

## Tesis de Posgrado

# Acción de los acetiluros metálicos sobre algunos dihalogenuros : ensayos de preparación del dimetilcicloexenino y del benzocicloexenino

Pasquinelli, Eduardo Augusto

1941

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Pasquinelli, Eduardo Augusto. (1941). Acción de los acetiluros metálicos sobre algunos dihalogenuros : ensayos de preparación del dimetilcicloexenino y del benzocicloexenino. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0274\\_Pasquinelli.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0274_Pasquinelli.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Pasquinelli, Eduardo Augusto. "Acción de los acetiluros metálicos sobre algunos dihalogenuros : ensayos de preparación del dimetilcicloexenino y del benzocicloexenino". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1941.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0274\\_Pasquinelli.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0274_Pasquinelli.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  
ESCUELA DE QUÍMICA

FOFBA

ACCION DE LOS ACETILUROS METALICOS SOBRE ALGUNOS  
DIFALCENUROS .-

ENSAYOS DE PREPARACION DEL DIMETILCICLOXENINO Y  
DEL BENZOCICLOXENINO.-

TESIS para optar al grado de Doctor en Química

por

EDUARDO AUGUSTO PASQUINELLI

*Tesis: 274*

Buenos Aires, Diciembre de 1941.-

A LA MEMORIA DE MI PADRE

A MI MADRE

A MIS HERMANOS

A MI FAMILIA

**A MIS AMIGOS**

**Señores Profesores :**

Tengo agrado en presentar a vuestra consideración este trabajo, en cumplimiento del requisito final exigido por esta Facultad, para optar al grado de Doctor en Química.-

Quiero dejar constancia al mismo tiempo de mi más sincero reconocimiento a todos los que en una u otra forma me ayudaron. En particular a mi profesor, el Dr. Enrique V. Zappi, en cuya cátedra lo he realizado, y a la Asociación Argentina para el progreso de las Ciencias, con cuyos fondos adquirí algunos de los elementos necesarios.-

ACCION DE LOS ACETILUROS METALICOS SOBRE ALGUNOS  
DIALOXENUROS.      P O R      R A .

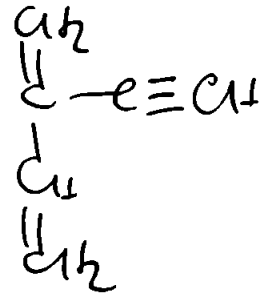
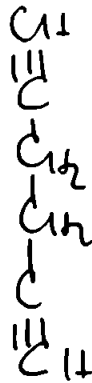
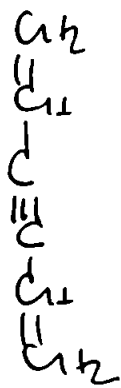
ENSAYOS DE PREPARACION DEL DIMETILCICLOXENURO Y  
DEL BENZOCICLOXENURO.

- I. Introducción - Propósitos - Antecedentes.
- II. Preparación de las materias primas.
- III. Ensayos realizados
- IV. Resumen
- V. Conclusiones
- VI. Bibliografía

**I INTRODUCCION - PROPOSITOS - ANTECEDENTES**

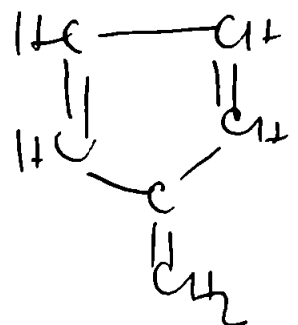
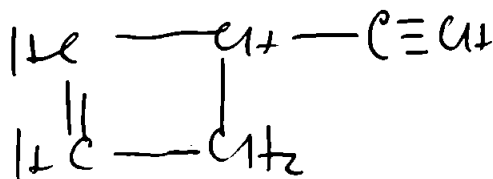
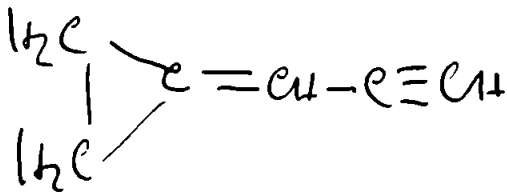
Para la fórmula bruta hidrocarburoada,  $C_6H_6$ , existen isómeros posibles de cadena abierta o lineales y de cadena cerrada o cíclicos.-

Para las de cadena abierta las posibilidades de isomería resultan de los distintos soportes carbonados y de la distribución de la no saturación en ellos. Así entre otros tenemos los siguientes :



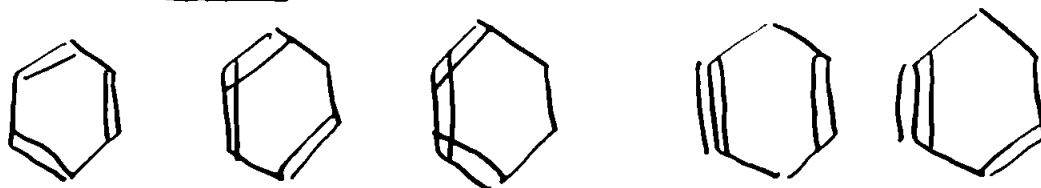
Para los de cadena cerrada, las posibilidades de isomería resultan de la magnitud del ciclo y de la distribución de la no saturación dentro de él. Los ciclos podrán ser: tri, tetra, penta y exacarbonados.-

Algunas estructuras posibles son las siguientes:





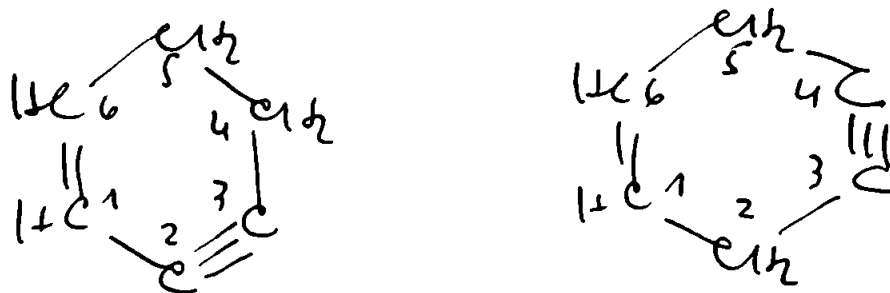
En cuanto a los ciclohexacarbonados las estructuras posibles resultan de la distribución de la no saturación en el ciclo. Todos los isómeros posibles son entonces:



Es decir tres ciclohexatrienos y dos ciclohexeninas.

De los ciclohexatrienos solo uno de ellos es conocido: el benceno.

En cuanto a los ciclohexeninas ambas son desconocidas. Podrán ser individualizadas como : ciclo-exen(1)-ino(2) y ciclo-exen(1)-ino(3).



Pues bien, este último isobenceno: el ciclo-exen (1)-ino(3) nos interesó vivamente y es el motivo de nuestra tesis.

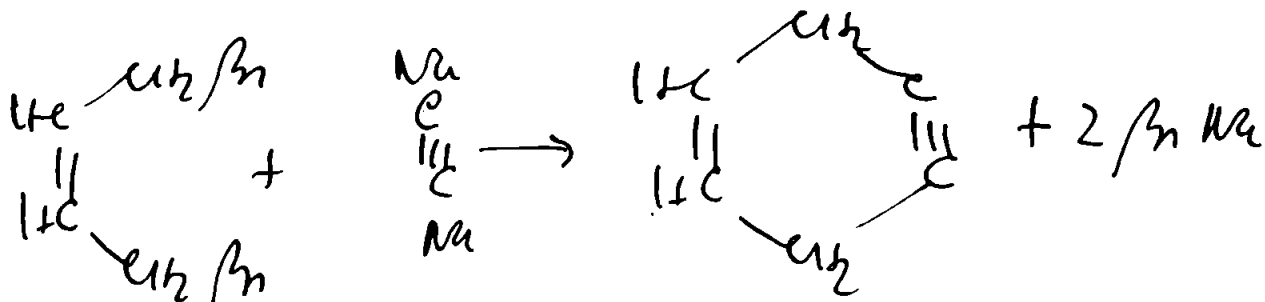
Este interés resultó de la posibilidad de llegar a él por una reacción relativamente sencilla; cosa que no ocurre con los otros isobencenos de ciclohexacarbonados. Se trataría

de hacer reaccionar un dihalogenuro de este tipo:



re metálico, por ejemplo:  $Na-C \equiv C-Na$

La reacción sería:



Ahora bien, esta estructura, en caso de existir, promete ser interesante. Su interés está, antes que nada, para nosotros, en que es un isómero cíclico, con ciclo de seis carbonos. Es decir uno de los seis arreglos posibles: tres ciclohexatrienos y dos ciclohexenos.

De estos cinco isómeros, solo el benceno es conocido, como es bien notorio. Y si pensamos, en la enorme importancia que tiene el benceno, en la naturaleza y entre las sustancias sintetizadas por el hombre, se comprenden las razones que hayamos tenido para tentar la preparación de otros de los cinco arreglos posibles.-

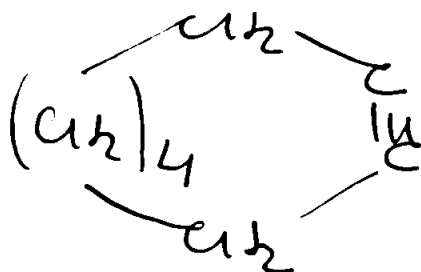
Por otra parte parece ser el más fácil de lograr; al menos teóricamente. Ninguna reacción visualizable en el papel nos lleva a los dos ciclohexatrienos y al ciclohexeno restantes.-

Hay otro hecho, que hace interesante a esta estructura;

el tratarse de un ciclo con triple ligadura. Y en este orden de cosas hay escasos antecedentes. Rusicka (1) construyó ciclos con triple ligadura, de quince y diecisiete carbonos : el ciclopentadecino y el cicloheptadecino

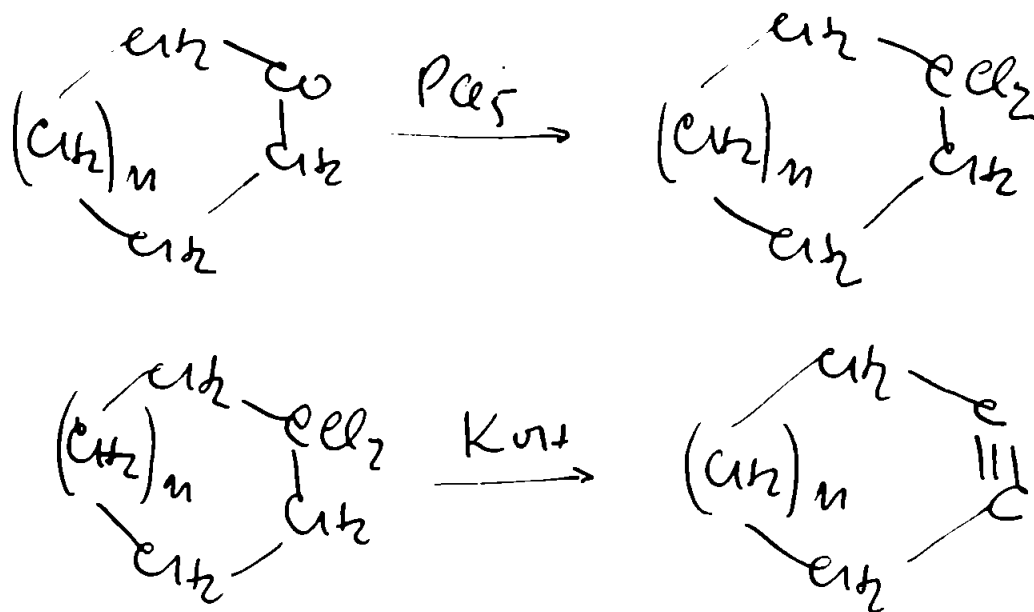


Dannum (2) construyó el ciclooctino



Y existen tentativas anteriores de Favorskii (3) tendientes a obtener el ciclopentino, ciclohexino y cicloheptino, que no tuvieron éxito.-

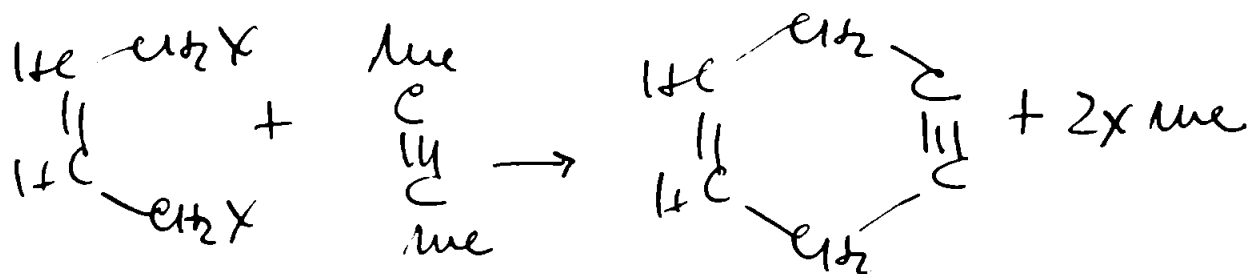
Rusicka, lo mismo que Dannum y Favorskii partían de cetonas cíclicas que halogenadas y tratadas los halogenuros resultantes con potasa alcohólica, daban la triple unión.



No hay datos en la bibliografía sobre preparación de ciclos con triple ligadura, mediante una reacción análoga a la que nosotros queremos ensayar: acetiluros + dihalogenuros.-

En otro orden de cosas, si atendemos la idea conocida, de que un sistema de seis electrones, dan a un ciclo el carácter de núcleo; el ciclohexeno sería un núcleo, con todas sus ricas consecuencias: nitrable, sulfonable, etc.-

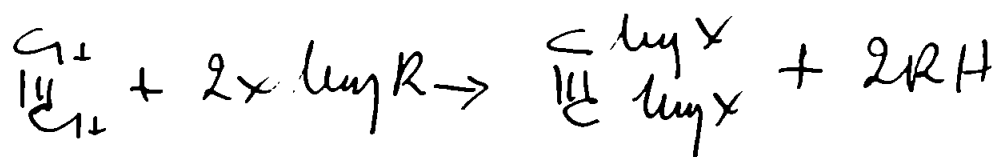
Veamos ahora las posibilidades prácticas de llegar al ciclohexen(1)ino(3) por la reacción que ya planteamos:



X = halógeno

Me = metal

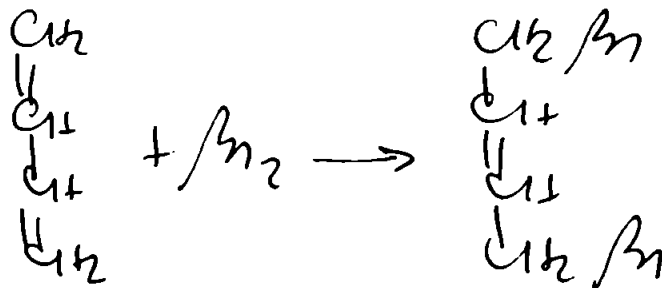
Por de pronto las materias primas son accesibles. El acetiluro de sodio es fácilmente preparable y puro. Este es general para los acetiluros. Además se nos presenta la posibilidad de utilizar un magnesiano, cuya capacidad de reacción es bien conocida: el magnesiano del acetileno, obtenible por una reacción así:



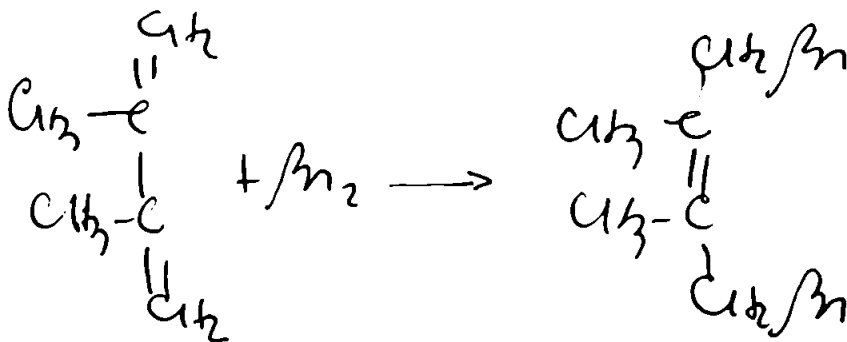
X = halógeno

R = radical alquílico

En cuanto a dibromuros del tipo deseado, son fácilmente accesibles por adición de halógeno a sistemas conjugados de dobles enlaces. Así se puede obtener el dibromo (1,4) buteno (2) por semibromuración del divinilo :

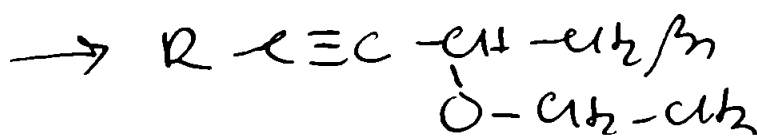


Igualmente, el dibromo (1,4), dimetil (2,3) buteno (2), por semibromuración del dimetilbutadieno.

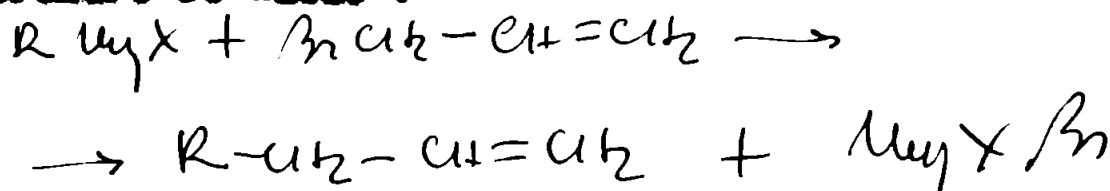


En cuanto a la reacción misma, que implica pérdida de halogenuro metálico, entre un acetiluro metálico y un halogenuro de alquilo, con unión ulterior de los restos resultantes, existen algunos antecedentes :

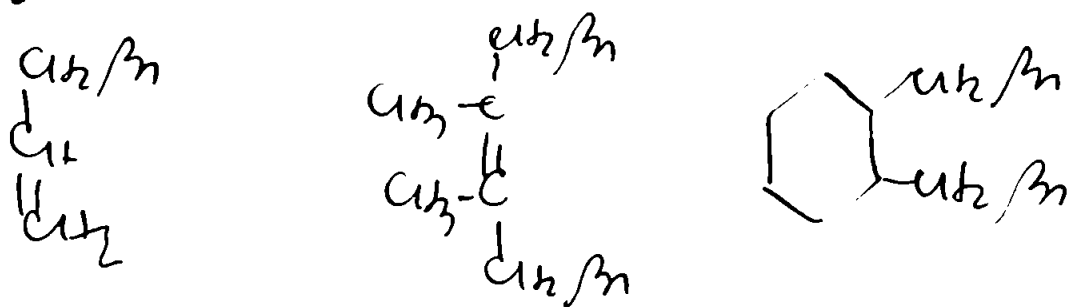
Vogt (4) ha logrado, con 80% de rendimiento, hacer reaccionar compuestos del tipo general R - C $\equiv$ C Mg Br con el derivado dibromado del éter etílico.



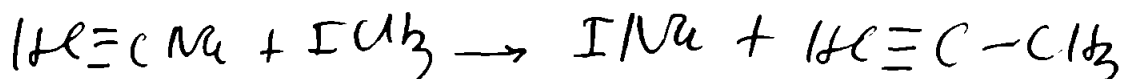
Tiffeneau (5) obtuvo reacciones entre magnesianos y el bromuro de alilo :



es decir una reacción muy similar a la muestra, hasta en la posición del halógeno respecto a la doble ligadura, como puede observarse comparando los bromuros de alilo, de xililo y del dimetilbutadieno

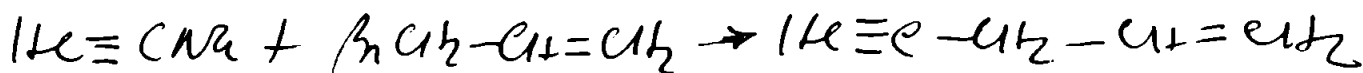


También Grignard (6) cita la siguiente reacción :



realizable en tubo sellado a 130°.-

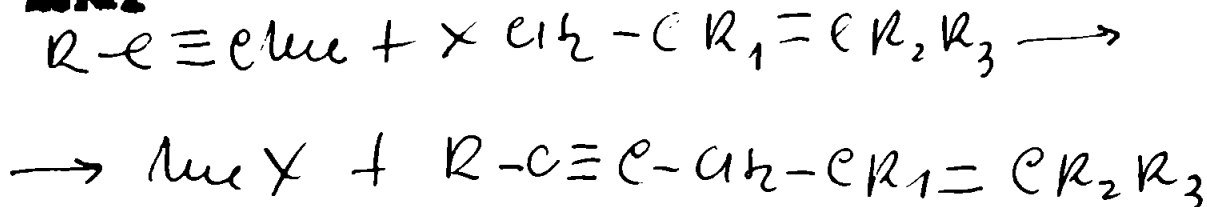
Lespiau y Journand (7) hicieron también reaccionar el acetiluro monosódico con el bromuro de alilo, pero conducían la reacción en el seno del amoniaco líquido.



En cuanto al uso del amoniaco líquido como medio para lograr reacciones entre acetiluros metálicos y halogenuros alquílicos, su eficacia está de sobra probada con los trabajos de Lebeau y Picon (8), Picon (9), Maas y Russell (10), Hurd y Space (11), Heising (12), Thao (13),

Hurd y Minert (14), Vaught (15), y Heimien (16).

Como puede verse entonces por la bibliografía citada, han sido logradas repetidas veces reacciones del tipo general



que responde al tipo de reacción por nosotros buscada. Y que han sido conducidas en condiciones variadas.-

Nosotros la tentamos también en variadas condiciones de medio y de temperatura. Medios : éter etílico, éter amílico, benceno, xileno, amoniaco líquido. Temperaturas variables desde 40° C hasta 180° C.

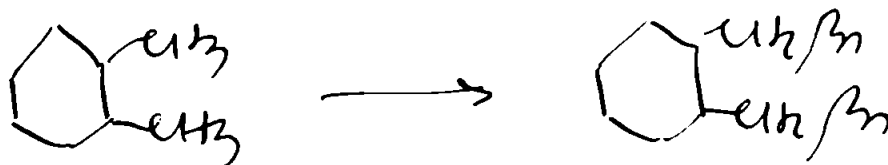
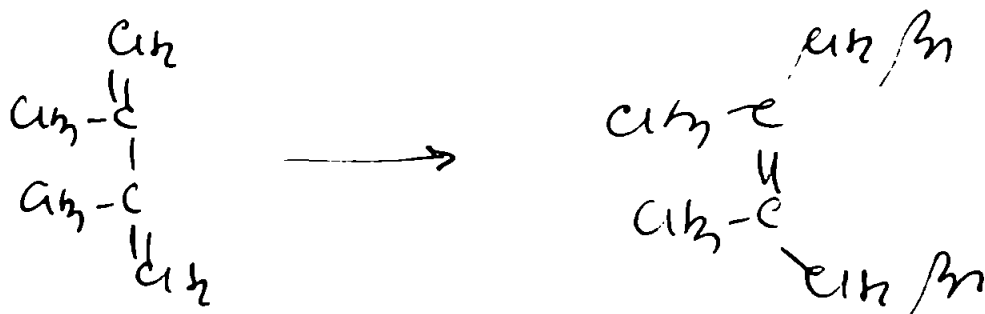
También modificamos en nuestros ensayos la naturaleza de los acetiluros : de sodio, de plata, de cobre, de calcio de magnesio. Y de los halogenuros : bromuro de xililo y dibromuro del dimetilbutadieno.

Debemos aclarar que no atacamos la preparación del ciclohexeno mismo, sino de su dimetil derivado y de su benzo derivado



y estos, debido a la comodidad con que pudimos obtener las materias primas, los dihalogenuros ;

ya que contamos con las materias primas respectivas :  
 Dimetilbutadieno y ortoxileno.-



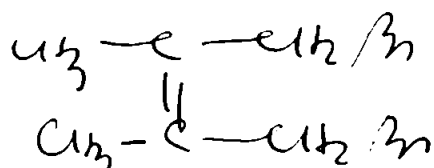
— u — v —



## II PREPARACION DE LAS MATERIAS PRIMAS

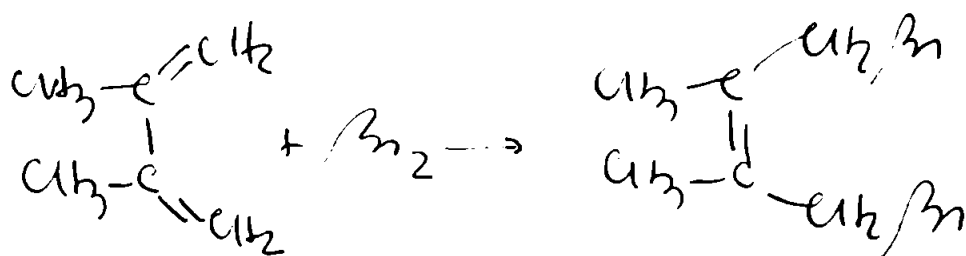
### Preparación del dibromo (1,4), dimetil(2,3),

#### butano (2),.-

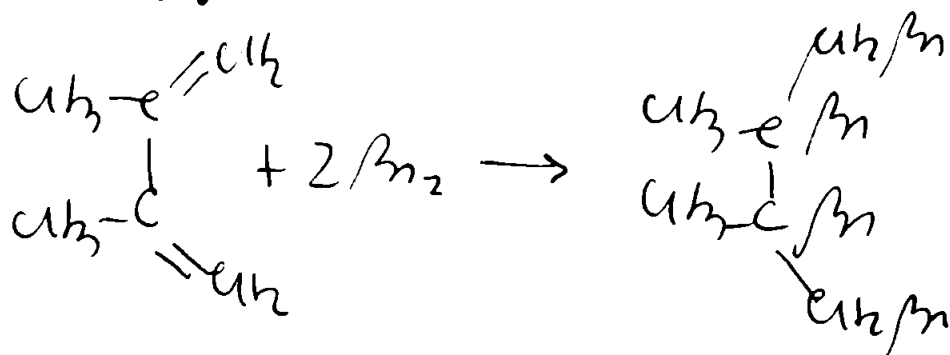


Fue obtenido por Thiele (17), Mariusa (18), Contourier (19), Kondakov (20), Courtot (21), Macallum y Whitby (22), Kegerman (23), y Farmer, Lawrence y Scott (24).-

Todos estos autores <sup>10</sup> lograron por semihalogenación del dimetilbutadieno, el cual por tener un sistema conjugado de dobles enlaces puede ser semihalogenado, siempre que se lo trate en condiciones moderadas de temperatura y concentración : - 10° C y diluciones de 1 : 50



De no ser así, elevando la temperatura y aumentando la concentración : 20° C y 1:5 por ejemplo, el principal producto obtenido pasa a ser el que resulta de la halogenación total, es decir en nuestro caso el tetrabromo (1,2,3,4) dimetil (2,3)butano.-



Transcribimos a continuación el resumen de una técnica aconsejada por Macallum (25) :

Dimetilbutadieno es agregado de bromo a cere grade C, disuelto en tetracloruro de carbono, eter, o cloruro de etilo. Después de evaporado el disolvente se obtienen cristales amarillos, fuertemente lacrimógenos. Los cristales son lavados con alcohol metílico y recristalizados también en alcohol metílico.-

Nosotros seguimos la técnica de Macallum a grandes líneas, pero con alguna modificación. Por de pronto se nos hizo necesario trabajar a menos de cere grade C. con el fin de evitar la formación del tetrabromuro.-

En cuanto a medio para la reacción elegimos el tetracloruro de carbono.

El cloruro de etilo <sup>fué</sup> desechado por su volatilidad y su precio.-

En cuanto al eter fué probado, pero no dió resultado, por cuanto era necesario emplear excesivas cantidades de él, y trabajar entonces con mucho volumen de solución, ya que el bromo es (relativamente al tetracloruro de carbono), poco soluble en eter.-

La técnica, en detalle, fué la siguiente . Bromo 20g =  
 = 6,3 cc disueltos en 200 cc de tetracloruro de carbono, son  
 agregados poco a poco a dimetilbutadieno 10g = 13,4 cc

disueltos en 100 de tetracloruro de carbono, y enfriados a  $-10^{\circ}$  C.-

Se agita constantemente, preferentemente con agitador mecánico. El agregado se completa en una hora. Es importante el agregado lento y el agitado, porque sino se logran concentraciones locales que pueden llevar a obtener el tetrabromuro (P. F.  $137^{\circ}$ ); lo que se nota ensucida a causa de su insolubilidad en tetracloruro de carbono. La solución ha de estar clara al final de la operación, sino se formó tetrabromuro. Por evaporación del disolvente se obtienen cristales lacrimógenos amarillos que aclaran su color por sucesivos lavados y cristalización en alcohol.-

Se obtuvieron agujas de punto de fusión  $47^{\circ}$  C.-

El rendimiento fué de 50% del teórico.-

Propiedades del dibromo (1,4) -dibromil(2,3)butano (2).-

Se presenta cristalizado en agujas fuertemente lacrimógenas, que funden a  $47^{\circ}$  C.-

Hierve a  $85^{\circ}$  C, a 10 mm de mercurio

"  $105^{\circ}$  C "18 " " "

Su densidad a  $50^{\circ}$  C con respecto al agua  $4^{\circ}$  C :

$$D_{4}^{50} = 1.6912$$

Su índice de refracción a  $50^{\circ}$  C, para la línea D del sodio :

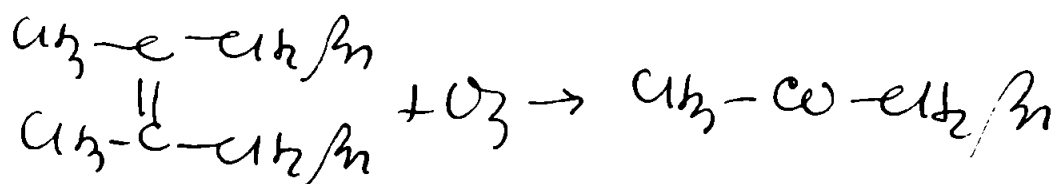
$$n_{D}^{50} = 1.5470$$

Su peso molecular :  $\frac{1}{2}$  242.-

Como se observa en su fórmula estructural existe en dos formas una cis y otra trans. La forma trans funde a 47° C. Según Kogerman (26) la forma cis queda en las aguas madres, cuando se sembraba el dimetilbutadieno.-

El mismo Kogerman da para la forma Cis 4° C como punto de fusión, 70° C como punto de ebullición cuando se la destila al vacío a 20 mm de Hg.-

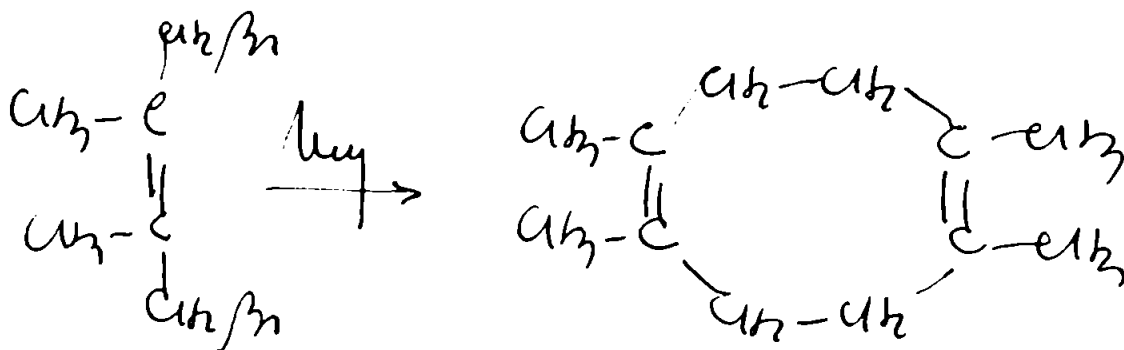
Ambas formas dan por tratamiento con osone la misma bromacetona



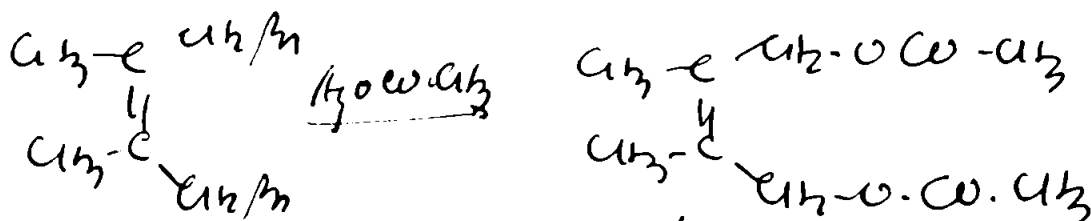
Kogerman (27) cita también la fuerte reactividad de los átomos de bromo en 1-4.-

El magnesio reacciona con ellos sin dar magnesiano.

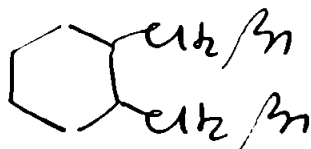
Dá una reacción tipo Wurtz



Por tratamiento con acetato de plata se ha obtenido un diacetato que hierve a 125° C.



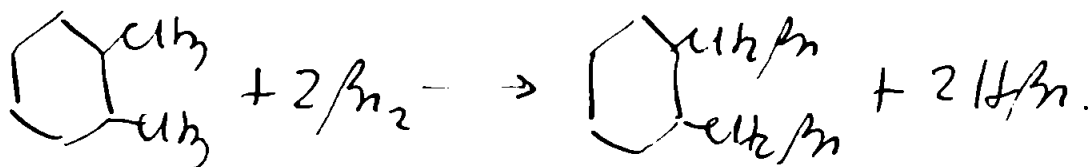
Preparación del dibromo ( $\alpha, \alpha'$ ) xileno (O)



Pertin (28) lo obtuvo por adición de bromo al ortoxileno hirviendo ( $133^\circ \text{C}$ ).-

Atkinson y Therpe (29) lo obtuvieron en la misma forma.

La reacción es la siguiente :



Transcribimos a continuación una técnica de preparación tomada de H. Meyer (30).-

Se introducen 80 g. de ortoxileno ( $D = 0,863$ ) puro en un balón provisto de refrigerante ascendente y se calienta en baño de aceite a  $130^\circ - 140^\circ$ . Con ayuda de un tubo a bromo se dejan caer poco a poco 160 g. de bromo ( $D = 3,2$ )

El bromo reacciona inmediatamente, desapareciendo enseguida el color rojo de la solución y desprendiéndose abundantes vapores de ácido bromhídrico.-

Una vez agregada la cantidad calculada de bromo, se sigue calentando a  $140^\circ$  por dos o tres horas con el fin de eliminar totalmente los vapores de ácido bromhídrico,

Se vuelva el contenido del balón que es líquido, (desde que el bromuro obtenido funde a 93° C) en un vaso de precipitados, de donde por enfriamiento cuaja una masa cristalina. Se filtra a la trompa, se lava con alcohol y se cristaliza en alcohol.

Se obtienen cristales que funden a 93°. El rendimiento es de 85 - 90 %.-

Propiedades del dibromo ( $\alpha, \alpha'$ )xileno (O). (31)

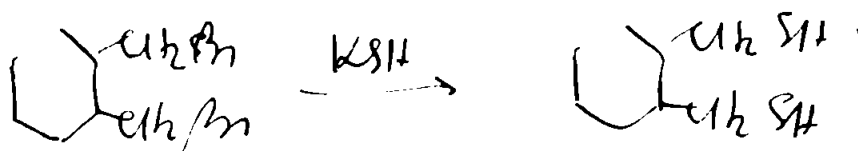
Se presenta en cristales rómbicos, blancos de punto de fusión 93° C.-

Se descompone por destilación. Es fuertemente lacrimógeno. Es soluble en alcohol, éter, tetracloruro de carbono, cloroformo. Moderadamente soluble en éter de petróleo.-

Es oxidado por el permanganato alcalino dando ácido ftálico.-

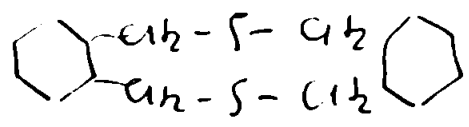
Cuando se lo hierve con solución de soda da ortodiglicol. Calentándolo largo tiempo con potasa se forma óxido de ortoxileno, con mal rendimiento.-

Con sulfuro ácido de potasio, en solución alcohólica da dimercaptan, así :

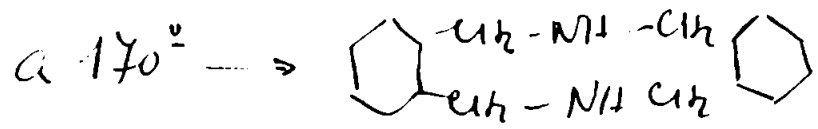
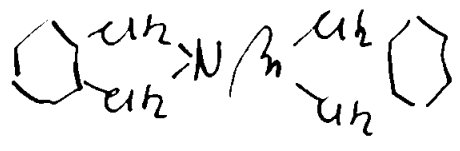


En esta reacción se forman también cantidades peque-

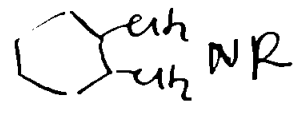
das de ditroster, así :



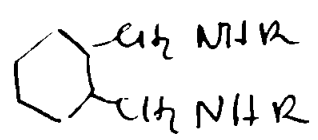
El amoníaco concentrado da a 120° C



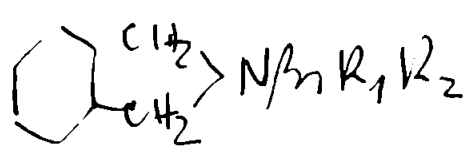
Reacciona con las aminas primarias, alifáticas y aromáticas, que no estén sustituidas en ortoposición dando



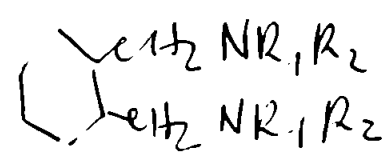
Las aminas primarias aromáticas sustituidas en ortoposición dan derivados



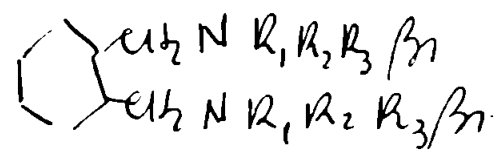
Las secundarias alifáticas dan



En cambio las secundarias aromáticas

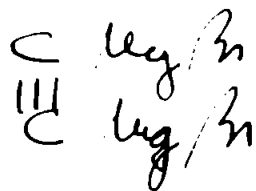


Las terciarias alifáticas se condensan formando



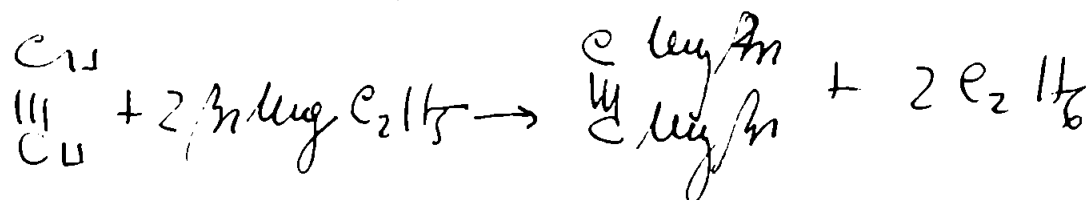
Las terciarias aromáticas no reaccionan.

## Preparación del dimagnesiano del acetileno.



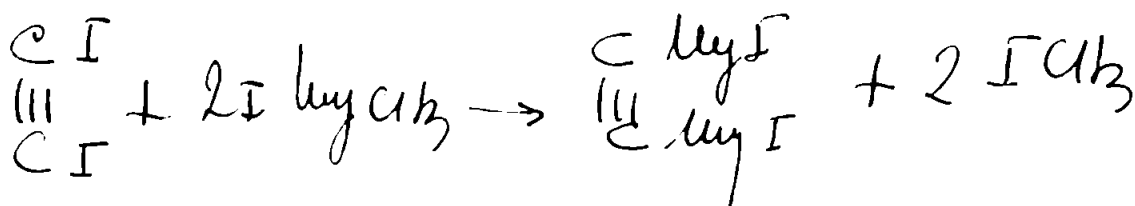
Jetsitch (38) lo preparó haciendo pasar una corriente de acetileno, a través de una solución etérea de bromuro de etilmagnesio.-

La reacción es la siguiente :



Fa-Ki-Chen (33) lo obtuvo en la misma forma.-

El mismo Jetsitch (34) lo obtuvo tratando el diacetileno con yoduro de metilmagnesio



B. Odde y Binaghi (35) lo prepararon siguiendo la técnica de Jetsitch, que a continuación transcribimos :

Se hace pasar una corriente de acetileno, purificado a través de una solución oxidante-ácida, otra alcalina, y secado con anhídrido fosfórico.-

A través de una solución etérea de metilmagnesio.-

A las pocas horas de burbujes, el líquido se separa en dos capas : una inferior viscosa y una superior móvil etérea. Esta capa inferior contiene el dimagnesiano del acetileno;

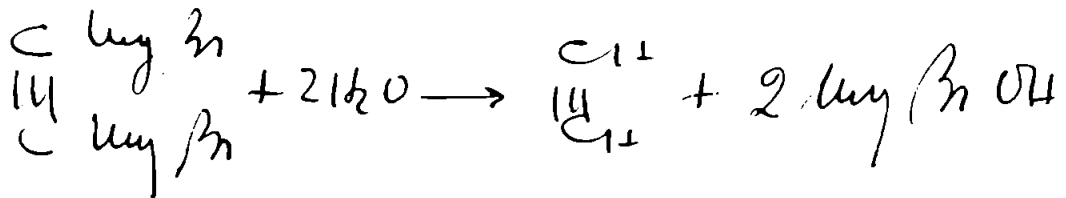


la superior el exceso de éter. La solución puede emplearse tal cual para las reacciones.-

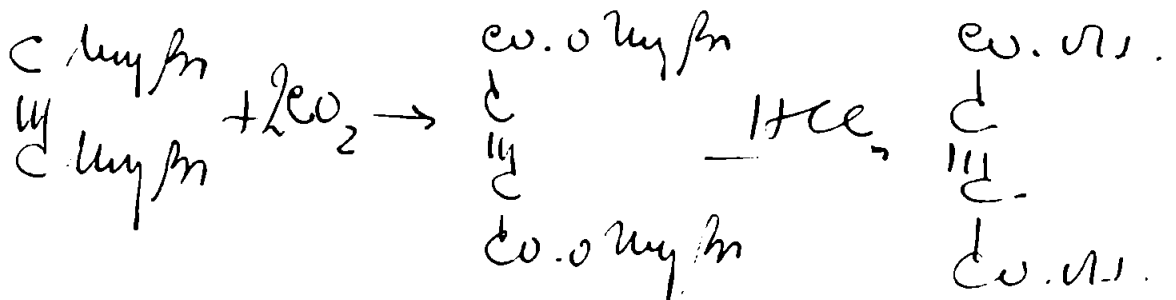
Propiedades del dimagnesiano del acetileno

La solución preparada por el método de Jotsitch se conserva bien en vasos cerrados. No se inflama espontáneamente, ni detona por choque como otros acetiluros.-

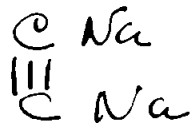
Se le puede destilar a 6 mm de mercurio. El agua lo descompone dando acetileno y halogenuro básico de magnesio:



Por burbujee de anhídrido carbónico a través de la solución etérea del dimagnesiano del acetileno, se puede obtener el ácido acetilendicarbónico de punto de fusión 170°C



Preparación del acetiluro disódico

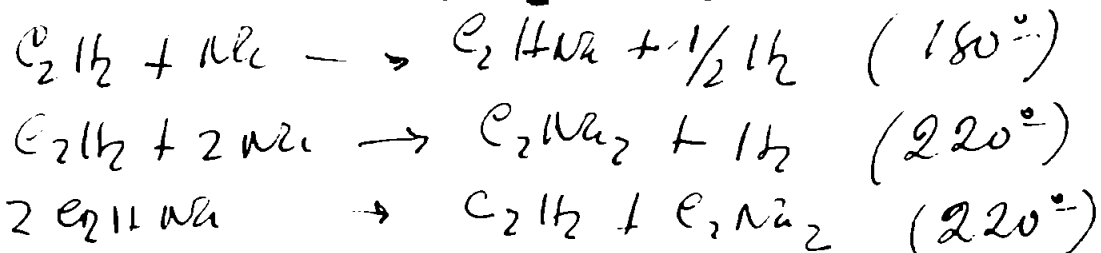


Weiss (36) lo obtuvo por calentamiento del acetiluro monosódico, que a su vez obtenía por reacción entre el sodio y el acetileno en el seno del amoníaco líquido.-

Maignon (37) lo obtuvo también por descomposición

20  
térnica del acetiluro monosódico; que a su vez obtenía  
por pasaje de acetileno a través de sodio fundido a 180°C

Las reacciones son las siguientes :



La técnica de Matignon es la siguiente :

Una corriente de acetileno puro y seco se hace llegar a un balón, en baño de aceite a 220°, con sodio fundido que es removido constantemente. Se observa como se va formando un polvo blanco. Como la reacción es exotérmica sino se remueve el sodio muy bien, se pueden alcanzar calentamientos locales que producen carbonización. La reacción se da por terminada cuando todo sea un polvo blanco.

### Propiedades del acetiluro disódico. (33)

Se presenta como un polvo blanco que detona por choque. Su densidad es 1.575. Insoluble en todos los disolventes.-

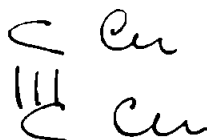
No reacciona con el oxígeno a temperatura ambiente. Por calentamiento, se descompone dejando residuo de carbonato de sodio. Reacciona con el agua dando acetileno. Reacciona fácilmente con los halógenos con explosión.

Con el ácido clorhídrico gaseoso, da acetileno y cloruro de sodio.-

Los halogenuros de alcohol reaccionan con el acetiluro de sodio a temperatura elevada.-

Maignon dice que el acetiluro de sodio es más reactivo que el acetiluro de calcio.-

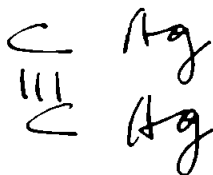
### Preparación del acetiluro de cobre



Viteria (39) lo prepara así :

Se suspende en el agua un poco de cloruro cuproso. Se añade solución acuosa amoniacal, agitando hasta disolución completa del cloruro. Se hace pasar una corriente de acetileno. Se obtiene un precipitado rojo - ladrillo de acetiluro cuproso. El precipitado se filtra, se lava y se seca.-

### Preparación del acetiluro de plata.



El mismo Viteria (40) lo prepara así :

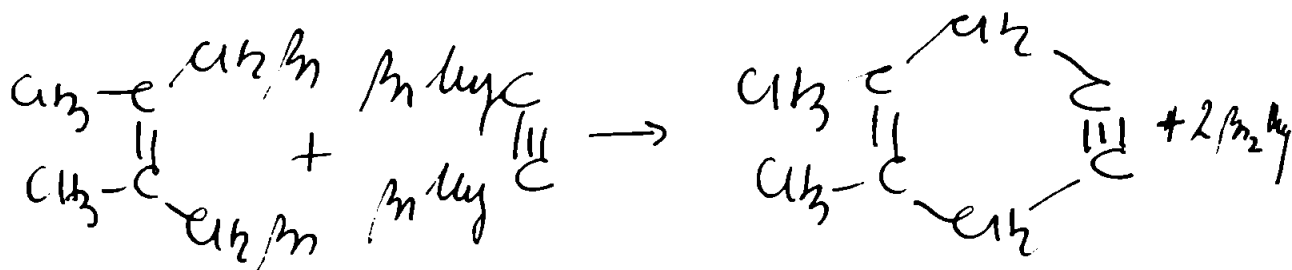
A una solución acuosa de nitrato de plata, se añade con cuidado solución amoniacal, hasta que el precipitado formado se haya redissuelto. Al pasar el acetileno por este líquido se obtiene un precipitado blanco, explosivo de acetiluro de plata.

## III -

ENSAYOS REALIZADOSa) Ensayos con el dimagnesiano del acetileno1) Con el dibromo (1,4)dimetil(2,3)buteno(2)

Ensayamos primeramente hacer reaccionar el dimagnesiano del acetileno con el dibromo (1,4) - dimetil(2,3)buteno(2)

La reacción buscada es la siguiente :



Agregamos a la solución etérea del dimagnesiano, otra solución etérea (1:10) del dibromuro. Se observa opalescencia, debido a la formación de bromuro de magnesio y enrejamiento del líquido. Descompusimos el exceso de magnesiano con agua acidificada con sulfúrico, hasta clarificación total de las dos capas: acuosa y etérea.-

Decantamos la capa etérea roja. Secamos con cloruro de calcio. Se elimina el éter a baño maría. Se destila al vacío el producto oscuro que queda. A 52° C y a 15mm de mercurio pasaron vapores de color rojo - rubí, que condensaban en un líquido más oscuro. Este líquido se descomponía: humeaba vapores acídicos, y dejaba un residuo resinoso.-

Se practicó un ensayo de halógeno, encontrándose reacción positiva.-

Tentamos de estudiar el destilado, aunque por el hecho

de tener halógeno quedaba al margen del propósito de nuestra tesis. No obstante, tentamos preparar algún derivado con el fin de estudiarlo, cosa que no podíamos hacer sobre el mismo, por su inestabilidad.-

Después de varios ensayos infructuosos, logramos condensarlo con la trimetilamina.-

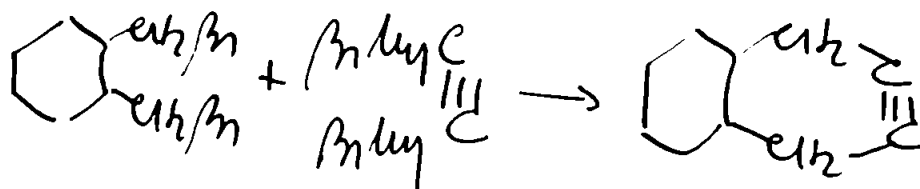
Para ello mezclamos soluciones etéreas del destilado rojo y de trimetilamina. Se obtuvo en frío, un precipitado, que filtrado, lavado y secado, resultó un polvo blanco amarillento que se descomponía a 95° C.-

Tentamos su purificación por cristalización, pero se mostró insoluble en todos los disolventes ensayados: agua, éter, alcohol, cloroformo, tetracloruro de carbono, acetato de etilo, nitrobenzono, acetona, benceno, tolueno, xileno, sulfuro de carbono.-

Ante la imposibilidad de purificarlo abandonamos su estudio.

### 2) Con el dibromo ( $\alpha, \alpha'$ )xileno (O)

La reacción buscada es la siguiente :



Mesclamos soluciones etéreas de ambas sustancias.

No se observó ninguna transformación al mezclarlas.

Calentamos a reflujo durante varias horas. No observándose tampoco nada de particular.-

Descompusimos el magnesiano con agua ácida y decantamos la capa etérea incolora, de donde por evaporación del éter recuperamos todo el dibromuro empleado.-

Ante esta reacción negativa tentamos un ensayo a mayor temperatura, ya que el anterior fué realizado solo a la temperatura de ebullición del éter.-

Agregamos a la solución etérea del dimagnesiano una solución benzénica del dibromuro. Tampoco se observó cambio al mezclarlas, ni después de calentar a reflujo varias horas a 60° C. Como antes por descomposición del magnesiano con agua acida y decantación de la capa etérea fué recuperado todo el dibromuro empleado.-

Tentamos un ensayo a mayor temperatura. Para ello, preparamos el dimagnesiano del acetileno en éter amílico (P.E. = 170°), y agregamos a esta solución, otra solución de dibromuro en éter amílico.-

Nada se observó al mezclar. Idem después de calentar a reflujo varias horas. Por descomposición con agua ácida y decantación de la capa etérea fué recuperado todo el dibromuro.-

## b) Ensayos con el acetiluro disódico

### 1) Con el dibromo (1,4)dimetil(2,3)butano(2)

El acetiluro disódico preparado con la técnica de

Matignón, suspendido en éter etílico es mezclado con solución etérea de dibromuro. Ningún cambio fué observado, y tampoco después de calentar varias horas a reflujo.-

El dibromuro y el acetiluro fueron recuperados íntegramente después del ensayo.-

Tentamos otros ensayos a mayor temperatura utilizando los siguientes medios de reacción: benceno, xileno, éter amílico. Los resultados fueron siempre negativos.-

B) Con el dibromuro ( $\alpha, \alpha'$ ) - xileno (0)

Estos ensayos entre el acetiluro disódico y el bromuro de xililo fueron realizados también en los siguientes medios: éter etílico, benceno, xileno, éter amílico.-

En todos los casos no se observó reacción.-

Cada vez el acetiluro y el dibromuro fueron recuperados totalmente.-

C) Ensayos con los acetiluros de cobre, de plata y de calcio, y los dibromuros del dimetilbutadieno y del ortoxileno.

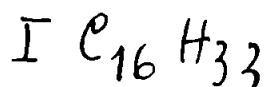
Se mezclaron cada vez suspensiones de los acetiluros, con soluciones de los dibromuros. Se calentó a reflujo. En todos los casos fueron recuperados inalterados los dibromuros y los acetiluros. Los medios utilizados fueron: éter etílico, benceno, xileno y éter amílico.-

d) Ensayos utilizados como medio de reacción el amoníaco líquido.

Ya Moissan (41) utilizó este medio, para preparar acetiluro monosódico.-

Lebeau y Picon (42) obtuvieron alquilacetiluros, haciendo reaccionar en el seno del amoníaco líquido, halogenuros de alquile con acetiluro monosódico.-

El mismo Picon (43) encontró que los alquiletinos preparados con este método son puros y libres de productos de rearrreglos; y que el método es general, habiendo resultado aún para halogenuros de peso molecular elevado, como:



Mass y Russell (44), Hurd y Spasse (45), Heising(46), Thae (47), han utilizado también con éxito el amoníaco líquido, como medio de reacción en la síntesis de alquiletinos

Hurd y Minert (48) encontraron que en la síntesis de alquiletinos en amoníaco líquido, los sulfatos de alquile pueden reemplazar a los halogenuros de alquile, sin desventaja.-

Lespiau y Journand (49) han estudiado la acción de haluros de alquile sobre acetiluro de sodio en amoníaco líquido.-

Vaughn (50) ha mostrado que el acetiluro de calcio, puede ser usado en esta síntesis, en lugar del acetiluro de sodio con resultados comparables.-

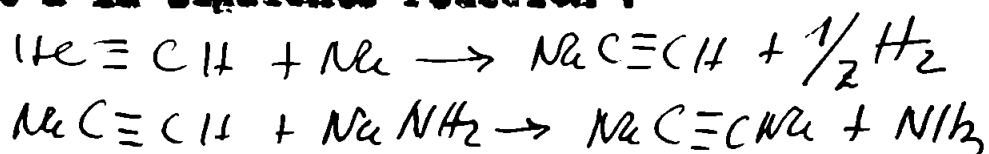


Heunien (51) preparó Dialquiletines en el seno del amoníaco líquido, mediante halogenuros de alquile y acetiluro disódico. El acetiluro disódico era preparado con acetiluro monosódico y sodioamina.-

Como se ve, hay una espesa bibliografía en cuanto a la conducción en amoníaco líquido, de reacciones que llevan a monoalquil y a dialquiletines.-

Con todos estos antecedentes nosotros tentamos la preparación en amoníaco líquido del dimetilciclohexenino y del benzociclohexenino, por reacción entre los dibromuros del dimetilbutadieno y del ortoxileno con diversos acetiluros: de sodio, de calcio, de plata y de cobre.-

No seguimos exactamente a Heunien en su técnica, pues él preparaba el acetiluro disódico, en amoníaco líquido, de acuerdo a la siguiente reacción:



Nosotros ya teníamos el acetiluro disódico que habíamos preparado por la técnica de Matignon.-

De modo que se trató simplemente de mezclar en el seno del amoníaco líquido, acetiluro disódico, con los dibromuros citados, que eran agregados en solución etérea.-

El mismo Heunien encontró que el agregado de eter al amoníaco líquido no perjudicaba los rendimientos en dialquiletines.-

Se usó agitación mecánica. La agitación se mantuvo du-

rante 4 ó 5 horas, después de las cuales se dejó evaporar el amoníaco. No descompuso el acetiluro con agua ácida. Se extrajo con eter. Se decantó la capa etérea y por evaporación de el eter se recuperaron cada vez las cantidades agregadas de ditromuros.-

Análogos ensayos fueron repetidos con los acetiluros de cobre, de plata y de calcio. Los resultados fueron siempre negativos.-

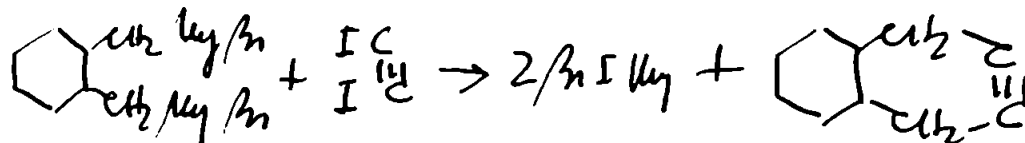
## IV - RESUMEN DE LOS ENSAYOS REALIZADOS

<u>Núm. del ensayo</u>	<u>Acetiluro empleado</u>	<u>Dibromuro empleado</u>	<u>Medio de reacción</u>	<u>Temp. de trabajo</u>	<u>Resultado</u>
1	magnesio	dimetil-butadieno	eter- stílico	36°	Bromuro inestable reacción negativa
2	"	ortoxileno	"	36°	"
3	"	"	eterstílico benceno	60°	"
4	"	"	eteranfílico	180°	"
5	sodio	dimetil- butadieno	eterstílico	36°	"
6	"	"	benceno	80°	"
7	"	"	xileno	140°	"
8	"	"	eteranfílico	180°	"
9	"	"	amoníaco líquido	- 40°	"
10	"	ortoxileno	eterstílico	36°	"
11	"	"	benceno	80°	"
12	"	"	xileno	140°	"
13	"	"	eteranfílico	180°	"
14	"	"	amoníaco líquido	- 40°	"
15	cobre	dimetil- butadieno	eter- stílico	36°	"
16	"	"	benceno	80°	"
17	"	"	xileno	140°	"
18	"	"	eter- anfílico	180°	"
19	"	"	amoníaco líquido	- 40°	"
20	"	ortoxileno	eter- stílico	36°	"
21	"	"	benceno	80°	"
22	"	"	xileno	140°	"

<u>N<sup>o</sup>. del ensayo</u>	<u>acetiluro empleado</u>	<u>Dibromuro empleado</u>	<u>Medio de reacción</u>	<u>Temp. de trabajo</u>	<u>Resultado</u>
23	Cobre	ortoxileno	eteranfílico	180°	reaccion negativa
24	"	"	amoníaco líquido	- 40°	"
25	plata	dimetil-butadieno	eterestílico	38°	"
26	"	"	benceno	80°	"
27	"	"	xileno	140°	"
28	"	"	eteranfílico	180°	"
29	"	"	amoníaco líquido	- 40°	"
30	"	ortoxileno	eterestílico	38°	"
31	"	"	benceno	80°	"
32	"	"	xileno	140°	"
33	"	"	eteranfílico	180°	"
34	"	"	amoníaco líquido	- 40°	"
35	calcio	dimetil-butadieno	eterestílico	38°	"
36	"	"	benceno	80°	"
37	"	"	xileno	140°	"
38	"	"	eteranfílico	180°	"
39	"	"	amoníaco líq.	- 40°	"
40	"	ortoxileno	eterestílico	38°	"
41	"	"	benceno	80°	"
42	"	"	xileno	140°	"
43	"	"	eteranfílico	38°	"
44	"	"	amoníaco líq.	- 40°	"

Ensayo de preparación del magnesiano del bromuro de xililo

La posibilidad de la siguiente reacción :

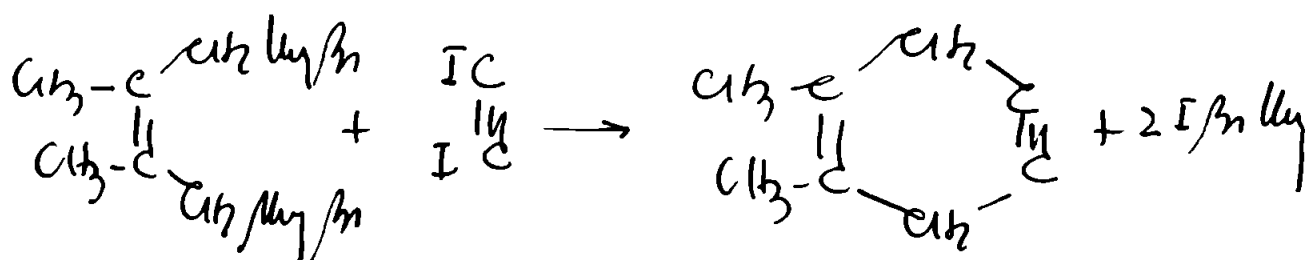


nos llevó a tentar la preparación del magnesiano del bromuro de xililo .-

Contábamos con un antecedente favorable : se conocen los magnesianos del cloruro y del bromuro de bencilo (esta)

Hicimos dos tentativas, una en eter etílico y otra en eter amílico. En ninguno de los dos casos observamos reacción; ni encontramos magnesiano al tratar con agua la mezcla, después de varias horas de reflujo.-

En cuanto al dibromuro del Diacetilbutadieno estableció ya Kogerman que no da magnesiano, (esta) por lo cual <sup>la</sup> siguiente reacción :



TAMPOCO NOS ES ACCESIBLE

————— " ————— " —————

**V - CONCLUSIONES.**

No nos fué posible preparar dimetilciclohexeno y benzociclohexeno, a pesar de haber trabajado en variadas condiciones de medio y de temperatura, y de haber partido de materias primas también variadas.-

Esto en cuanto a nuestros propósitos. Pero objetivamente, quedan establecidos los resultados negativos de 43 ensayos, y la formación de un bromuro inestable, del cual no desesperamos la obtención de algún derivado que nos permita estudiarlo.-

Por otra parte, queda también demostrado, que en las condiciones en que trabajamos, el bromuro de xililo, no dá magnesiano.-

## VI - BIBLIOGRAFIA

- Rusicka - *Helv. Chim. Acta* 16 - 498 (1933)  
 - Domnion - *Chemical Abstracts* - 1222 (1933)  
 (3) - Favorakii - " " - 5337 (1933)  
 (4) - Vogt - *J. Amer. Chem. Soc.* - 61-572 (1939)  
 (5) - Tiffeneau - *Comptes Rendus* - 139 - 481 (1934)  
 (6) - Grignard - *Traité de Chim. Organique* - Vol. 3 pag. 144  
 (7) - Lespiau y Journand - *Bull. Soc. Chim.* 4.49.424 (1931)  
 (8) - Lebeau y Picon - *Comptes Rendus* - 156 - 1077 (1913)  
 (9) - Picon - " " 158 - 1184, 1946 (1914)  
 (10) - Mass y Russell - *J. Amer. Chem.* 43 - 1227 - (1921)  
 (11) - Hurd y Spase - " " " 52 - 1138 (1930)  
 (12) - Heising - " " " 53-3248 (1931)  
 (12) - Thao - *Bull. Soc. Chim.* (4) 53-687 (1933)  
 (14) - Hurd y Minert - *J. Amer. Chem. Soc.* 52-4540 (1930)  
 (15) - Vaughn - " " " " 57- 510 (1935)  
 (16) - Hounion - " " " " 60- 1717 (1938)  
 (17) - Thiele - *Ann.* " 308 -394  
 (18) - Marius - *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 21- (1889)  
 (19) - Centourier - *Ann. Chim.* 26 - 480 (1892)  
 (20) - Kondakov - *J. P. Chem.* 62- 166 (1900)  
 (21) - Courtot - *Bull. Soc. Chim.* 35- 969 (1908)  
 (22) - Macallum - *Chem. Abstracts* 2079 (1928)  
 (23) - Kegerman - " " 1-3297 (1935)  
 (24) - Farmer, Lawrence y Scott - *J. Chem. Soc.* 510 (1930)  
 (26) - Macallum - (22) ya citado  
 (26 y 27) Kegerman - (23 ya citado)  
 (28) - Perkin - *Soc.* 53-5  
 (29) - Atkinson y Thorpe - *Soc.* 91- 1698  
 (30) - H. Meyer - *Determ. de la const. comp. org.* pag. 949  
 (31) - Beilstein - *Organische Chem.* Vol. V pag. 366  
 (32) - Jatsich - *Bull. Soc. Chim.* 3-30-210 (1903)  
 (33) - Fa-Ki-Chen - *Compt. Rendus* 187-517 (1928)  
 (34) - Jatsich - *Bull. Soc. Chim.* III - 36 (1906)  
 (35) - Oide y Binaghi - *Gazz. Chim. Ital.* 51(II) 330 (1921)  
 (36) - Moissan - *Comptes Rendus* 127-913 (1898)  
 (37 y 38) Matheson - " " 124-776 (1897)  
 (39 y 40) Vitoria - *Prácticas Químicas* - page. 396 y 397  
 (41) Moissan - *Comptes Rendus* 127-911 (1898)  
 (42) Lebeau y Picon (8) ya citado  
 (43) Picon (9) ya citado  
 (44) Mass y Russell (10) ya citado  
 (45) Hurd y Spase (11) ya citado  
 (46) Heising (12) ya citado  
 (47) Thao (13) ya citado  
 (48) Hurd y Minert (14) ya citado  
 (49) Lespiau y Journand (7) ya citado

- (50) Vadym (15) ya citado  
(51) Heunisa (16) ya citado

*Enrique V. Zappi*  
ENRIQUE V. ZAPPI

LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA

CATEDRA DEL PROFESOR DR. ENRIQUE V. ZAPPI