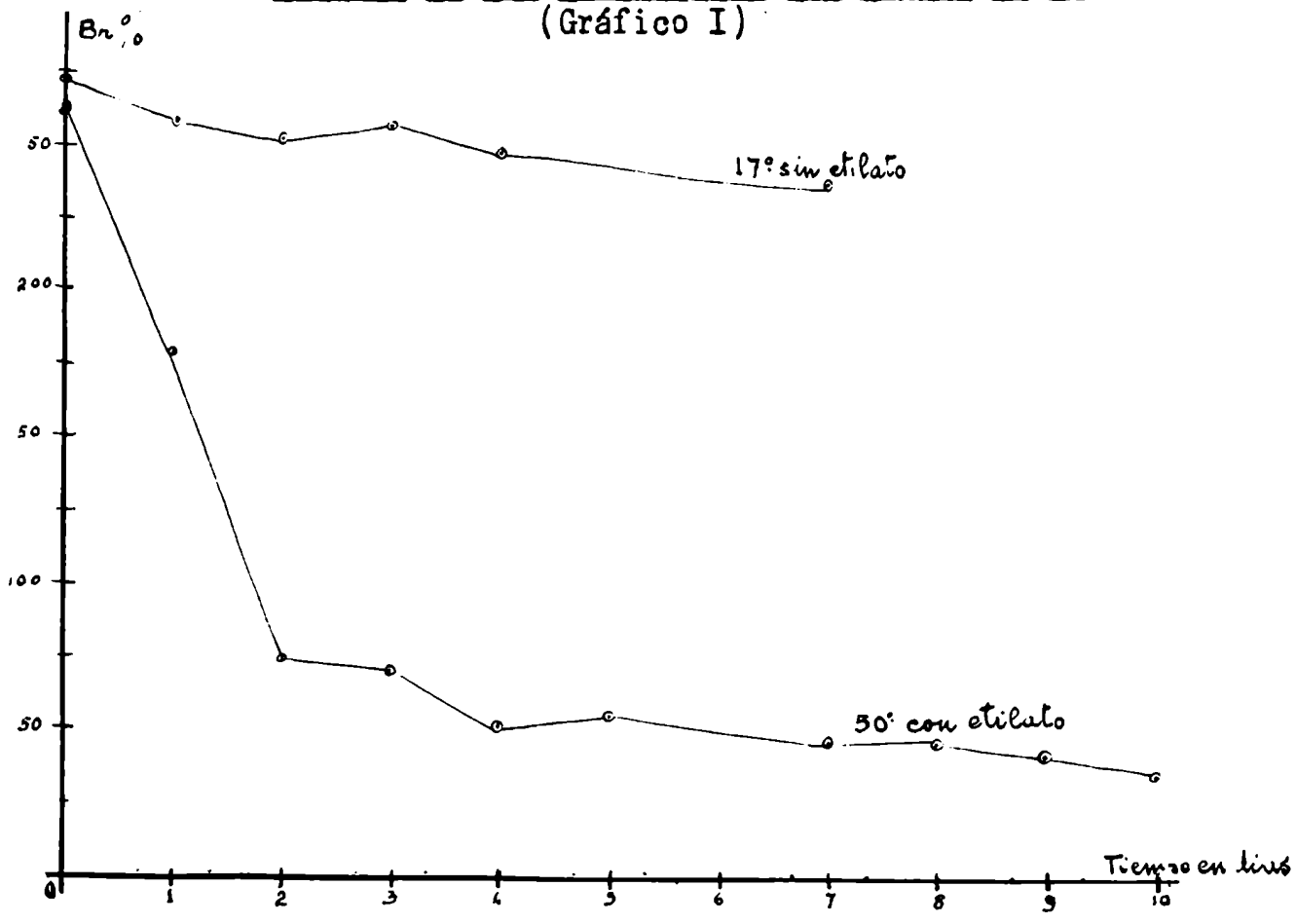
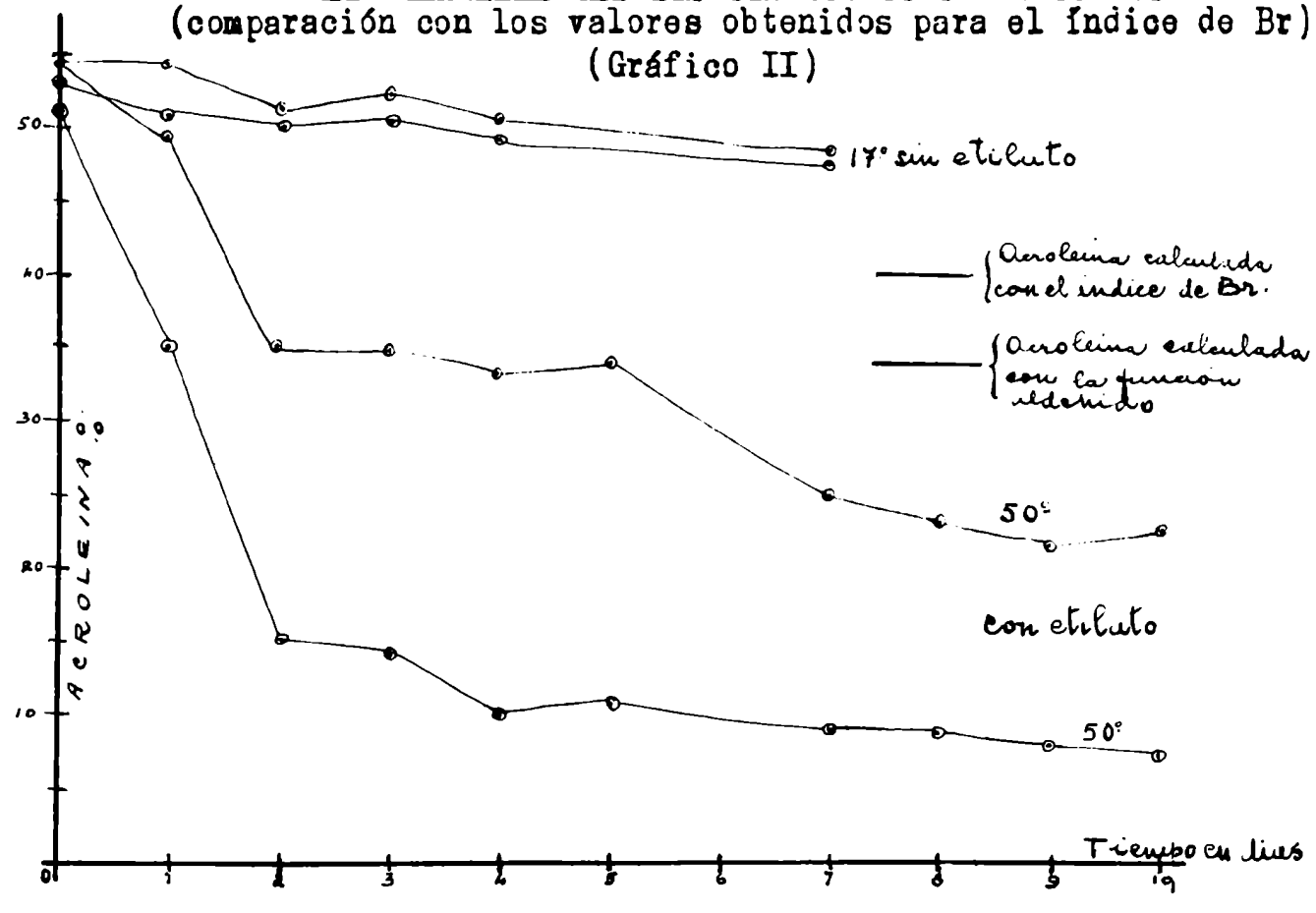


Gráfico de las variaciones de la función aldehido, representada por los valores de la acroleína
(comparación con los valores obtenidos para el índice de Br)
(Gráfico II)



DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Comparando los distintos valores obtenidos, llama bien pronto la atención los bajos índices de Br. y además, las elevadas temperaturas de destilación de los productos. Estas constantes se alejan mucho de las que pudieran corresponder al éster.

Aún en las reacciones llevadas más cuidadosamente no se logró aislar una especie pura, que, aunque no se identificara con el éster, por lo menos hubiera podido insinuarnos algo sobre el curso de la reacción.

A pesar de la escasa cantidad de éster disponible preparado por el camino indicado al comienzo, pudimos comprobar que no es muy inestable y resiste a tratamientos similares a los que fué sometida la acroleína. Excluyendo toda posibilidad de poseer el éster y atendiendo a las características de las substancias obtenidas (aspecto, consistencia, continuidad de la destilación, resinas residuales, pesos moleculares), vemos que revelan indicios muy claros de una polimerización.

En algunos análisis efectuados, el porcentaje de C y H es muy cercano al de los valores de la acroleína o un múltiplo de ella; en cambio el peso molecular es más elevado, corresponde aproximadamente a múltiplos de 3 a 7 moléculas de acroleína con bajos índices de Br.

El índice de Br. es relativamente alto en las primeras fracciones destiladas, donde pasa la acroleína sin reaccionar.

Se notan pocas variaciones prolongando el tiempo de reacción o bien variando las proporciones de los componentes. Diluyendo la acroleína con éter se consigue regular mejor la reacción y el sustituir el éter y etilato por soluciones alcohólicas de etilato, sola-

mente aventaja mayor limpieza en el trabajo. En este caso no pudo ser aislado, además del éster acrílico, ni alcohol alílico, acetaldehido, acrilato de etilo, o acetato de alilo. Se obtuvieron polimeros muy semejantes a los casos anteriores.

Refiriéndonos ahora a las variaciones de los índices de Br. (gráfico I) y de la función aldehido representada por la cantidad de aldehido, (gráfico II, tinta negra) observamos un hecho notable. Mientras ambas funciones permanecen sensiblemente constantes durante 7 días para la acroleína sin catalizador, sufren grandes variaciones contínuas al agregarle etilato.

Los índices de Br. bajan rápidamente en el curso de los dos primeros días de 260 % a 76 % y luego disminuyen paulatinamente de 76 % a 35 % en el término de 8 días.

Las cantidades de acroleína deducidas de la función aldehido, disminuyen también bajo la influencia del etilato, pero más regularmente.

Si representamos ahora los índices de Br. por la cantidad de acroleína equivalente, (gráfico II, tinta roja) se podrá comparar esta curva con la de la función aldehido y observamos entonces que la correspondiente al índice de Br. corre por debajo de la curva de la función aldehido. Esto equivale a decir que la doble ligadura disminuye más de prisa que el carbonilo aldehídico. Por lo tanto en este proceso de polimerización, la doble ligadura interviene más activamente que el carbonilo.

CONCLUSIONES

En las condiciones de trabajo de las experiencias, el etilato de Al. no produce la estercondensación de Tistschenko en la acroleína. Actúa en otro sentido, como catalizador de un proceso de polimerización, en el cual la ligadura etilénica juega un papel preponderante.

BIBLIOGRAFIA

1.- Annalen der Chemie t.3, 254-261

2.- " " " t.88, 129

3.- Centralblatt 1901-I-1266

4.- " 1906-II-1309-1552

5.- Bull. de la Soc. Chim. de France t.35 (1924) 360

6.- " " " " " " " t.37 (1925) 587

7.- Annalen der Chemie t. 167, 230

8.- Anales de la Asoc. Qca. Arg. XVIII, 100

9.- Annalen der Chemie t.167, 224

10.- Journ. Am. Soc. t.105 (1914) 2668

11.- Annalen der Chemie t.167 (1873) 240

12.- Journ. Am. Soc. t.105 (1914) 2668

13.- Annalen der Chemie t.167, 230

14.- " " " t.167, 250

15.- Berichte Deut. Chem. Gesell. t.53 (1920) 719

16.- Bull. de la Soc. Chim. de France t.37 (1925) 537

17.- Sudborough y James.-Practical Organic Chemistry pag. 225

18.- Ivanov. Arch. Hyg. 73, 307

19.- Chem. Abstr. t.5 (1911) 2528 y Cent. 1911-II-885

Trabajo efectuado en el laboratorio de Química Orgánica
de la Facultad de Ciencias Exactas.
Cátedra del Prof. Enrique V. Zappi.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES · BIBLIOTECA