

Tesis de Posgrado

Acción del cloruro de cianógeno sobre las sales alcalinas de ácidos orgánicos

Bouso, Oscar

1947

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:

Bouso, Oscar. (1947). Acción del cloruro de cianógeno sobre las sales alcalinas de ácidos orgánicos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0491_Bouso.pdf

Cita tipo Chicago:

Bouso, Oscar. "Acción del cloruro de cianógeno sobre las sales alcalinas de ácidos orgánicos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0491_Bouso.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

ACCIÓN DEL CLORURO DE CIANOGENO SOBRE LAS SALES ALCALINAS

DE ACIDOS ORGANICOS

por Oscar Bouso

para optar al título de Dr. en Química

Bouso 491

- 1947 -

Trabajo efectuado en
los Laboratorios de la
Cátedra de Química Orgánica
Profesor Enrique V. Zappi

Padrino de Tesis

Profesor Doctor Enrique V. Zappi.

A MIS PADRES.-

ACCION DEL CION SOBRE LAS SALES ALCALINAS DE
LOS ACIDOS ORGANICOS
BASES PARA UNA NUEVA SINTESIS DE NITRILOS EN GENERAL

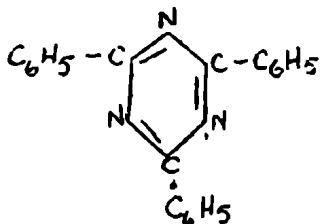
- I N T R O D U C C I O N -

En el año 1857, Clöz, estudiando una sustancia nueva, la ciazienina (trímera del benzonitrilo), que obtenía por interacción del cloruro de benzoílo y el cianato de potasio, propuso, basándose en una permuta de radicales entre ambos reactivos, un nuevo método de obtención del benzonitrilo, y al respecto, escribió las siguientes palabras (1): "Es así, que el benzoato de potasio, bien seco, sometido a la acción del cloruro de cianógeno gaseoso a 160°C, produce grandes cantidades de benzonitrilo, como se demuestra por el análisis y las propiedades del producto".

La lectura del citado trabajo, sugerida por nuestro Profesor y maestro Dr. Enrique V. Zappi, nos llevó a investigar el desarrollo ulterior de tan interesante reacción, citada por otra parte, en el Beilstein (2); esta investigación nos hizo llegar a la conclusión de que no ha sido considerada en absoluto por los investigadores, dado que no se observó referencia alguna a ella en la literatura.

Pareció pues, interesante, reproducir la reacción, teniendo en cuenta que las palabras transcriptas constituyen la única indicación al respecto dada por Clöz, lo que significaba que nos hallábamos ante una falta absoluta de detalles experimentales sobre el tema.

El desarrollo de la reacción entre el ClCN y el benzoato de potasio, y la exposición de las observaciones efectuadas, son el objeto principal del presente trabajo. De él surge que puede elaborarse un método nuevo de síntesis del benzonitrilo, de rendimiento comparable a los conocidos para otros métodos de uso común, y que produce simultáneamente, cantidades apreciables del trímero cíclico, la ciazienina o 2-4-6 trifenil 1-3-5 triazina:



Logrado este fin, se extendió la reacción a otras sales, con miras a obtener las bases para una síntesis general de nitrilos, tanto grasos como aromáticos. No hemos tratado de preparar un gran número de estos cuerpos, sino que aplicamos la reacción a algunos ácidos que, por su neto carácter graso o aromático, o por los sustituyentes incluídos en su molécula, podían poner de manifiesto características diferenciales, es decir, aplicamos el método a compuestos "clave", para determinar su eficacia y generalidad. De los resultados obtenidos, algunos positivos y otros no, tratan las páginas que siguen.

Es con este espíritu que sometemos este trabajo a la consideración de los Sres. Profesores, para optar al título de Doctor en Química, en cumplimiento de las disposiciones vigentes.

Profundamente agradecemos aquí, la tutela del Dr. Enrique V. Zappi, que nos ha dispensado el honor de guiarnos en este nuestro primer paso en la senda de la investigación científica. Asimismo, queremos dejar constancia de nuestro agradecimiento al Dr. Emilio A. Calderón, en quien hallamos constante apoyo y consejo en los momentos difíciles de nuestra labor.

C O N S I D E R A C I O N E S

G E N E R A L E S

De las sustancias preparadas para ser usadas en el presente trabajo, la única que ofrece particularidades dignas de mención es el Cloruro de Cianógeno o ClCN, por lo que le dedicaremos algunas palabras, con el objeto de hacer notar sus características.

Esta sustancia es, en las condiciones normales de temperatura y presión, un gas incoloro, sofocante, que irrita las mucosas y provoca el llorimeo en concentraciones tan bajas, que no llega a notarse su olor, siendo éste tan notable y penetrante; que provoca, en caso de inhalación, la paralización más o menos intensa del aparato respiratorio, y el vómito, y que, en el trabajo normal, sin accidentes ni pérdidas notables, produce después de un tiempo dolores de cabeza, poco intensos, pero prolongados.

Estas propiedades agresivas tan marcadas, junto con su baja dosis letal, lo han sugerido como gas de guerra, pero su uso no ha sido intenso, debido a su escasa permanencia (3).

Pese a ello, el trabajo con el ClCN no ofrece graves peligros si se tiene la precaución de usar aparatos de cierres herméticos (tapones de goma, etc.), dispuestos en vitrinas de buen tiro, o en lugares de abundante ventilación, y sobre todo, si se toman las debidas precauciones para evitar su inhalación y se trabaja con cantidades pequeñas, para que, en caso de accidente, no puedan producirse concentraciones locales peligrosas.

Por otra parte, sólo la inhalación del ClCN produce los inconvenientes apuntados, pues la piel soporta impunemente el contacto con gotas del producto líquido, siendo el único efecto observable en esos casos, una sensación de frío intenso, provocada por la rápida e-

vaporación, según hemos podido comprobarlo experimentalmente.

Puede decirse pues, que un operador entrenado conseguirá trabajar con este compuesto, sin riesgos mayores que los ofrecidos por tantas sustancias "inofensivas" que se utilizan a diario; se logrará así, lo esperamos, una mayor aplicación de este cuerpo tan reactivo y tan interesante desde el punto de vista de la síntesis orgánica.

El ClON se solidifica por enfriamiento en hermosas y grandes agujas blancas, cuya temperatura de fusión parece no haber sido definitivamente establecida; así, Wurtz (4), en uno de los primeros trabajos sobre esta sustancia, indicó un P.F. de -5 a -6°C . Más tarde, Mauguin y Simon (5), en un trabajo fundamental, dieron como P. . -8°C , dato que fué corroborado por Fierce y Green (6), pero posteriormente, Cook y Robinson (7), señalaron un valor de $-6,5^{\circ}\text{C}$.

El ClON sólido, pasa por fusión a un líquido móvil, incoloro, de alta tensión de vapor, que hierve a una temperatura cercana a los $12,5^{\circ}\text{C}$, pudiéndose repetir respecto del P. Eb., lo mismo que se dijo del P.F. como se ve a continuación: Wurtz en su citado trabajo, indicó P.Eb. $15,5^{\circ}\text{C}$, cifra que fué también indicada por Salet (8). Regnault (9) estudió por su parte, la tensión de vapor del líquido, señalando para una presión ambiente de 760 mm de Hg, el valor P.Eb.: $12,66^{\circ}\text{C}$, dando además la ecuación:

$$\log_{10} p = 7,80466 - \frac{1406,4}{T}$$

como representativa de la curva de tensión de vapor. Esta ecuación, sin embargo, no indica un P.Eb. de $12,66^{\circ}\text{C}$, sino de $11,2^{\circ}\text{C}$, como lo comprobaron Cook y Robinson (ya citados), por lo cual estos investi-

gadores retomaron la investigación y llegaron a una ecuación de coefi-
cientos algo distintos:

$$\log_{10} p = 7,80477 - \frac{1406,3}{T}$$

con la cual se obtiene, para 760 mm de H_g, un P.Eb. de 12,55°C. Datos
de densidades a varias temperaturas, pueden verse también en el mismo
trabajo, y no los transcribiremos en mérito a la brevedad, limitándo-
nos a señalar que la densidad del ClCN líquido oscila alrededor de
1,2 g/cm³ a 0°C.

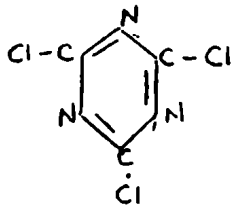
La solubilidad del gas fué estudiada por Sérullas (10), quien
indicó que:

1 vol H ₂ O disuelve (a p. amb.)	25 vol de ClCN gas (app.6,5%)
1 vol éter " " "	50 vol de " " (" 13 %)
1 vol alcohol " " "	100 vol de " " (" 26 %)

(Los porcentajes están dados en peso.)

En cuanto a propiedades químicas, las presenta muy notables
y ellas han dado lugar a controversias sobre su estructura.

Así, por acción del Cl (4), (11), y del HCl (12), el ClCN
pasa a la forma trímica cloruro de cianurilo:



y reacciona cuantitativamente con soluciones acuosas calientes de I₂,
SO₂ y SH₂, según Chattaway y Wadmore (13).

La reacción con el NO_3Ag en solución acuosa ha sido indicada como negativa por Sérullas (ya cit), pero Zappi (14), ha demostrado que sólo es lenta al principio y que en un término de algo más de 2 horas, se logra una precipitación completa del Cloro como ClAg .

El mismo Zeppi indicó también que la reacción con la mezcla ~~erroco-férrica~~ es negativa, no precipitando azul de Prusia ni inmediatamente ni después de un tiempo.

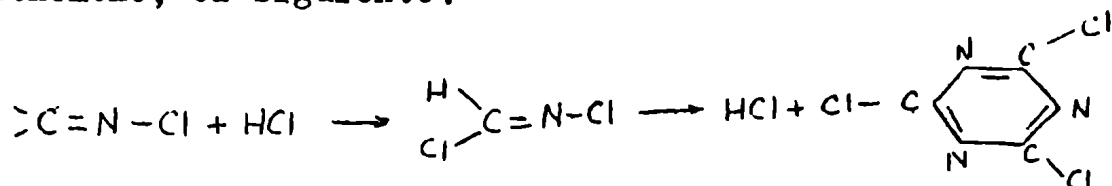
Estas reacciones, que sugieren una estructura isonitrílica del ClCN , se contradicen con otras, sobre todo cuando actúa sobre cuerpos orgánicos.

En un principio se aceptó que el ClCN existía en dos formas isómeras, una normal o nitrílica: $\text{N} \equiv \text{C} - \text{Cl}$, y otra "iso" o carbilamínica: $>\text{C} = \text{N} - \text{Cl}$; extendiéndose a este cuerpo, conceptos aplicados al ácido cianhídrico. Se indicaba un P.Eb. de -15°C , para la forma iso o "gaseosa", y un P.Eb. de 15°C para la forma normal o "líquida", y estos isómeros fueron descriptos por Moissan en su célebre "Traité". Estas ideas recibieron un fuerte apoyo por parte de Grignard y Bellet (15), al estudiar la reacción del ClCN con los derivados órgano-magnesianos, pero debió reconocerse su falsedad con la publicación del trabajo de Mauguin y Simon ya citado, quienes demostraron palmariamente la existencia de una sola forma del cuerpo.

Se planteó ^{entonces} el problema de determinar la verdadera estructura de esa única forma y explicar las reacciones anormales, dificultad que antes se salvaba echando mano de uno u otro isómero según conviniera.

Los citados Chattaway y Wadmore, se mostraban partidarios de una forma carbilamínica ($>\text{C} = \text{N} - \text{Cl}$), dando como argumento la facili

dad con que el HCl polimeriza al ClCN, e indicando como mecanismo del fenómeno, el siguiente:



Por otra parte, la reacción de Friedel y Crafts aplicada al ClCN da, como se verá más adelante, nitrilos, lo que está a favor de la forma nitrílica ($\text{N} \equiv \text{C} - \text{Cl}$).

Gutman (16) trató de resolver el problema, proponiendo fórmulas cíclicas, pero no tuvo mayor éxito, y fué Zappi quien más avanzó en este camino, mostrando con las reacciones del NO_3Ag y de la mezcla ferroso-férrica, que la estructura más lógica del ClCN es la isonitrílica o carbilamínica; posteriormente (17), confirmó esta conclusión por medio del estudio refractométrico de la sustancia, e indicó que la explicación de las reacciones anormales no debe buscarse exclusivamente en la estructura del ClCN, sino en las polaridades relativas del Cl y del grupo CN, frente a los distintos reactivos orgánicos e inorgánicos.

El ClCN ha sido usado profusamente en la Química Orgánica, aunque más lo ha sido el BrCN. Sin pretender cubrir todo lo realizado con los haluros de cianógeno, indicaremos algunas reacciones de estos cuerpos con sustancias orgánicas, citando, como es lógico, al ClCN preferentemente.

Clöez, ya citado al principio, estudió la reacción del ClCN sobre el alcoholato de sodio (18), obteniendo un compuesto que llamó "cianetholina", cuya polimerización generaba el éster etílico del ácido

do cianúrico (19).

En este camino, Hoffman (20), buscó obtener tales ésteres, pero no se manifestó partidario del uso del ClCN , coincidiendo en esta opinión, Ponomarew (21).

Friedel y Crafts (22), tentaron la producción de nitrilos a partir de los haluros de cianógeno, en presencia del Cl_3Al . Tanto ellos como Folina (23) encontraron que, si bien estos cuerpos actúan como cianurantes, frecuentemente se comportan como halogenantes. Al respecto, es notable el caso del ICN , que produce exclusivamente iodo-derivados (24).

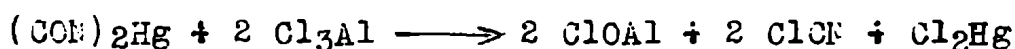
Con los mismos fines, Scholl y colaboradores (25, 26, 27), hicieron notar que el BrCN reaccionando con hidrocarburos aromáticos en presencia del Cl_3Al , sólo da trazas de nitrilos, resultando en cambio, p.ej., con benceno a 50°C , grandes cantidades de ciafenina, resultante probablemente de la polimerización del haluro a derivado cianúrico y reacción posterior con el benceno. Del mismo modo, tampoco se obtuvieron los nitrilos del tolueno, xileno y p-cimeno. Con el anisol, por el contrario, se obtuvo una mezcla de anisonitrilo y de p-bromo-anisol, aceptándose en este caso que, debido a la mayor reactividad del anisol, la condensación se produce antes de la polimerización del BrCN .

Más tarde, Karrer y Zeller (28), obtuvieron benzonitrilo usando BrCN recién preparado y exceso de benceno, en presencia de Cl_3Al y llegaron, por un proceso semejante, a los nitrilos del tolueno y del antraceno. Posteriormente, la reacción se generalizó más aún, pero no nos extenderemos sobre ella, pudiendo verse detalles al

respecto, en la monografía de Thomas sobre el Cl_3Al en la Química Orgánica (29).

Análogos trabajos se realizaron con el ClCN y el ICN . El primero muestra reactividad y resultados semejantes a los indicados, no así el segundo.

El citado Scholl trabajó además con una mezcla de Cl_3Al y fulminato de mercurio, que producen ClCN en estado nascente:



obteniendo nitrilos con buenos rendimientos. Este investigador notó (30) que según la pureza del Cl_3Al usado, resultaban nitrilos o aldehídos. Para explicar esta anomalía, estudiaron el tema Nef, (31) y luego Böseken (32), y dieron un mecanismo de reacción.

La condensación del benceno a cianfenina por acción de los haluros de cianógeno y el Cl_3Al , según Scholl y Norr (25), llegó a ser utilizada industrialmente para la obtención del ácido benzoico por hidrólisis de la cianfenina, y según la patente correspondiente (33), el rendimiento oscilaría de 83 a 96%. Posteriormente fueron concedidas otras patentes para productos colorantes para hidrocarburos, correspondientes a derivados análogos del fenantreno, pireno, criseno, carbazol, etc. (34).

También se obtuvieron nitrilos, derivados del tiofeno (24, 28), junto con pequeña cantidad de bromo-tiofeno (35), por acción del BrCN sobre aquel, en presencia del Cl_3Al .

Por otra parte, fuera de la preparación de nitrilos, se han descrito muchas otras reacciones, de las que indicaremos algunas:

Investigadores italianos (Pellizzari y Cantoni (36), Pellizzari

ri y Roncagliolo (37), Reppetto (38)) y alemanes, (Stolle (39) y Stollé y Hoffmann (40)), estudiaron profundamente la obtención del Clorhidrato de Diamino-guanidina, junto a otros compuestos, por reacción entre el ClCN y la hidrazina. Asimismo, pueden obtenerse en forma semejante, otros derivados de la guanidina, p.ej., la difenil-diamino-guanidina, usando la fenilhidrazina (Pellizzari y Tivoli (41)); la dimetil-guanidina, junto con algo de metil-cianamida, partiendo de la metilamina (Kraess y Gruszkiewicz. (42)); y la difenil-guanidina empleando la anilina (Cahours y Clöcz (43)).

Con el alcoholato de sodio puro, exento de alcohol, el ClCN no reacciona, pero en presencia de éste, absoluto, y a -10°C , resulta el éster imido-carbónico, mientras que a temperatura ambiente, se obtiene el cianurato de etilo (Nef (44); Clöcz (18) y (45); Gal (46)).

Por otra parte, la solución alcohólica del ClCN sufre una lenta descomposición, formando carbonato y carbamato dietílicos, y algo de cloruro de etilo y cloruro de amonio (Wurtz (4)); y en cambio, la solución acuoso-alcohólica en presencia de NaOH , produce, junto al carbamato de etilo, el éster dietílico del ácido imido-carbónico (Nef (44)).

Grignard y Bellet, ya citados antes (15), observaron que la reacción del ClCN con los derivados órgano-magnesianos varía, según el carácter de éstos; así, los alifáticos producen nitrilos cuantitativamente, y en cambio, con el bromuro de ciclo-hexil magnesio, obtuvieron mono-cloro-ciclohexano y sólo trazas de nitrilos.

Posteriormente, los trabajos con los haluros de cianógeno, se hacen cada vez menos frecuentes. En 1929, Tikhomolov (47), estudió

la reacción del ClCN con los nitrofenatos de sodio, llegando a los imido-carbonatos de o- y m-nitro-fenilo, y demostrando que el ClCN no reacciona con los picratos de sodio, potasio y plata, y en el mismo año, Mignone y Lambeck (48), estudiando la reacción con el malonato de etilo sodado, obtuvieron nitrilos y derivados de condensación del éster malónico.

Más tarde Zappi y Labriola (49) describieron un radical coloreado, al estudiar la reacción del ICN con el alcoholato de sodio y por último, Kopp y Wright (50) estudiaron la reacción del BrCN y el furano.

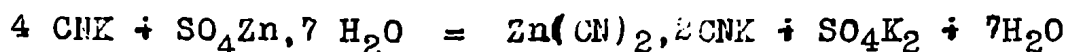
En la bibliografía posterior, no se tienen ulteriores referencias al uso de los haluros de cianógeno, si se deja de lado, como ya hemos hecho en la reacción que antecede, el uso del BrCN en la degradación de aminas terciarias.

Para terminar, diremos que se han descrito compuestos de adición del ClCN con el Cl_3B , sublimable sin descomposición formando prismas, y descomponible por el agua, en ClCN , HCl y BO_2H_3 (Martius (51)); con el Cl_4Ti , de propiedades parecidas al anterior (Wöhler (52)); con el Cl_5Sb (Mein (53)), y con el nitrilo propiónico, dando un líquido que hierve entre 60 y 68°C (Heinke (54)).-

----- oOo -----

P R E P A R A C I O N D E
M A T E R I A S P R I M A S
Y
D I S P O S I T I V O D E T R A B A J O

En primer lugar, tentamos la preparación en cierta escala del ClCN. Aplicamos para ello el método desarrollado por Held (55) y perfeccionado por Zappi (14), que consiste en hacer reaccionar el cloro gaseoso con una solución de CNK y SO₄Zn, en la relación ponderal representada por la ecuación:



y a baja temperatura. La experiencia nos llevó a reemplazar el método de purificación sugerido, según el cual el ClCN bruto se disuelve en agua que contiene OZn y CO₃Ca en suspensión y se lo deja en ella durante 12 horas, expulsándolo luego por calefacción, por uno más sencillo y rápido, consistente en hacer burbujear el ClCN bruto, obtenido del reactor, en primer lugar a través de una solución de CNK y SO₄Zn de concentración igual a la usada en la preparación, para eliminar el cloro y luego por una suspensión de unos 10 gramos de OZn y 10 gramos de CO₃Ca en 100 centímetros cúbicos de agua, para fijar el HCl y el CNH : el gas se secaba luego con Cl₂Ca como en el método anterior y se lo condensaba con mezcla frigorífica en un balón Pyrex de 100 cc. Este balón se probaba

pre-

viamente a 5 atmósferas de presión interna y luego de recibido el ClCN se cerraba con un tapón de goma dura especial, sostenido con un retén de alambre y se almacenaba en la heladera.

La baja temperatura no es indispensable para el almacenaje, en lo que se refiere a la presión desarrollada por el ClCN líquido a temperatura ambiente, que no llega a las 2 atmósferas absolutas, pues el balón con el cierre descrito la soporta perfectamente. La razón que nos movió a guardar la droga en la heladera, fué, al mismo tiempo que tener un margen de seguridad, el deseo de retardar toda posible polimerización del líquido.

Sucesivas cargas de ClCN se añadían a un balón conteniéndolo previamente, congelando el líquido, etc., como es habitual en casos semejantes. Es de hacer notar que el tapón de goma debe seleccionarse cuidadosamente, pues los que circulan comúnmente en el laboratorio, son intensamente atacados por el ClCN; deben preferirse los tapones de goma sobrevulcanizada, fuertemente cargados con negro de humo y material inerte mineral y duros al tacto.

Para emplear el ClCN almacenado, se lo enfriaba a unos -5°C y el líquido se transfería con una jeringa hipodérmica, a ampollas donde se colocaba un volumen medido exactamente ($1 \text{ cc} = 1,2 \text{ g} = 0,02 \text{ mol}$), y luego se cerraban a soplete.

Algunas de estas ampollas han sido mantenidas durante más de un año en la heladera, no mostrando indicios de polimerización, lo que habla favorablemente de la pureza del producto.

En cuanto a las sales de ácidos, se prepararon por los métodos ortodoxos de neutralización del ácido purificado, con NaOH o KOH

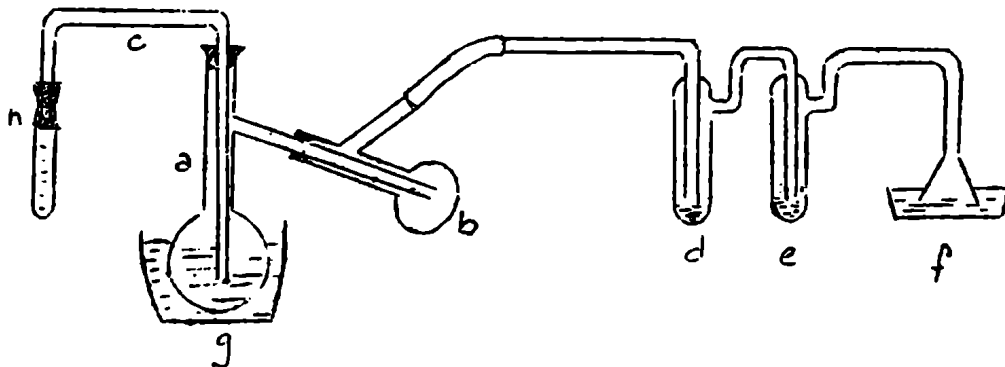
puros (Baker Analyzed Reagent), con excepción de los acetatos, los que se obtuvieron directamente del tipo indicado. Los productos obtenidos, daban al análisis una pureza de 98-99%, siendo el resto, en la generalidad de los casos, ácido libre. Los análisis se efectuaron según el método indicado por Preadwell (56).

APARATO USADO EN LAS EXPERIENCIAS. ESQUEMA GENERAL DE ESTAS.

El aparato que se usó en la mayoría de las experiencias, consistía de:

- a) Un balón de destilación fraccionada de 10 cc de capacidad (reactor)
- b) Un balón de destilación fraccionada de 2-5 cc de capacidad (receptor)
- c) Un tubo abductor para el ClCN .
- d) Un burbujeador con unos cc de Hg.
- e) Un burbujeador conteniendo solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
- f) Un dispositivo de cristizador y embudo, con NaOH al 5% para fijar gases.
- g) Un baño de aceite o estaño, según los casos, con termómetro a 500 grados centígrados.

dispuestos como se indica en el esquema:



En el balón a), se colocaba la cantidad deseada de sal sódica

ca o potásica, y b) se refrigeraba con agua o hielo. Llevado el baño a temperatura de trabajo, con el reactor sumergido en él, se abría la ampolla de ClCN y se conectaba en h) al tubo c), que llegaba al fondo de a). El ClCN se hacía pasar a razón de 1-2 burbujas por segundo, pudiéndose regular perfectamente la velocidad de evaporación con ayuda de baños de agua o hielo en h). Esta velocidad se controlaba con el auxilio de d), y en la práctica, es la que resulta por la evaporación espontánea del ClCN, provocada por la acción del ambiente sobre la ampolla. El tiempo de pasaje del ClCN a través del reactor, es de unos 40 a 50 minutos.

El burbujeador e) servía para comprobar el desprendimiento de CO₂ y el dispositivo f) permitía fijar los vapores de ClCN que pudiesen atravesar el aparato.

Mientras circulaba el ClCN se producía el desprendimiento del nitrilo, junto con los subproductos volátiles de la reacción (cicfenina, etc.) los que se condensaban en el receptor b) refrigerado exteriormente. Terminado el ClCN, se calentaba algo más la masa de reacción para expulsar todo lo producido, como se indica en cada caso. El producto obtenido en el receptor, se destilaba fraccionadamente, etc., y el nitrilo puro, se pesaba.

Según este esquema general se desarrolló la parte experimental de que damos cuenta seguidamente.

P A R T E

E X P E R I M E N T A L

E X P E R I E N C I A S F U N D A M E N T A L E S

S O B R E L A A C C I O N D E L C I C N

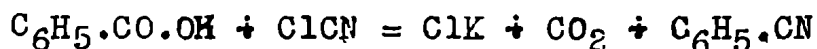
S O B R E L A S S A L E S D E A C I D O S

O R G A N I C O S

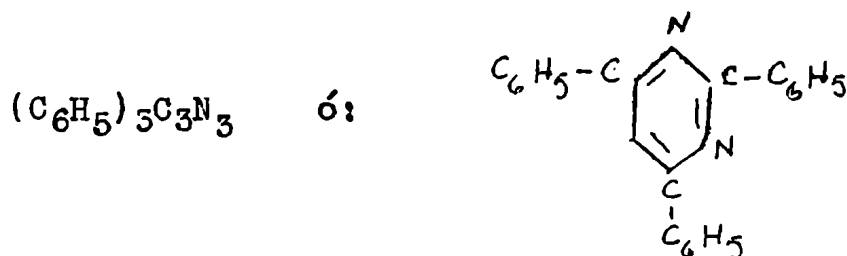
--- ----- ---

II ACCION DEL CLCN SOBRE EL BENZOATO DE POTASIO.-

La ecuación que explica la reacción indicada por Clöz, es, en principio, la siguiente:



De su examen se deduce que trabajando a temperatura algo mayor que el P.Eb. del benzonitrilo, éste destilará cómodamente. En la práctica, se observó que el benzonitrilo no destila puro del reactor, sino que arrastra siempre algo de su trímico, la cianfenina o s-trifenil-triazina, cuya composición responde a la fórmula:



pero que posterior fraccionamiento cuidadoso, permite obtener el nitrilo puro por un lado y la cianfenina por otro. La relación de las cantidades de nitrilo y cianfenina formados, vale decir, el porcentaje de ClCN transformado en uno y otro, parece depender de la temperatura como se verá luego.

Considerando que la droga más escasa era el ClCN, se usaba ligero exceso de benzoato sobre el teórico, y los rendimientos que se indicarán son, debido a esta circunstancia, relativos al ClCN.

A medida que se fué afinando la técnica de trabajo, se llegó a obtener rendimientos relativamente consistentes de benzonitrilo

Repetido el experimento de Clöz, disponiendo el BzOK en un tubo de vidrio, colocado en un horno, a la temperatura indicada por él, no pudo obtenerse ningún resultado digno de ser mencionado. A raíz de este hecho, se buscó mejorar el contacto entre el ClCN y la sal, para lo cual se desarrolló el equipo de que se habló antes, y con él, se trabajaba en la siguiente forma:

Se calentaba el reactor conteniendo la sal en baño de estaño fundido hasta que el termómetro externo marcaba 420-430°C, temperatura a la que se producía la fusión de la sal, sin fenómenos de descomposición o carbonización visibles.

Se hacía pasar entonces el ClCN, recibándose en el receptor el producto de la reacción. Este fué, en los tres ensayos que se realizaron, un líquido marrón, con sólidos en suspensión (ciafenina), fuerte olor a benzonitrilo y a ClCN, y con rendimiento sumamente bajo como se ve en el cuadro I.

CUADRO I

Exp. N°	Temp. °C	BzOK g	ClCN g	PhCN bruto g	%	Observaciones
4	440-5	4,10	2,1	0,9	34	Calc.sobre BzOK Exc. ClCN
5	430-40	5,0	2,1	0,5	--	V.Nota
6	425-435	5,2	2,0	0,6	18	Cant.estequiométrica

Nota: En el Exp. N°5, el ClCN se usaba en ligero exceso (teórico para 5,0 g de BzOK, 1,9 g de ClCN). En un momento dado, debido a la formación de ClK sólido a la temperatura de trabajo, se obturó el tubo abductor, produciéndose poco después el desprendimiento de la ampolla del ClCN perdiéndose más de un tercio de su contenido.

Las características del producto obtenido y los inconvenientes observados indicaban una temperatura demasiado alta, por lo que se decidió estudiar el funcionamiento de la reacción a menores temperaturas, empleando el BzOK sin fundir, en polvo fino. Los resultados fueron mucho mejores.

El tubo abductor, de 2 mm de diámetro, aproximadamente, se hizo llegar a unos 3-4 mm del fondo del reactor, de modo de asegurar el pasaje del ClCN a través de la masa de sal. Dado el tamaño del reactor, se estimó suficiente el contacto así logrado, aunque este sistema tal vez no sea el más adecuado para el trabajo en escala mayor que la utilizada por nosotros.

Terminado el pasaje del ClCN, se elevaba la temperatura del baño a unos 360-380°C, para destilar todo el producto volátil de la

reacción. El destilado bruto se pesaba y se purificaba por destilación, separando un corte en los alrededores del P.Eb. del benzonitrilo (191°C).

El rendimiento en PhCN osciló alrededor del 50 % del ClCN empleado, aunque lo estimamos mayor, teniendo en cuenta la gran influencia que tenían las inevitables pérdidas de manipulación y evaporación, dada la pequeña escala en que se operaba. En El cuadro II se esquematiza el resultado de esta serie de experiencias, sin tener en cuenta la producción de ciafenina, de la que se hablará a continuación.

CUADRO

II

Exp. N ^o	Temp. °C	ClCN gr	BzOK gr	PhCN ref. gr	Rango dest. °C	Rend. %	Obs.
8	360	1,0	3,0	0,5	188-195	30	olor irrit
9	360	1,0	3,0	0,5	185-195	35	Res. cief.
10	300	1,0	3,0	0,8	184-196	48	"
11	300	1,2	3,2	1,2	188-198	60	"
12	250	1,0	3,0	0,8	182-200	48	1 ^a gota a 182°C
13	250	1,0	3,0	0,7	183-200	48	1 ^a gota a 183°C
14b	300	1,2	3,57	1,1	186-195	55	-----

En todos los casos se obtenían agujas sublimadas en el cue-

llo del reactor y, al fraccionar el nitrilo bruto, un residuo que solidificaba, al cortar la destilación del PhCN a 200°C. Este material comienza a pasar por encima de los 250°C, conteniendo algo de PhCN, sin obtenerse producto alguno entre los 200 y 250°C. Este residuo resultó ser ciafenina, por su composición y propiedades y pareció interesante determinar su cantidad y obtenerla pura.

Los resultados de esta parte del trabajo indican a primera vista una dependencia entre la relación PhCN/ciafenina y la temperatura de operación, pero no se profundizó su estudio, por apartarse de nuestro propósito. Esta dependencia puede verse en el Cuadro III, donde la indicamos sólo a título ilustrativo, sin pretender afirmar nada a su respecto.

Sumando los pesos de PhCN y ciafenina obtenidos, se determina, a menos de las pérdidas de manipulación, etc, la cantidad de ClCN que ha reaccionado, la que resulta superior al 80 % (Ver Cuadro III).

CUADRO

III

Exp. N ^o	Temp. °C	PhCN g	Ciafenina g	PhCN/Ciaf.	PhCN+ Ciaf.	% ClCN util
10	300	0,8	0,4	2	1,2	71,5
11	300	1,2	0,6	2	1,8	89,5
12	250	0,8	0,7	1	1,5	89,5
13	250	0,7	0,7	1	1,4	84
14b	300	1,1	0,53	2	1,63	81,5

FORMA

Del examen de los Cuadros II y III, se deduce que el rango de temperaturas más favorable para la reacción, está comprendido entre 250 y 300°C, siendo la temperatura más alta, la más favorable a la formación preferencial del PhCN.

La ciafenina se extrajo por destilación de la masa de reacción residual, la cual quedaba más o menos agrumada, con estructura cristalina y color ligeramente amarillo, después de la separación del PhCN. El destilado se purificaba junto con el residuo obtenido en la rectificación del PhCN, cristalizándolo repetidamente en benceno. Una muestra así obtenida, se purificó ulteriormente, por sublimación y dió un P.F. de 232°C, concordante con el indicado en la literatura (57), y un peso molecular (Fast) de 287 y 290 (teórico:309).

El producto obtenido del benceno, cristalizado en agujas algo más pequeñas que las obtenidas por sublimación, dió P.F. oscilantes entre 230 y 232°C, mientras que la ciafenina bruta, obtenida por destilación de la masa reaccionante, dió un P.F. de 223°C, valor que corresponde al indicado por Jlöez (1), para la ciafenina que obtenía por reacción entre el cloruro de benzoílo y el cianato de potasio, y ulterior destilación.

El benzonitrilo obtenido muestra un P.Eb. (Emich) de 189-192°C, lo que parece indicar un pequeño contenido de ciafenina. No reduce el Tollens ~~ni~~ presenta en absoluto el olor de la carbilamina, lo que es índice de la ausencia de este compuesto, y tanto él como la ciafenina, se muestran completamente exentos de halógenos, al análisis cualitativo.

Tanto el PhCN como la ciafenina, fueron sometidos a hidróli-

lisis con SO_4H_2 al 1/3, como confirmación de su estructura, dando como resultado ácido benzoico, P.F. 121°C , identificado por el P.F. mezcla.

Se hicieron numerosos ensayos para mejorar el desprendimiento tanto del PhCN como de la ciafenina, de la masa de reacción. La destilación al vacío de esta última, no se mostró nada ventajosa, siendo mejor la destilación en corriente de CO_2 , a la presión ambiente.

Fueron infructuosos todos los ensayos hechos para extraer la ciafenina del reactor, sin recurrir a la destilación, por medio del benceno en caliente. En ningún caso se logró obtener un producto cristalino, sea por evaporación, enfriamiento, mezcla con ligroína, éter de petróleo, etc., etc.; Siempre resultaba una sustancia amarilla o blanco-amarillenta, sin P.F. definido (reblandecimiento alrededor de los 80°C), que tampoco mejoraba por ulterior tratamiento con ácido acético, éter, CCl_4 , toluol, xilol, etc.

CONCLUSIONES:

1) Del estudio de lo que antecede, resulta evidente que la reacción produce en todos los casos, una mezcla de PhCN y ciafenina.

2) La temperatura más conveniente resulta entre 250 y 300°C siendo esta última la más favorable a la formación del PhCN.

3) Parece depender de la temperatura la relación de las cantidades de PhCN y ciafenina, formadas, aunque la comprobación de esto se deja para trabajos ulteriores.

4) El ClCN se utiliza en proporción que llega a 90% (Exps. N^o 11, 12 y 13).

5) La ciafenina obtenida por destilación de la masa reactan-

té, así como la que resulta como residuo de la rectificación del PhCN, es fácilmente purificable por recristalización en benceno, y muestra un P.F. igual al observado para el material obtenido por otros caminos.

II. ACCION DEL ClCN SOBRE EL BENZOATO DE SODIO.-

Obtenidos los resultados ya descriptos con el benzoato de potasio, se pasó a ensayar el procedimiento con la correspondiente sal de sodio. Los datos experimentales son semejantes a los ya indicados, aunque el rendimiento en benzonitrilo es algo mayor y el de clafenina algo menor.

Se usó el aparato descrito al principio, y se observó que el residuo de la reacción (ClNa + BzONa no atacado), queda más blanco y suelto que en el caso de la sal potásica.

En todas las experiencias se usaron 1,2 g. de ClCN (0,02 mol) y un ligero exceso de BzONa sobre el peso teórico de 2,88 g. En el cuadro IV se consignan los resultados de esta serie de experiencias.

CUADRO

IV

Exp N ^o	Temp. °C	ClCN g	BzONa g	PhCN bruto		PhCN ref.		Rango dest. °C	Clafenina g(2) %
				g(1)	%	g	%		
15	330	1,2	3,00	1,28	62	1,00	48,5	185-197	0,35 17
16	350	1,2	3,10	1,30	63	1,18	57,2	185-192	0,35 17
17	300	1,2	3,21	1,61	78	1,30	63	180-195	0,40 19,5

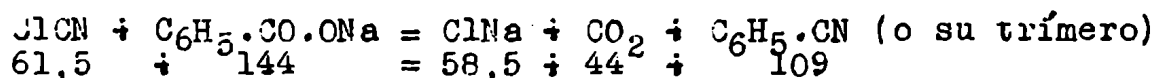
(Signa)

18	300	1,2	3,02	1,43	70	1,24	60	181-195	0,50	14,2
19	300	1,2	3,06	1,28	61	1,08	52,4	176-190	0,42	20,2

- Notas:
- 1) En esta columna se indica el peso del material obtenido directamente del reactor a la temperatura de trabajo, que es una mezcla de PhCN y ciafenina.
 - 2) Esta ciafenina es la que resulta de elevar la temperatura del baño que rodea al reactor a 380-400°C, con pasaje de CO₂, sumada a la obtenida como residuo de la refinación del PhCN.

De acuerdo a este cuadro, no parece influir mayormente la temperatura en la relación PhCN/ciafenina. La proporción de ClCN transformado en PhCN (dada por la columna "PhCN ref") es alrededor de tres veces la correspondiente a la ciafenina.

Considerando la ecuación que representa la reacción:



desde el punto de vista de las relaciones ponderales, resulta que, de 1 mol de BzONa (144g), queda como residuo fijo, solamente 1 mol de ClNa (58,5 gr), pues los otros productos son volátiles. Por lo tanto, por cada mol de ClCN y de BzONa que reaccionen, se observará una disminución de peso de la masa reaccionante, de 85,5 g si el rendimiento es cuantitativo, y para el caso nuestro en que usamos 0,02 mol, la disminución será de 1,71 g.

El exceso de BzONa añadido, que no se descompone en las condiciones de trabajo, funciona, por esto mismo, como material inerte y no interfiere. Por otra parte, si la pérdida de peso es menor que 1,71 g, puede deberse tanto a que la reacción no sea total, como a que la ciafenina no fué completamente expulsada.

De aquí se deduce inmediatamente, que la determinación de esta pérdida nos dará, expresándola como porcentaje de 1,71 g, un valor que será igual o menor que el rendimiento de la reacción. De modo que si se obtienen porcentajes altos, será evidente que la reacción llega a ellos u otros mayores. Se ve inmediatamente el interés que ofrece esta determinación. Los datos de ella obtenidos, no tienen un valor absoluto, pero se confirman mutuamente con los provenientes de la suma del PhCN y la ciazénina obtenidos. En el Cuadro V, se expone el resultado de esta comparación.

CUADRO V

Exp. Nº	PhCN + ciazénina		Pérdida en peso		Observaciones
	g	%	g	%	
15	1,35	65,5	1,18	69	Posiblemente la ciazénina no fué comp. expulsada
16	1,53	74,2	1,36	79,5	
17	1,70	82,5	1,51	87,6	
18	1,54	74,5	1,40	81,9	
19	1,50	72,6	1,34	78,4	

Los datos son muy concordantes, sobre todo teniendo en cuenta que los valores de PhCN + ciazénina deben forzosamente ser menores que los de pérdida de peso, debido a la volatilidad del nitrilo, y pequeñas pérdidas de recristalización de la ciazénina.

De modo que puede afirmarse que el porcentaje de pérdida de peso, supuesta completa la eliminación de la ciazénina, es asimismo

el porcentaje de utilización del ClCN, el que, como se ve, no es inferior al 80 % y sólo puede aumentar, ya que la única causa de error sería la presencia de clafenina, lo que significaría una mayor utilización. Como ya se dijo, el pequeño exceso de BzONa no ofrece objeción alguna; diremos además que del residuo de la reacción se puede recuperar una pequeña cantidad de $C_6H_5.CO.OH$, por disolución en agua y precipitación con HCl. Incidentalmente, haremos notar que el residuo de la reacción es completamente soluble en agua y presenta sólo pequesísimos rastros de carbonización. De la solución precipita abundantemente el Cl^- por medio del NO_3Ag , como era de esperar.

Los productos de la reacción, PhCN y clafenina, análogamente a lo expuesto en el caso de la sal potásica, se identificaron por sus propiedades físicas y por la hidrólisis a ácido benzoico, por medio del ácido sulfúrico al 1/3.

CONCLUSIONES:

De la experiencia se deduce que el trabajo con la sal sódica es más ventajoso que con la sal potásica, desde un punto de vista puramente práctico.

Puede además deducirse:

- 1) La utilización del ClCN es asimismo muy elevada, aunque levemente menor que con el benzoato de potasio.
- 2) El rendimiento de PhCN con la sal sódica es mayor que con la potásica.
- 3) El rango de temperaturas en el cual la reacción funciona satisfactoriamente, es semejante al indicado para el BzOK.

III. ACCION DEL CLORURO SOBRE LOS o-CLOROBENZOATOS DE SODIO Y POTASIO.-

Con la base de los resultados anteriores, se extendió la reacción a un derivado de sustitución del ácido benzoico, recayendo la elección en el o-clorobenzoico, que, desde un punto de vista puramente teórico, es el primer derivado de sustitución. El procedimiento de trabajo fué completamente paralelo al expuesto para los benzoatos, aunque la temperatura debió bajarse, para evitar descomposición de la sal.

Los resultados experimentales obtenidos, difieren de los ya vistos para el ácido benzoico, especialmente por el hecho de que no se ha podido detectar ninguna cantidad apreciable de la clafenina clorada (s-tri-(o-clorofenil)-triazina), que esperábamos, fuera producto secundario de la reacción.

Los rendimientos en o-cloro-benzonitrilo fueron, en compensación, más elevados, y el material obtenido por destilación directa del reactor (nitrilo bruto), resultó de gran pureza, como lo demuestra su P.F.

a) CLORO-BENZOATO DE POTASIO: Indicamos en el Cuadro VI las experiencias efectuadas con esta sal y sus resultados.

CUADRO VI

Exp. N°	Temp. °C	o-ClBzOI. g	ClCN g	o-ClPhCN bruto g	P.F. °C	o-ClPhCN rec. alcohol P.F.	%o-ClPhCN obtenido
20	250	4,01	1,2	1,50	39-40	42°C	54,5
21	250	4,05	1,2	1,73	39-40	42-43	62,8
22	200	4,00	1,2	1,75	40	42,5	63,5
23	200	3,95	1,2	1,70	41	42-43	61,7

El o-cloro-benzoato de potasio se usó en ligero exceso (teórico: 3,85 g).

b) CLORO-BENZOATO DE SODIO: Esta sal se presta mejor al método, y da rendimientos algo mayores de nitrilo. En el Cuadro VII se esquematizan las experiencias efectuadas con esta sal.

CUADRO VII

Exp. N°	Temp. °C	o-ClBzONa g	ClCN g	o-ClPhCN bruto g	P.F.	o-ClPhCN rec. alcohol P.F.	%o-ClPhCN obtenido
24	200	3,85	1,2	1,95	41°C	42-43 °C	71
25	200	3,90	1,2	1,94	41	42-43	70,5
26	250	3,76	1,2	1,94	41-42	43	70,5
27	250	3,80	1,2	1,93	40	42-43	69,6
28	300	3,90	1,2	1,80	40	42,5	65,5
29	300	3,78	1,2	1,86	39	41-42	67,5

El o-cloro-benzoato de sodio se usó en ligero exceso (teórico: 3,56 g).

En ambas series de experiencias, se destiló después de terminado el pasaje de ClCN, hasta que el termómetro colocado en el ba

ño indicaba 350-360°C.

El o-ClPhCN resulta parcialmente fundido en el receptor, y una vez frío, se observa una masa de cristales, recubierta de agujas blancas provenientes de una parcial sublimación. Presenta un F.Eb. de 228-230°C, y su P.A., después de recristalizado una vez en alcohol (ver Cuadro VII), concuerda con el indicado en la literatura (58). Se demostró su identidad por hidrólisis con SO_4H_2 al $\frac{1}{4}$, resultando el o-Cl-C₆H₄.CO.OH (comprobado por el P.F. mezcla).

De la comparación de las dos series, resulta que la sal sódica es más conveniente para preparar el nitrilo por este método. La experiencia indica, además, análogamente a lo que ocurría con los benzoatos, que el residuo de la reacción queda más claro y en polvo más suelto, usando el o-cloro-benzoato de sodio, y en su disolución acuosa, se notan menos rastros de carbonización (por otra parte muy escasos), lo que indica una reacción menos violenta.

CONCLUSIONES:

De la anterior exposición, puede deducirse que:

- 1) La reacción del ClCN sobre los o-cloro-benzoatos, se comporta similarmente a lo visto para los benzoatos, produciendo el nitrilo esperado, con altos rendimientos y pureza.
- 2) La sal sódica es más conveniente que la potásica, desde el punto de vista de los rendimientos.
- 3) No se producen cantidades apreciables de la ciafenina clorada (s-tri(o-clorofenil)triazina), pero los rendimientos en producto monómero son mayores.

4) El rendimiento total del ClCN es algo menor que en el caso de los benzoatos.

5) El rango de temperaturas en el cual se produce la reacción con más eficiencia parece estar sobre los 200°C.

IV. ACCION DEL ClCN SOBRE LOS o-NITROBENZOATOS DE SODIO Y POTASIO.-

Tratamos luego de obtener el o-nitro-benzonitrilo, por reacción del ClCN sobre las sales sódica y potásica del ácido o-nitrobenzoico.

Los resultados fueron muy desalentadores. Usamos en primer lugar, la sal potásica, pero al calentarla a 200°C, se produjo la carbonización de la masa, acompañada de fenómenos ígneos y gran desprendimiento de gases.

Trabajamos entonces a menor temperatura (150°C); el pasaje del ClCN no produjo ulteriores inconvenientes, y se observó la formación de CO₂ con ayuda del burbujeador de Ba(OH)₂. Terminado el pasaje, observamos una profunda modificación de la masa salina, la que se encontraba en forma pastosa, estado en que se mantenía hasta unos 60°C, por abajo de cuya temperatura solidificaba en un sólido rígido y duro.

Todo esto evidenciaba alguna reacción, aunque no se recogió nada en el receptor, por lo cual se sometió la masa a la destilación al vacío. A un mm. de Hg de presión y una temperatura externa de 180°C (baño de aceite), se obtuvo, después de mucho tiempo, algunos

decigramos de una sustancia cristalizada en agujas, de P.A. vecino al del o-nitro-benzonitrilo, pero que purificada por recristalización en alcohol, fundía a temperatura mucho más elevada.

La cantidad de sustancia no permitió ulteriores estudios, por lo cual, en un segundo experimento, se trató de elevar algo la temperatura de destilación, así como disminuir la presión, que se llevó a 0,2 mm Hg, con el solo resultado de la descomposición y carbonización de la masa a destilar.

Pasamos entonces a utilizar la sal sódica, que según determinación previa, resiste una temperatura algo mayor que la potásica, sin descomponerse.

Los resultados fueron muy parecidos a los apuntados, tanto en la reacción en sí, como en la destilación al vacío del posible nitrilo formado.

Optamos entonces por reanudar las experiencias y en lugar de destilar la masa de reacción, tratamos de separar con agua las sales solubles (ClNa o ClKa , o-nitrobenzoato no alterado), dejando insoluble el producto de la reacción.

La sustancia así obtenida, no tiene ningún parecido, desde el punto de vista de sus propiedades físicas al menos, con el o-nitro-benzonitrilo, y su cantidad es muy escasa. Del extracto acuoso, por otra parte, se recuperó abundantemente el ácido o-nitro-benzoico.

Resulta así, que la aplicación del método en las condiciones empleadas (temp. 150°C), no sólo no da el nitrilo esperado, sino que la reacción no alcanza magnitud apreciable, pues se recupera hasta el 85 % del ácido nitrobenzoico a partir de la masa atacada por

el ClCN.

Ante estos resultados, optamos por dejar de lado, tanto la experimentación, como la investigación de la naturaleza de la sustancia obtenida, trabajo este que nos insumiría un tiempo del que no podíamos disponer, al mismo tiempo que se aparta de nuestro propósito fundamental. Atribuimos el fracaso de esta experimentación a la temperatura demasiado baja, pues ya vimos que, al menos para las sales estudiadas, la temperatura óptima era de 200°C o más.

Asimismo, ante la perspectiva de encontrar dificultades semejantes con los otros nitro-ácidos, se suspendió el empleo de sus sales, que teníamos preparadas y listas para usar.

Decidimos pues, abandonar los ácidos aromáticos y pasar a la serie grasa, en la que comenzamos con el ácido acético, ya que el térmico produciría, tanto en caso de reacción positiva como por reducción del ClCN, el HCN, sobre cuyo carácter de verdadero nitrilo puede abrirse discusión.

Al dejar sin explorar ulteriormente el campo de los ácidos aromáticos, no lo hacemos con ánimo de orillar dificultades, sino que estamos justificados por nuestro propósito de buscar sólo las bases sobre las que establecer un posterior método general de síntesis, y no el método en sí, el cual, resulta obvio, exigirá un esfuerzo más profundo y prolongado que el esquematizado en estas páginas, ya de suyo no tan sencillo y simple, como a primera vista pudiera parecer.

V. ACCION DEL CLON SOBRE EL ACETATO DE SODIO.-

Iniciado el estudio de la reacción con los acetatos, se utilizó la sal potásica en experiencias piloto, pero su uso no resulta cómodo, debido a las extraordinarias precauciones que deben tomarse para tener la sal perfectamente seca y pura. Por el contrario, la sal sódica es de obtención más simple que la potásica y puede fácilmente deshidratarse por fusión, y mantenerse suficientemente anhidra un tiempo prudencial. Es por esto que nos inclinamos a usar preferentemente el acetato de sodio y a estudiar la reacción sobre la sal previamente fundida y pulverizada.

Desde las primeras experiencias se observó un hecho notable: el acetato de sodio, sometido a la temperatura de trabajo, permanece inalterado hasta que lo alcanza el ClON. En ese instante comienza a carbonizarse, fenómeno cuya magnitud aumenta a medida que el ClON va penetrando más profundamente en la masa de sal; simultáneamente destila un líquido, y más tarde, y sobre todo al elevar la temperatura a 300°C, comienza a destilar un cuerpo que solidifica por enfriamiento.

Esta carbonización no se debe a la temperatura de operación, sino a la llegada del ClON, y el fenómeno se produce a temperaturas de hasta 90°C, como se demuestra colocando el reactor a B.M.

El material destilado, que se recoge en el receptor b, sometido a fraccionamiento, desprende entre 75 y 80°C un líquido móvil y volátil, que se identifica con el acetonitrilo, por sus propiedades físicas y químicas. Luego, en dos ocasiones, se recogió a unos 105°C una pequeñísima cantidad de ácido acético (comprobado por la reacción del acetato férrico básico), la cual no se tomó en consideración, da-

da su insignificancia.

Finalmente por encima de los 210°C, se recoge un sólido que resulta ser acetamida, por su forma cristalina típica, su P.F. de 81°C (recrist. en benceno-acetato de etilo (59)), y por la reacción con el NO_2Na en medio clorhídrico, que produce desprendimiento de H_2 y deja una solución en la que se puede demostrar el ácido acético por la reacción férrica ya indicada.

El rendimiento en acetonitrilo obtenido en esta serie de experiencias, es superior al 60%, valor que resulta comparable al obtenido para el benzonitrilo. Los valores individuales de cada experiencia, pueden verse en el Cuadro VIII, que figura a continuación:

CUADRO VIII

Exp. N ^o	Temp. °C	ClCN g	AcONa g	CH ₃ CN g	CH ₃ CN %	Observaciones
38	250	1,2	2,00	0,44	53,6	
39	250	1,2	1,85	0,50	61	
40	300	1,2	1,90	0,48	58,5	
41	300	1,2	2,10	0,51	62,1	
42	300	1,2	2,00	0,55	64,6	

El AcONa se usó en ligero exceso (teórico:1,64 g).

Es indudable que la acetamida obtenida como producto secundario, se ha producido a expensas del ClCN. El mecanismo de su formación puede considerarse lógicamente, como una hidratación del acetonitrilo naciente, por medio del agua formada en la carbonización del acetato ya mencionada, reacción que sería catalizada por el ClCN pre

sente en el medio.

Sin entrar a discutir este fenómeno, sólo nos referiremos al porcentaje de ClCN utilizado, para obtener el cual, bastará sumar al peso del nitrilo obtenido, el que resulta de multiplicar el peso de acetamida, por el factor 0,695, que es el cociente de los pesos moleculares del nitrilo y la amida. Pueden verse en el Cuadro IX los resultados de estas operaciones.

CUADRO IX

Exp. N°	CH ₃ .CO.NH ₂ g	CH ₃ CN equiv. g	CH ₃ CN total g	%util. ClCN
38	0,25	0,17	0,61	74,4
39	0,26	0,18	0,68	83
40	0,25	0,17	0,65	79,2
41	0,30	0,21	0,72	87,8
42	0,27	0,19	0,72	87,8

Resulta de esto que el ClCN entra en reacción en proporción muy elevada, comparable a la observada con los benzoatos y cloro-benzoatos.

CONCLUSIONES:

- 1) La reacción del ClCN sobre el AcONa, es muy enérgica y produce fuerte carbonización de la sal, aun a temperaturas bajas.
- 2) La reacción produce alrededor de 60-65% del nitrilo correspondiente (acetonitrilo) y de 20 a 25% de la amida (acetamida).
- 3) El ClCN se utiliza en proporción de más del 80%, en forma comparable a lo observado con otras sales.

VI. ACCION DEL ClCN SOBRE EL BUTIRATO DE SODIO.-

La acción del ClCN sobre el butirato de sodio, ^{con} cuyo estudio ponemos fin al presente trabajo, es en un todo semejante a la observada para el caso del acetato, si bien el fenómeno de carbonización apuntado para aquella sal, es aquí menos intenso, y paralelamente a ello, la producción de la amida correspondiente (butiramida), es menor, como se indica adelante.

Análogamente a lo hecho antes, exponemos en el Cuadro X el detalle de esta serie de experiencias:

CUADRO X

Exp. N ^o	Temp.	BuONa g	ClCN g	PrCN ref. g	% PrCN
43	300°C	2,40	1,2	1,00	72,5
44	300	2,41	1,2	0,95	68,8
45	250	2,38	1,2	1,05	76,1
46	250	2,35	1,2	1,00	72,5
47	200	2,41	1,2	1,09	79
48	200	2,43	1,2	1,07	77,6

El BuONa se utilizaba en ligero exceso (teórico: 2,20 g).

El rendimiento en nitrilo butírico, (identificado por sus constantes físicas: P.Eb., solubilidad, caracteres organolépticos), oscila alrededor del 75%; como ocurría con los otros nitrilos vistos antes, no presenta halógeno al análisis cualitativo.

La producción de butiramida, es, como ya dijimos, más esca-

sa que en el caso del acetato, y respecto a su origen, podemos hacer las mismas consideraciones que fueron expuestas en el capítulo V. Análogamente a lo ya visto, determinaremos la proporción del ClCN que entró en reacción, multiplicando el peso de amida por el factor 0,703 que es el cociente entre los pesos moleculares del nitrilo y la amida butíricas, y sumando el resultado obtenido al peso de PrCN obtenido directamente, expresando esta suma como porcentaje de 1,38 g, que es el rendimiento teórico en nitrilo. En el Cuadro XI se expone la producción de amida, el resultado de su transformación en nitrilo, y el porcentaje de ClCN que ha entrado en reacción:

CUADRO XI

Exp.N°	PrCO.NH ₂ g	PrCN corresp.	PrCN total g	% ClCN utiliz.
43	0,12	0,10	1,10	79,7
44	0,15	0,12	1,07	77,5
45	0,11	0,12	1,04	82,6
46	0,10	0,08	1,08	78,5
47	0,11	0,09	1,18	85,5
48	0,13	0,10	1,17	84,8

Resulta, lo mismo que en casos anteriores, una utilización del ClCN superior al 80%. La identidad de la butiramida se consideró suficientemente demostrada por la determinación de su P.F. (117°C), después de recristalizarla en benceno.

CONCLUSIONES:

- 1) Análogamente al caso del acetato de sodio, la correspon-

diente sal del ácido butírico, bajo la acción del ClCN , sufre una parcial carbonización, y produce el nitrilo y la amida del ácido citado.

- 2) La cantidad de nitrilo es algo mayor y la de amida algo menor que en el caso anterior, posiblemente debido a la menor magnitud de la carbonización del material.
- 3) La proporción de ClCN que ha entrado en reacción, es alta, y semejante a la observada para el acetato de sodio.

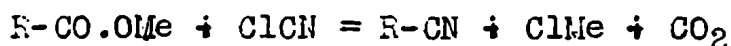
----- oOo -----

---oo---

- C O N C L U S I O N S -

--- oo ---

1) La reacción del ClCN sobre las sales alcalinas de ácidos orgánicos, produce, en la generalidad de los casos, el nitrilo correspondiente al ácido de que deriva la sal, según el esquema general siguiente:



donde: R = radical orgánico, y Me = K ó Na, esquema que configura un nuevo método de síntesis de nitrilos.

2) En algunas ocasiones, se producen derivados secundarios (ciafenina, amidas, etc.) y en otros, no, resultando como producto de la reacción, el nitrilo correspondiente (o-cloro-benzonitrilo). Estos derivados se producen a expensas del ClCN.

3) El ClCN entra en reacción casi cuantitativamente, siendo probable que, de poderse mejorar el contacto entre las fases sólida y gaseosa, se llegue a un 100 % de rendimiento.

4) El Cl del ClCN no aparece en los productos volátiles de la reacción, quedando fijado completamente como cloruro del metal alcalino.

5) La reacción se produce a 200-250°C en los casos positivos estudiados.

6) Se obtienen buenos rendimientos de nitrilos, en los casos de los ácidos benzoico, o-clorobenzoico, acético y butírico, lo que demuestra que la reacción no depende, al menos en principio, del radical unido al carboxilo.

7) Los rendimientos en nitrilo son levemente mayores para las sales sódicas, que para las potásicas, y la reacción parece más suave con aquellas que con éstas.

8) En los ácidos de la serie alifática, se produce un fenómeno de carbonización de cierta intensidad, y en esos casos, junto al nitrilo, se forma la amida correspondiente al ácido que se emplea. El hecho no se produce con los ácidos aromáticos.

Secundariamente se ha mejorado, en cuanto al tiempo insu-
do, el proceso de manufactura del ClCN en el laboratorio, obteniéndose un producto de pureza adecuada, y se ha debido desarrollar un método de manipulación y almacenaje, el cual ha sido descrito en la parte pertinente.

----- oOo -----

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name, possibly 'B. J. ...', written in a cursive style.

----- oOo -----

BIBLIOGRAFIA

----- oOo -----

- 1) Clöez, Ann. 105, 23 (1857); Bull. Soc. Chim. Paris (Séances 1856-1860) pag. 103
- 2) Beilstein-Präker-Jacobson "Handbuch der Organischen Chemie", Vierte Auf. tomo IX, pag. 275.
- 3) Prentiss, "Chemical Warfare"
- 4) Wurtz, Ann. 79, 284, (1849)
- 5) Mauguin y Simon, C.R. 169, 474 (1919)
- 6) Pierce y Green, J. Soc. Chem. Ind. 39, 98 (1920)
- 7) Cook y Robinson, J. Chem. Soc. 114 1001 (1933)
- 8) Salet, Ann. 130, 144 (1865)
- 9) Berneult, Mem.Ac. Roy.Sc. Franc. 26, 339 (1862); Jahresth. Fortsch Chem. 1863, pag. 65 y sig.
- 10) Serullas, Ann. Chim. Phys. (2) 35, 342 (1838); Berzelius Jahresth. 8, 90.
- 11) Naumann y Vogt, Ann. 155, 175 (1870)
- 12) Nef, Ann. 287, 358 (1895)
- 13) Cattaway y Wadmore, J. Chem. Soc. 81, 192 (1902)
- 14) Zappi, An. Asoc. Quím. Arg. 18, 5 (1930); Bull. Soc. Chim.(4)47, 453 (1930)
- 15) Grignard y Ballet, C.R. 158, 457 (1914)
- 16) Gotman, Ber. 42, 3627 (1909)
- 17) Zappi, An. Asoc. Quím. Arg. 18, 12 (1930)
- 18) Clöez, C. R. 44, 428 (1857)
- 19) Hoffman y Olshausen, Ber. 3, 269 (1870)
- 20) Hoffman, Ber 19, 2066 (1866)
- 21) Ponomarew, Bull. Soc. Chim.(2) 41, 318 (1884)
- 22) Friedel y Crafts, Ann. Chim. Phys. (6) 1, 528 (1854)
- 23) Molin, Am. Chem. J. 19, 323 (1897); Chem. Zent. 1897 II, 23.

- 24) Karrer, Rebman y Zeller, *Helv. Chim. Acta*, 5, 261 (1920)
- 25) Scholl y Norr, *Ber.* 33, 1052 (1900)
- 26) Scholl, *Ber.* 36, 10 (1903)
- 27) Scholl y Kazer, *Ber.* 36, 322 (1903)
- 28) Karrer y Zeller, *Helv. Chim Acta*, 2, 482 (1919)
- 29) Thomas, "Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry" A.C.
S. Monograph Series, Reinhold Pub. Co. (1941), págs.148 ys.
- 30) Scholl, *Ber.* 32, 3492 (1899)
- 31) Nef, *Ann.* 280, 3017 (1894)
- 32) Böseken, *Rec. Trav. Chim.* 24, 6 (1905)
- 33) U.S.P. 1.734.029 (American Cyanamid Co.)
- 34) Pats: Suizas 108.191, 108.202 (1924); Brit. 220.302 (1923);
240.371 (1925); 480.604 (1936); Franc. 584.043 (1923);
D.R.P. 433.100 (1926)
- 35) Steinkopf, *Ann.* 430, 89 (1923)
- 36) Pellizzari y Cantoni, *Gazz.* 35 I, 297 (1905)
- 37) Pellizzari y Roncaghiolo, *Gazz.* 37 I, 435 (1907)
- 38) Reppetto, *Gazz.* 37 II, 319 (1907)
- 39) Stollé, *J. Prak.* (2) 75, 423 (1914)
- 40) Stollé y Hoffman, *Ber.* 37, 4524 (1904)
- 41) Pellizzari y Tivoli, *Gazz.* 22 I, 226 (1892)
- 42) Kraess y Gruszkiewicz, *Ber.* 35, 3600 (1902)
- 43) Cahours y Clöez, *Ann.* 90, 92 (1855)
- 44) Nef, *Ann.* 287, 317 (1895)
- 45) Clöez, *C.R.* 70, 1172 (1875)
- 46) Gal, *C.R.* 61, 127 (1870); *Ann.* 137, 128 (1868)

REFERENCIAS

- 47) Tikhomolov, Bull. Recherches Biol. Ferm, 6 n°10 (1929):C.A.24,1329
- 48) Mignonac y Rambeck, C.R. 188, 1298 (1929)
- 49) Zappi y Labriola, Bull. Soc. Chim. (5) 5, 27 (1938)
- 50) Kopp y Wright, J.Org. Chem. 4, 142 (1939)
- 51) Wöhler, Ann. 73, 34 y 220, (1847)
- 53) Klein, Ann. 74, 87 (1847)
- 54) Heinke, Ann. 106, 286 (1857)
- 55) Held, Bull. Soc. Chim. (5) 17, 290 (1897)
- 56) Treadwell, "Tratado de Quím. Analíticas" tomo II, pág. 36-37
- 57) Scholl y Norr, Ber. 33, 1054 (1900); Eitner y Kraft, Ber. 25,
2267 (1892)
- 58) Henry, Ber. 2, 492 (1869)
- 59) Org. Synth. Coll. Vol. I, 2a. Ed. pág. 3.

----- oOo -----