

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Reacción de derivados halogenados con trietil-aluminio en
presencia de agentes electrófilos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

#####

Madrid, 2015



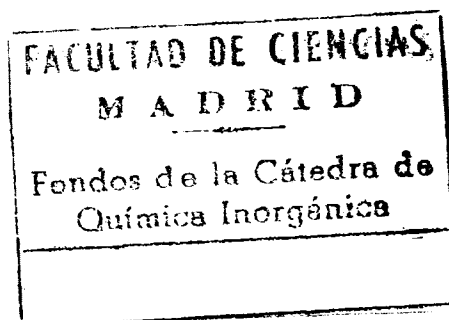
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
5324472586

ER

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

REACCION DE DERIVADOS HALOGENADOS CON TRIETIL-
ALUMINIO EN PRESENCIA DE AGENTES ELECTROFILOS.



Memoria presentada por María Isabel
Fernández Fernández para optar al
grado de Doctor en Ciencias, Sección
de Químicas, Madrid, 1971.

b24181973
i36248824

Deseo hacer público mi agradeci
miento al Prof. Dr. D. Angel Alberola Fi-
gueroa, director de este trabajo, quien me
prestó en todo momento la ayuda y aliento
necesarios para llevarlo a cabo.

Asimismo agradezco a La Funda-
ción "Conde de Cartagena" de la Real Aca-
demia de Ciencias la ayuda económica pres
tada.

INDICE

INDICE

	Página
INTRODUCCION	5
I. REACCION DE HALOGENUROS ORGANICOS CON TRIETILALUMINIO, EN PRESENCIA DE HIDROCARBUROS AROMATICOS.	27
II. MECANISMO DE LOS PROCESOS DE ALQUILACION DE DERIVADOS HALOGENADOS POR TRIETILALUMINIO.	93
III. ACCION DE LOS SISTEMAS HALOGENURO ORGANICO/ TRIETILALUMINIO SOBRE COMPUESTOS OLEFINICOS.	103
IV. ACCION DEL TRIETILALUMINIO SOBRE OTROS SISTEMAS ORGANICOS.	113
V. ACILACION ANOMALA DE BROMOBENCENO POR EL METODO DE FRIEDEL - CRAFTS.	123
VI. DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS.	115

VII. TECNICA EXPERIMENTAL	163
A. PURIFICACION DE DISOLVENTES Y PRODUCTOS	163
B. SISTESIS DE DERIVADOS HALOGENADOS	172
C. SINTESIS DE OLEFINAS	192
D. REACCION ENTRE HALOGENUROS ORGANICOS Y SISTEMAS TRIETILALUMINIO/ARENO	194
E. REACCION DE CLORUROS DE ACIDO CON BRO MOBENCENO CATALIZADA POR CLORURO DE ALU MINIO	206
F. TECNICA CROMATOGRAFICA	218
VIII. CONCLUSIONES.	223
IX. BIBLIOGRAFIA.	235

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Uno de los puntos de vista más recientes -Cosee(1),1960- en torno al curso de la polimerización estereoespecífica de olefinas con sistemas catalíticos heterogéneos -integrados por un compuesto de un metal de transición a baja valencia (catalizador) y un trialquila luminio o halogenuro de alquilaluminio (co-catalizador)--, otorga una significación fundamental a las reacciones que tienen lugar entre ambos componentes del sistema y conducen a la especie catalítica responsable del proceso.

Con base en investigaciones precedentes de otros autores (2) y refiriéndose al sistema α -triclорuro de titanio/trietilaluminio, Cosee establece que la sustancia que gobierna la transformación de determinados al quenos en los correspondientes polímeros estereoregulares se origina mediante una doble acción que el compuesto organometálico ejerce sobre el α -triclорuro de titanio:

- a) Reducción superficial de éste, en la que se eliminan algunos de los iones cloruro de las zonas más externas de su red cristalina.
- b) Alquilación parcial del intermedio así originado

por sustitución de otros aniones por grupos alqui-
lo.

De acuerdo con esta hipótesis, los centros ac-
tivos de polimerización (fig. 1) serían iones titanio su-
perficiales, contiguos a un defecto reticular y unidos asi-
mismo a grupos etilo suministrados por el co-catalizador
en el segundo de los procesos citados.

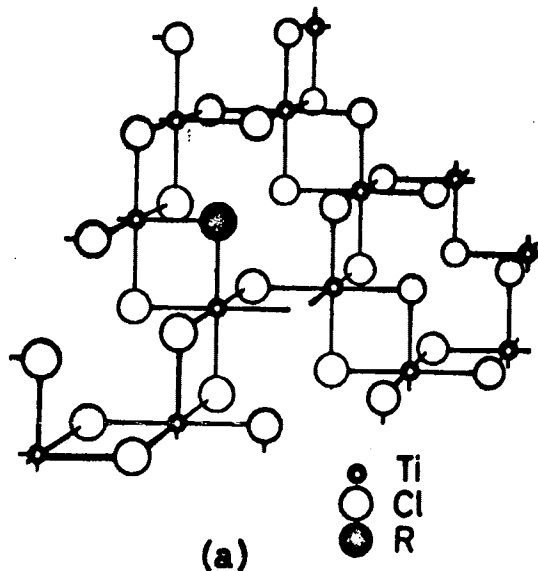


Figura 1

Centros activos de polimerización estereoespecífica

La polimerización se iniciaría por alojamiento
de una molécula de olefina -unido al titanio por comp-
netración de dos orbitales d de éste (d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$) con
los π enlazante y antienlazante del alqueno - en uno de
los citados huecos. La etapa siguiente habría de consis-
tir en el ataque del grupo alquilo R a uno de los carbo-

nos olefinicos (fig. 2) dejando vacante la posición que antes ocupaba;

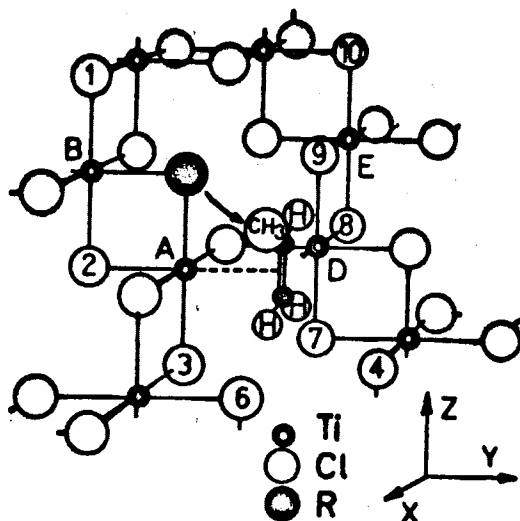


Figura 2

Iniciación del proceso de polimerización

la polimerización proseguiría al disponerse en los nuevos huecos sucesivas moléculas de olefina que serían ata cadas por grupos alquilo de magnitud molecular creciente (en el caso del propileno $R_2 = RCH(CH_3)CH_2-$, $R_3 = RCH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2-$, etc.). El proceso global sería el que se representa de modo esquemático en la figura 3.

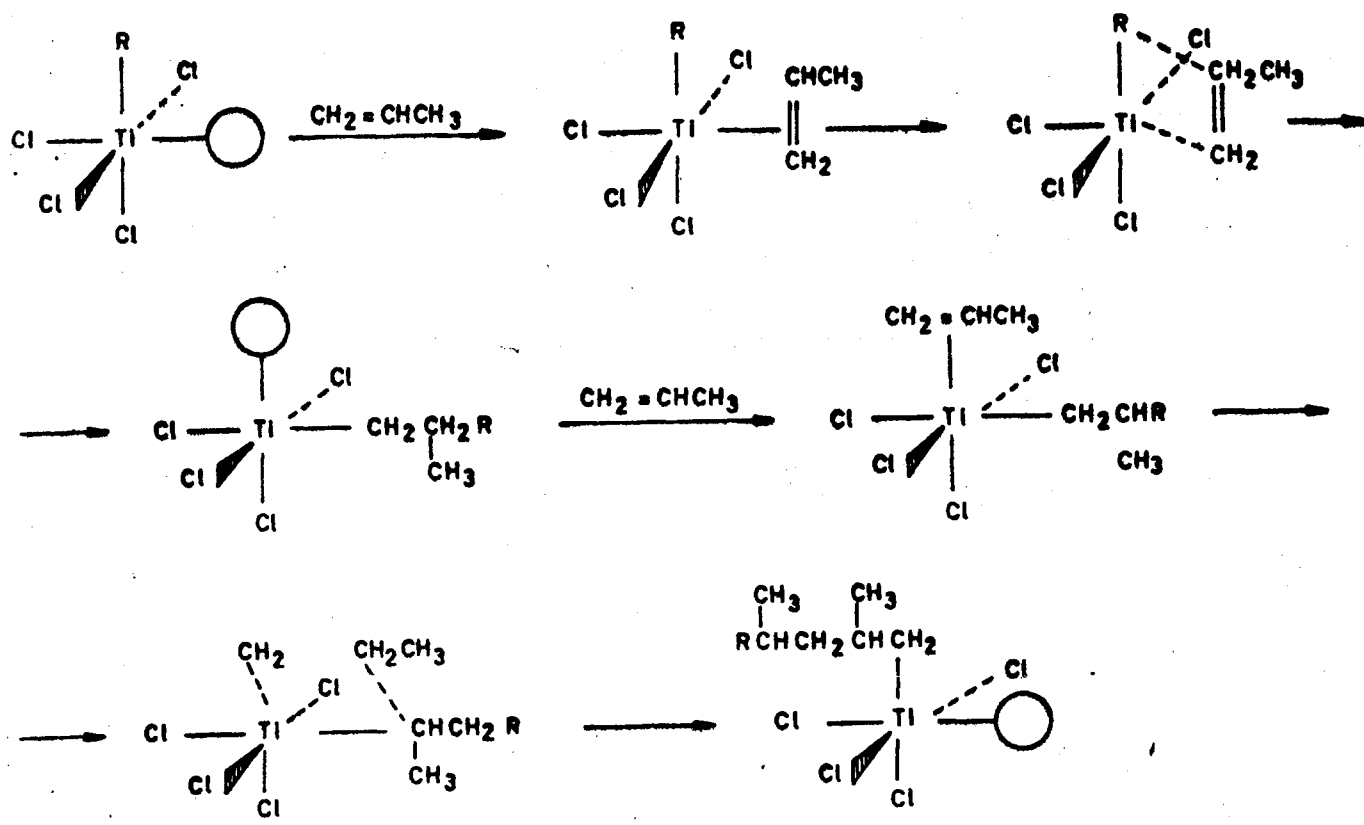


Figura 3

Curso esquemático de la polimerización estereoespecífica de propileno

La estereoregularidad del polímero aparece como consecuencia de la rígida y equivalente disposiciones espacial de las distintas unidades monoméricas en el momento de incorporarse a la cadena en crecimiento (fig. 4).

En efecto, las exigencias estéricas de los centros activos preorientan la olefina de modo tal que los sustituyentes más voluminosos quedan dirigidos hacia el exterior.

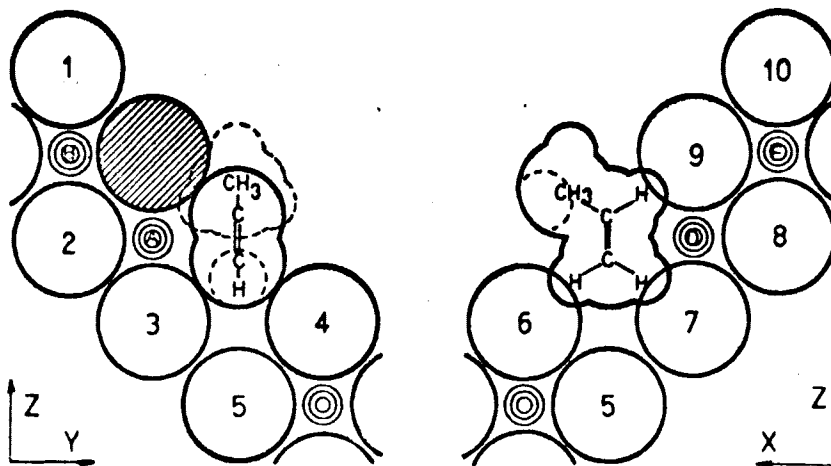


Figura 4

Causas de la estereoselectividad

Cualesquiera otra disposición del alqueno sería incompatible con su unión al ión titanio ya que la distancia entre éste y aquel habría de superar necesariamente la requerida por el enlace.

Refiriéndonos en primer lugar a la formación de la especie catalítica según los supuestos anteriores, los

principios generales en los que se apoyan están de acuerdo con la estructura fundamental de los alquilaluminios y con algunos aspectos de su comportamiento químico. En efecto, la deficiencia electrónica de estos organometálicos (3), consecuencia de las uniones titanio-alkilo, puente por orbitales moleculares tricentrados (fig.5), les confiere carácter de reactivos fuertemente electrófilos, cuya acción enérgica sobre sustancias con centros de elevada densidad de carga es perfectamente previsible. Son bien conocidos a este respecto no sólo complejos con moléculas que poseen pares de electrones no compartidos(4), p. ej.,

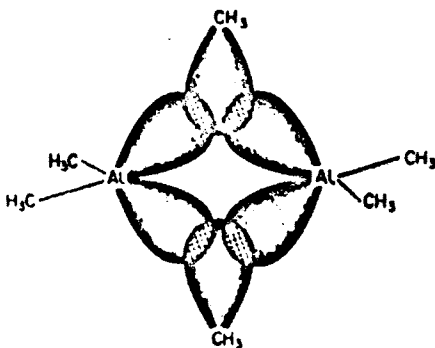
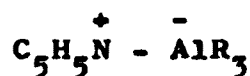
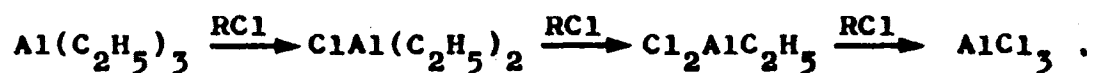


Figura 5

Estructura de los trialquilaluminios

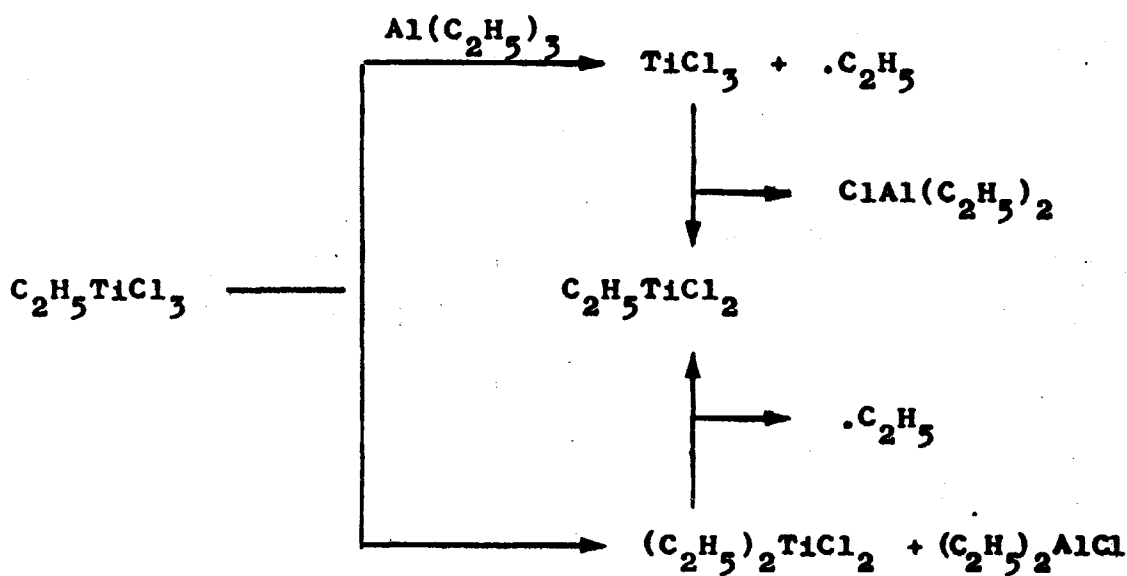
sino también procesos en los que el trialquilaluminio sus tituye uno o varios de sus ligandos por elementos o grupos de gran electronegatividad. Cabe citar, entre otros ejemplos, la reducción de compuestos carbonílicos a los alcoholes respectivos (5), la transformación de ortoesteres en acetales (6), la síntesis de aldehídos por reacción con amidas (7) y nitrilos (8), etc.

Por otra parte, la capacidad de los trialquilaluminios para transferir grupos alquilo aparece de manifiesto en su conversión en otros organometálicos -mono- y dialquilmercurios (9), organocíncicos (10), trialquilboros (9)(11) - y en las reacciones de intercambio con halogenuros de alquilo (12) que, de modo global, pueden formularse como se indica a continuación:



La supuesta existencia de cloroalquiltitanios (RTiCl_3 , RTiCl_2 , RTiCl) - a los que se atribuye en la bi bliografía de patentes (13) la actividad de los sistemas catalíticos Ziegler-Natta -, podría constituir asimismo una evidencia en el sentido apuntado. Por otra parte, Ziegler, Martin y Stefeder (14) concluyen que la reacción de tetracloruro de titanio con trietilaluminio conduce a tricloruro de etiltitanio cuya reducción ulterior origina

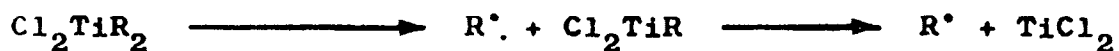
los correspondientes tri- o dicloruro organometálicos a través de numerosos procesos de intercambio halógeno/grupo alquilo.



Aunque los hechos precedentes parecen apoyar el esquema de reacción entre el compuesto metálico de transición y el trialquilaluminio propuesto por Cossee, numerosos estudios relativos a dichos sistemas han conducido a resultados distintos y, en ocasiones, hasta contradictorios. Así, si Welch y col. (15) admiten que la reacción entre un halogenuro de titanio y un trialquilaluminio conduce a un halogenuro de alquiltitanio fundamentalmente iónico,



G. Natta (16) postula que los supuestos halogenuros de al quil titanio, muy inestables, no tienen existencia real por cuanto se fisionarían homolíticamente generando radicales alquilo.

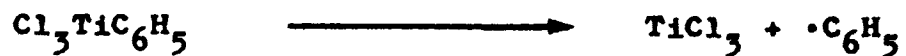


Este mismo punto de vista es mantenido por Ludlum, Anderson y Ashby (17) y por Havinga y Tann (18) quienes, refiriéndose a la reacción entre tetracloruro de titanio y bromuro de dietilaluminio, no admiten la alquilación de aquel sino su reducción a un estado más bajo de valencia con emisión de un radical etilo por el compuesto organometálico:



Badin (19) observa sin embargo, la arilación de los tetrahalogenuros de titanio con fenillitio, si bien con ruptura subsiguiente del enlace carbono/metal que libera un radical fenilo:

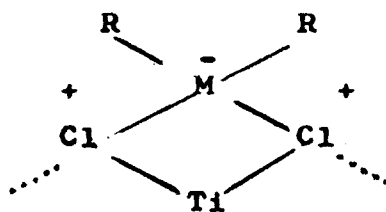




Uelzmann (20) supone la formación de especies iónicas de acuerdo con los esquemas que se formulan a continuación:

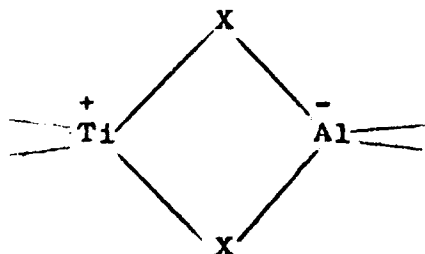


En algunos casos se ha admitido que la creación de centros activos por reacción entre el catalizador y el co-catalizador implica no la alquilación reductora del compuesto metálico sino la formación de algún tipo de complejo (21). Así, Gilchrist (22) postula la coordinación del metalalquilo a los iones cloruro superficiales del tricloruro de titanio, en la cual se origina un anión metálico



que puede transferir carbaniones -alquilar el alqueno

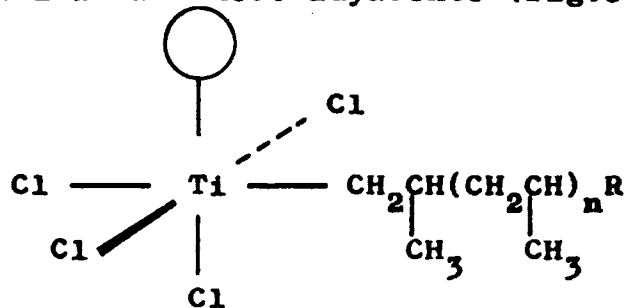
quimisorbido — con relativa facilidad, Patat y Sinn (23) admiten la formación de complejos cíclicos deficientes en electrones a través de puentes halógeno, alcóxido, arilo, etc., según la naturaleza de los compuestos de partida y,



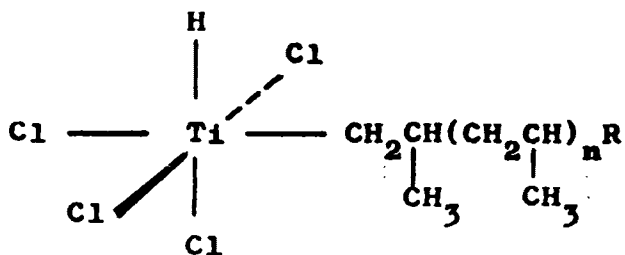
por último, Breslow y Newburg (24) atribuyen la actividad catalítica a los compuestos resultantes de la adición de ambos constituyentes del sistema en proporciones equimoleculares.

Refiriéndonos ahora al curso de la polimerización, la hipótesis de Cosee no establece como termina la misma, es decir, a través de qué mecanismo la macromolécula en crecimiento se desprende del centro activo. Por cuanto el conocimiento inequívoco de este aspecto del problema permitiría interpretar hechos de especial interés entre los que cabe destacar la influencia que la proporción de triálquilaluminio en el sistema catalítico ejerce en el rendimiento en polímero y en su masa molecular media, Alberola y col. (25) han supuesto que la cadena polimérica en formación 'deja de crecer' cuando la ocupación irreversible

ble del defecto reticular correspondiente por un ión hidruro suministrado por el trialquilaluminio impide la migración del macroradical al hueco adyacente (fig.6).



(A)



(B)

Figura 6

Centros de polimerización activo (A) y bloqueado por transferencia de un ión hidruro (B)

Con el objetivo fundamental de aportar nuevos datos al conocimiento de las reacciones que originan la especie catalítica activa en los procesos de polimerización estereoespecífica de alquenos, nos propusimos el estudio profundo de la acción que un trialquilaluminio puede ejer-

cer sobre un compuesto halogenado. Considerando que en el caso de halogenuros iónicos o cuasi iónicos la reacción predominante parece ser la de simple intercambio halógeno/grupo alquilo, del que no se derivan sustancias activas en polimerización, nuestras investigaciones se han proyectado en el sentido de utilizar sistemas halogenuros orgánicos/trietilaluminio que, en principio, nos parecían útiles para poner de manifiesto las acciones reductora y alquilante del compuesto organometálico preconizadas por Cossee.

Entre las razones que justifican el empleo de los referidos sistemas cabe destacar las siguientes:

- (a) La polaridad del enlace cloro/carbono en los halogenuros de alquilo —6 por ciento iónico (26)— es comparable a la calculada en numerosos compuestos covalentes de metales de transición —cloruros, acetilacetonatos, alcóxidos, etc.— que se citan como eficaces catalizadores de polimerización estereoespecífica.
- (b) La eliminación de iones halogenuro —primero de los procesos a través de los que se origina la especie catalítica— si conduce en el caso de compuestos metálicos a una unidad formalmente posi-

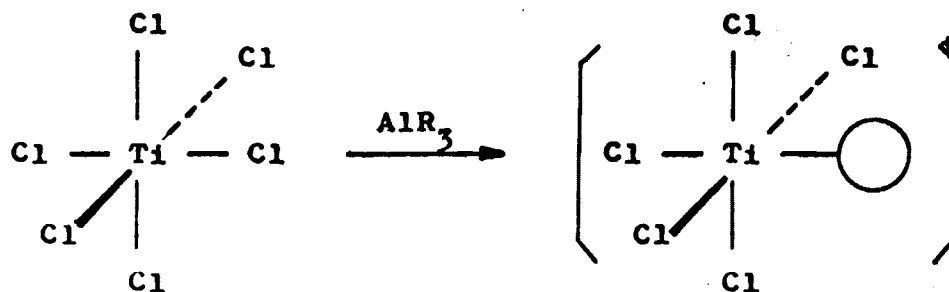


Figura 7

Presunta formación de un centro activo:

(i) Eliminación de aniones

tiva pero de muy difícil estudio (fig. 7), originaría en el nuestro un catión carbonio cuya



existencia -aún fugaz- en el medio de reacción sería fácilmente reconocible.

(c) La reacción paralela a la transferencia de un grupo alquilo al catalizador -considerada como etapa última en la formación del centro activo (fig. 8)- sería la alquilación del catión carbonio anterior por el anión complejo $\text{Cl}^-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$,

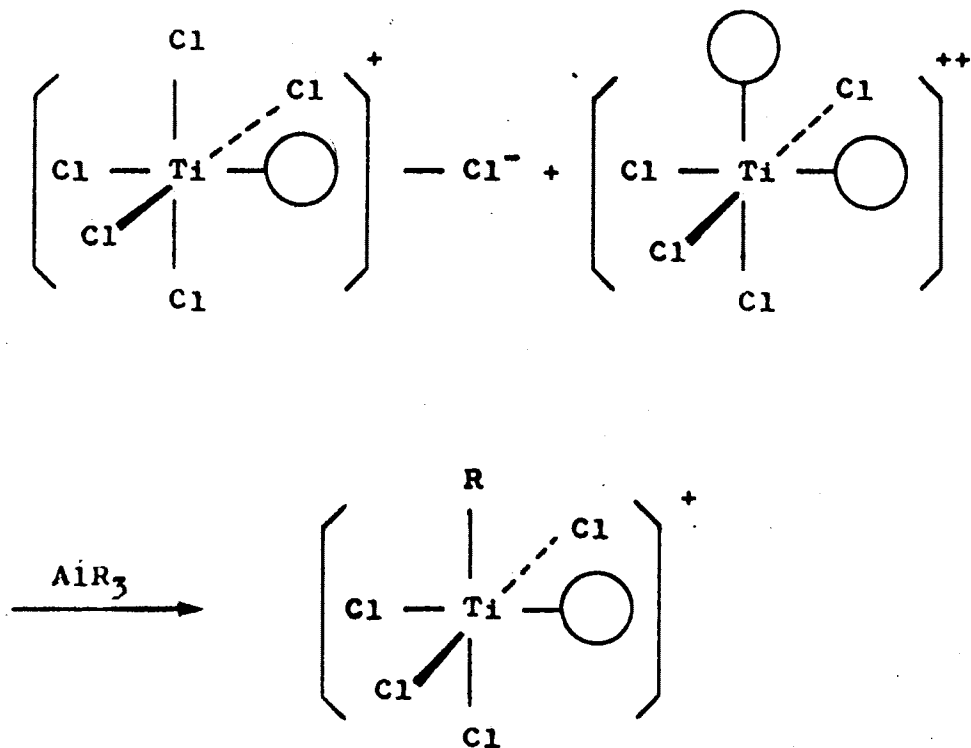


Figura 8

Presunta formación de un centro activo

(ii) alquilación del catalizador

con incremento en dos eslabones de su cadena hidrocarbonada.



El problema de la acción alquilante del co-catalizador se trasladaría de este modo a la identificación de un hidrocarburo.

(d) Otra de las cuestiones suscitadas, el desprendi-

miento de la macromolécula del centro activo por alojamiento de un ión hidruro en el defecto reticular adyacente (fig. 6-B), podría alcanzar una dimensión muy satisfactoria si se evidenciase que el complejo $\text{ClAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^-$ es capaz de saturar la carga positiva del catión carbonio por transferencia de uno de los citados iones:



La hipótesis de Alberola y col. (25) sobre el término de la polimerización podría resultar consolidada en el caso de identificarse etileno y el nuevo hidrocarburo RCH_3 , entre los productos de reacción.

- (e) El estudio comparativo del comportamiento frente al trietilaluminio de los distintos tipos de halogenuros orgánicos, permitiría establecer interesantes correlaciones entre la densidad de carga en el halógeno y la reactividad de la sustancia, que podrían generalizarse a los derivados halogenados metálicos de naturaleza covalente.
- (f) Por último, los resultados de estos estudios podrían ser de interés en relación con la síntesis estereoespecífica de poliolefinas cloradas - en

el sentido de predecir si el halógeno presente en el monómero se conservará en el producto final o será eliminado a lo largo del proceso por acción del cocatalizador - y en la preparación de α -poliolefinas (27) por adición sucesiva de trialquilaluminios a cloroalquenos de baja magnitud molecular.

De acuerdo con los objetivos y directrices generales expuestos, se han llevado a cabo las investigaciones que se indican a continuación:

- A. Estudio de la reacción entre halogenuros orgánicos -de alquilo, de fenilalquilo aromáticos y olefínicos mono- y polihalogenados- con el sistema trietilaluminio/benceno. Los compuestos investigados son los siguientes: (a) bromuro de amilo, (b) bromuro de isoamilo, (c) 1,2-dicloroetano, (d) 1,2-dicloropropano, (e) 1,2-dicloroisobutano, (f) cloruro de bencilo, (g) bromuro de bencilo, (h) ioduro de bencilo, (i) cloruro de bencilideno, (j) triclorofenilmetano, (k) clorotriphenilmetano, (l) 1-clorodifenilmetano, (m) 1-cloroetilbenceno, (n) clorofenil-p-tolilmetano, (ñ) α -cloronaftaleno, (o) 9-bromofenantreno y (p) 9,10-dibromoantraceno.
- B. Con el objetivo de establecer el mecanismo de al

gunos procesos implicados en las reacciones anteriores, se ha obtenido el (o-cloro) difenil - clorometano ópticamente activo y se ha estudiado su comportamiento frente al sistema trietilaluminio/benceno.

- C. La actuación del benceno como reactivo nucleófilo en los sistemas anteriores, ha aconsejado la investigación del par compuesto halogenado/trietilaluminio frente a otras sustancias con centros de densidad electrónica elevada. En este sentido se han investigado los sistemas siguientes: (a) 1-cloro-1-feniletano/trietilaluminio/ciclohexeno, (b) bromoisobutano/trietilaluminio/tolueno, (c) cloruro de bencilo/trietilaluminio/p-xileno.
- D. Como evidencias complementarias de algunas investigaciones realizadas de acuerdo con las direc-trices expuestas en los epígrafes precedentes, se ha estudiado la acción del trietilaluminio frente a los siguientes compuestos no halogenados: (a) alcohol bencílico, (b) p-metoxiestireno, (c) benzaldehído.
- E. Por último, ciertas observaciones llevadas a cabo en la síntesis de cetonas intermediarias por

el método de Friedel-Crafts, han hecho aconsejable el estudio detallado de la acilación de halogenobencenos por acción de cloruros de ácido en presencia de tricloruro de aluminio.

El tratamiento sistemático de todas las cuestiones objeto de estudio ha exigido su exposición en los capítulos fundamentales siguientes:

- I. REACCION DE HALOGENUROS ORGANICOS CON TRIETILALUMINIO, EN PRESENCIA DE HIDROCARBUROS AROMATICOS.
- II. MECANISMO DE LOS PROCESOS DE ALQUILACION DE DERIVADOS HALOGENADOS POR TRIETILALUMINIO.
- III. ACCION DE LOS SISTEMAS HALOGENURO ORGANICO/ TRIETILALUMINIO SOBRE COMPUESTOS OLEFINICOS.
- IV. ACCION DEL TRIETILALUMINIO SOBRE OTROS SISTEMAS ORGANICOS.
- V. ACILACION ANOMALA DE BROMOBENCENO POR EL METODO DE FRIEDEL-CRAFTS.
- VI. DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS.
- VII. TECNICA EXPERIMENTAL.

Los resultados obtenidos se resumen en unas CON
CLUSIONES, a las que sigue una selección de la BIBLIOGRA
FIA utilizada.

**I. REACCION DE HALOGENUROS ORGANICOS CON
TRIETILALUMINIO EN PRESENCIA DE HIDRO
CARBUROS AROMATICOS.**

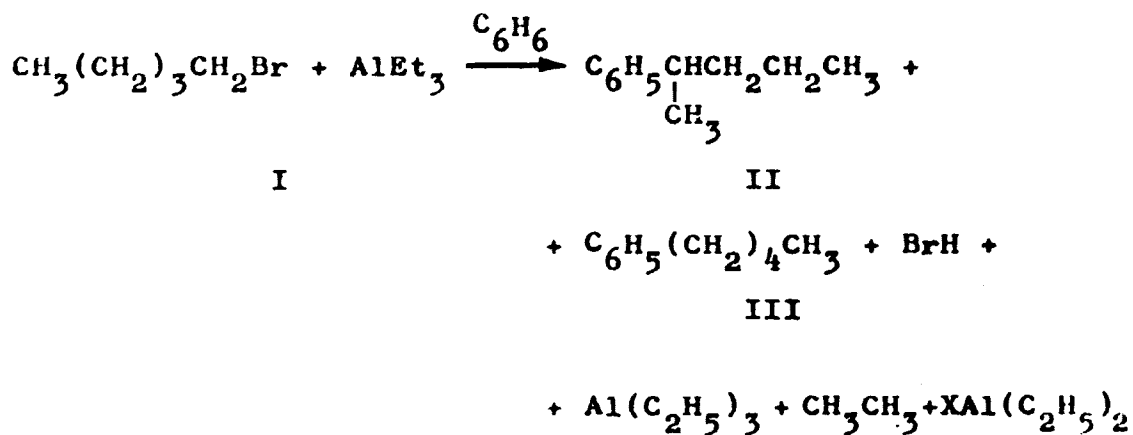
La reacción de halogenuros de alquilo con trial quilaluminio ha sido estudiada en los últimos años por al gunos autores, aunque de una forma incompleta y ocasio - nal. Con independencia de especulaciones (27) en torno a la semejanza entre compuestos organometálicos (aluminio, litio, sodio etc.) y halogenuros de alquilo con respecto a la reacción: $R_3Al + R'X \longrightarrow AlX_3 + RR'$; se han des - crito casos en los que dichos sustratos orgánicos se des hidrohalegenan (29) o se alquilan (30) por acción de un trialquilaluminio. Por otra parte, se ha observado también que los ésteres α -halogenados (31) se alquilan en las ci tadas condiciones y que los derivados polihalogenados del metano (32) experimentan reacciones de intercambio metal /halógeno a través de intermedios de tipo probablemente e carbonóide. Recientemente, Pozamantir y Genusov (33) y Mi ller (34) -publicación ésta última aparecida cuando se estaba ultimando el presente trabajo-, estudian las transformaciones de estos sistemas en presencia de un di solvente hidrocarbonado o de un éter, respectivamente.

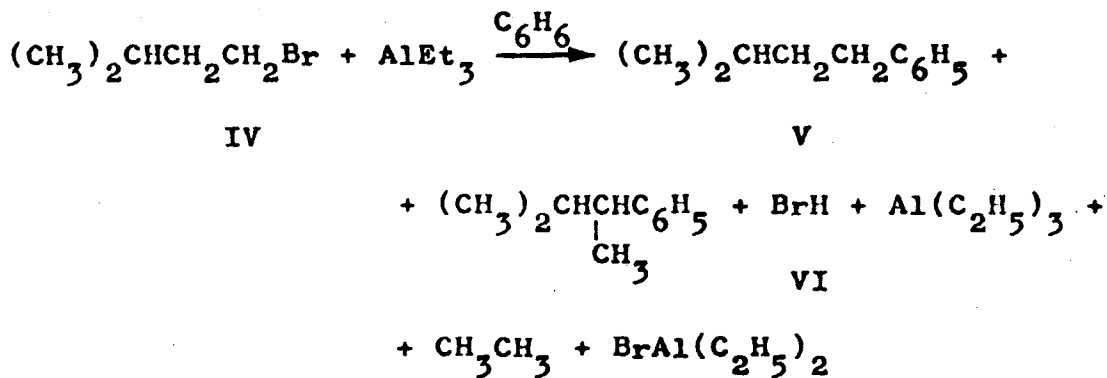
Como la información suministrada en los traba - jos citados anteriormente es poco general, nos planteamos el estudio de la reacción entre halogenuros orgánicos de

los tipos más variados trialquilaluminio en presencia de arenos; estos compuestos -a través de procesos de alquilación de tipo Friedel-Crafts- permitirían captar los cationes carbonio cuya formación prevee nuestra hipótesis de trabajo.

A. HALOGENUROS DE ALQUILO

Refiriéndonos en primer lugar a halogenuros de fórmula general $C_5H_{11}X$, el bromuro de n-amilo (I) origina una mezcla de 2-fenilpentano (II), sustancia principal (75 por ciento), acompañado de cantidades menores (25 por ciento) del isomero 1-fenilpentano (III); estos compuestos son separables en columna de gel de sílice (con éter de petróleo como fase móvil) o por cromatografía gas-líquido. De modo análogo, el bromuro de iso-amilo (IV) produce 1-fenil-3-metilbutano (33 por ciento) (V) junto con 2-fenil-3-metilbutano (VI) (11 por ciento) de acuerdo con el siguiente esquema.



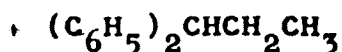
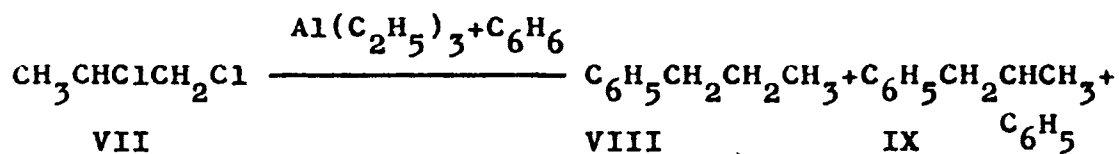


La relación bromuro de hidrógeno/alcano en la masa gaseosa resultante depende de la cantidad de trialquilaluminio utilizada. La naturaleza de las sustancias resultantes en los procesos anteriores ha sido establecida inequívocamente por vía espectroscópica. En efecto, el espectro R.M.N. del compuesto II (fig.9) muestra un doblete a $\tau = 8,81$ ppm atribuible al grupo metilo ramificado y sendos multipletes con centro en $\tau = 7,41$ ppm (protón metínico) y $\tau = 8,60$ ppm (grupos metileno). De modo análogo, el espectro de III (fig.10) presenta un triplete centrado en $\tau = 9,26$ ppm (grupo metileno) y un multiplete a $\tau = 8,62$ ppm (grupos CH_2). La señal debida a los hidrógenos aromáticos se registra en ambos casos a $\tau = 2,88$ ppm.

Por otra parte, el espectro correspondiente a V (fig.11) muestra un doblete con centro en $\tau = 9,25$ ppm correspondiente a sus grupos metilo, un multiplete a $\tau =$

$\tau = 8,74$ ppm ($>CHCH_2-$) y por último, un triplete centrado en $\tau = 7,54$ ppm atribuible al metileno en α respecto del núcleo aromático. Asimismo, el registrado en el caso VI (fig. 12) presenta dos dobletes centrados en $\tau = 9,03$ ppm (grupos metilo terminales) y en $\tau = 8,79$ ppm (metilo en β respecto al núcleo) y sendos multipletes con centro en $\tau = 7,55$ ppm y $\tau = 8,55$ ppm que deben corresponder a los protones metínicos contiguo al anillo y en el carbono en , respectivamente.

Los espectros IR de estos compuestos así como sus constantes físicas coinciden asimismo con los descritos en la bibliografía (35). Por lo que se refiere a halogenuros de alquilo sustituidos en carbonos contiguos, se ha estudiado el comportamiento del 1,2-dicloroetano frente al sistema trietilaluminobenceno que se muestra totalmente inerte tras un periodo de calefacción de dieciocho horas. Por el contrario, su homólogo superior, 1,2-dicloropropano (VII) es activo frente al citado sistema y conduce a una mezcla de 1-fenilpropano, (VIII) - 70 por ciento -, 1,2,difenilpropano (IX), y, en menor proporción, (sólo de un 5 por ciento) a 1,1,difenilpropano (X).



X

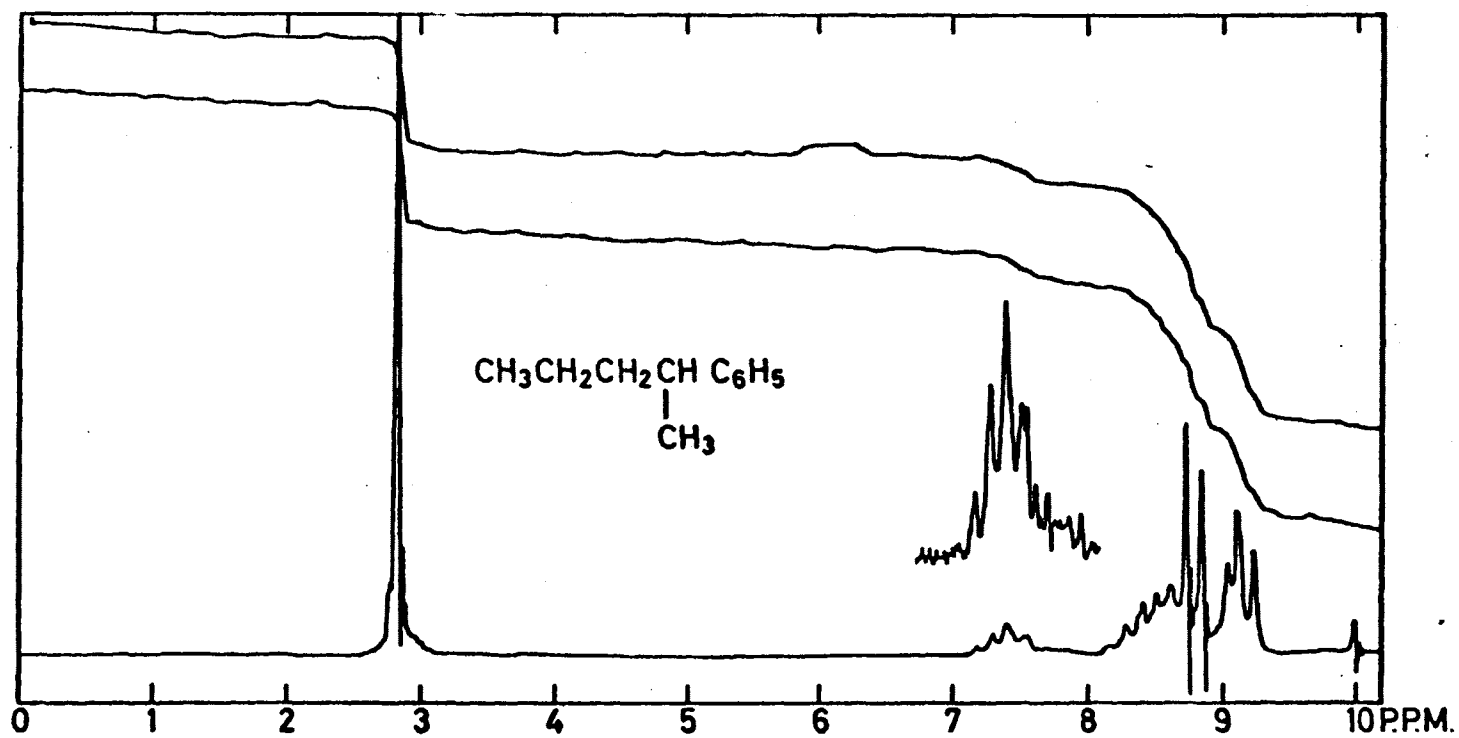


Fig. 9

Espectro RMN de 2 fenilpentano.

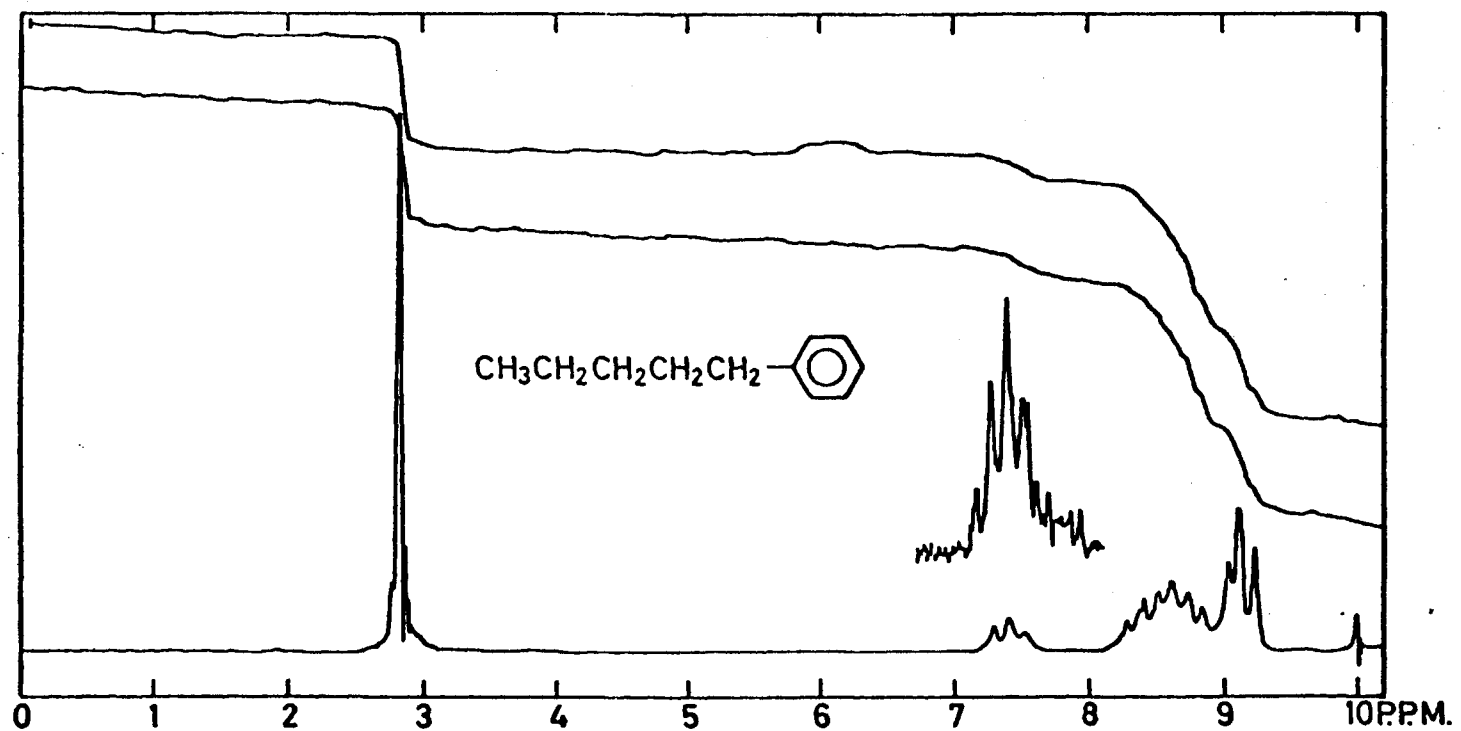


Fig. 10

Espectro RMN de 1 fenilpentano.

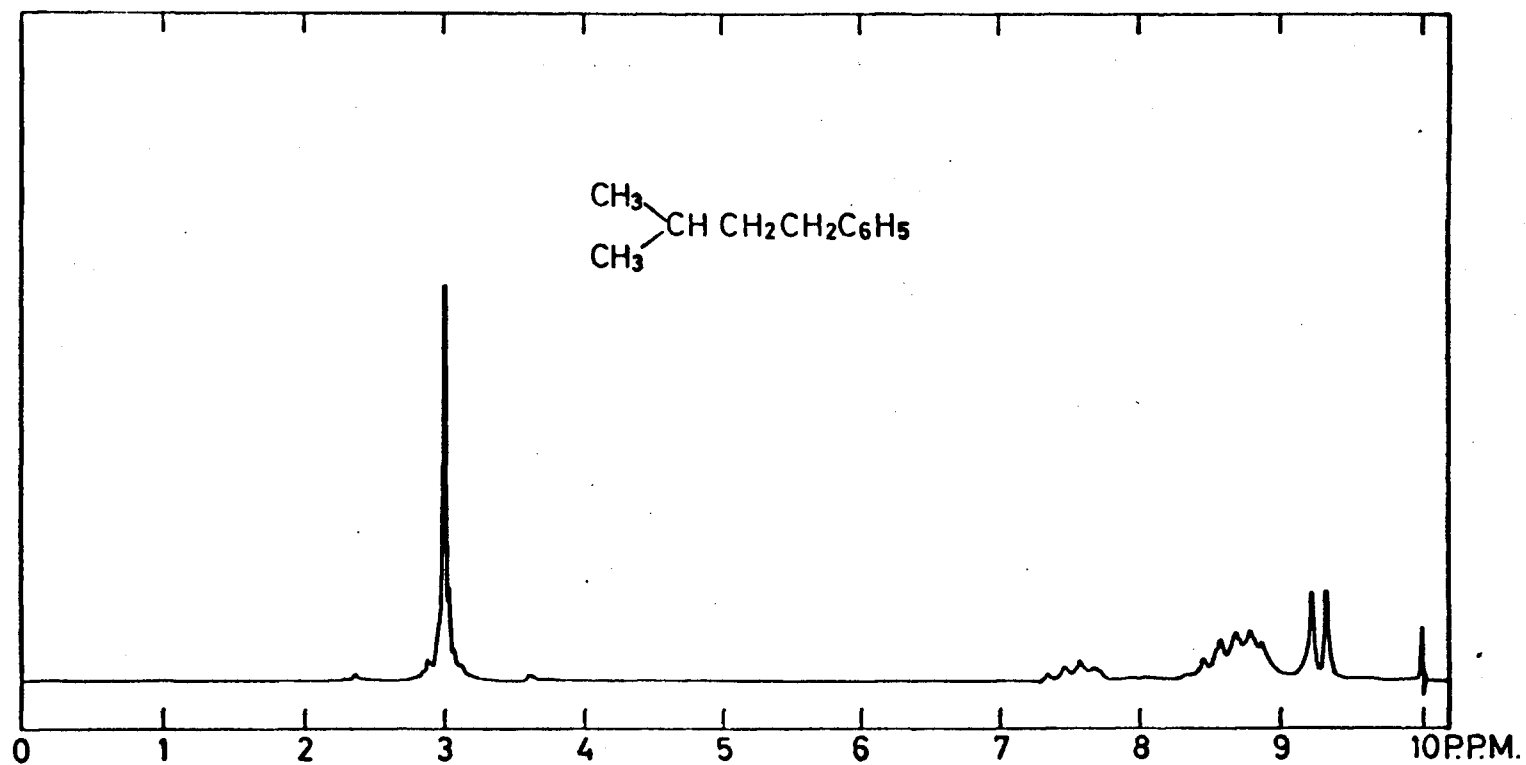


Fig. 11

Espectro RMN de 1 fenil 3 metil butano.

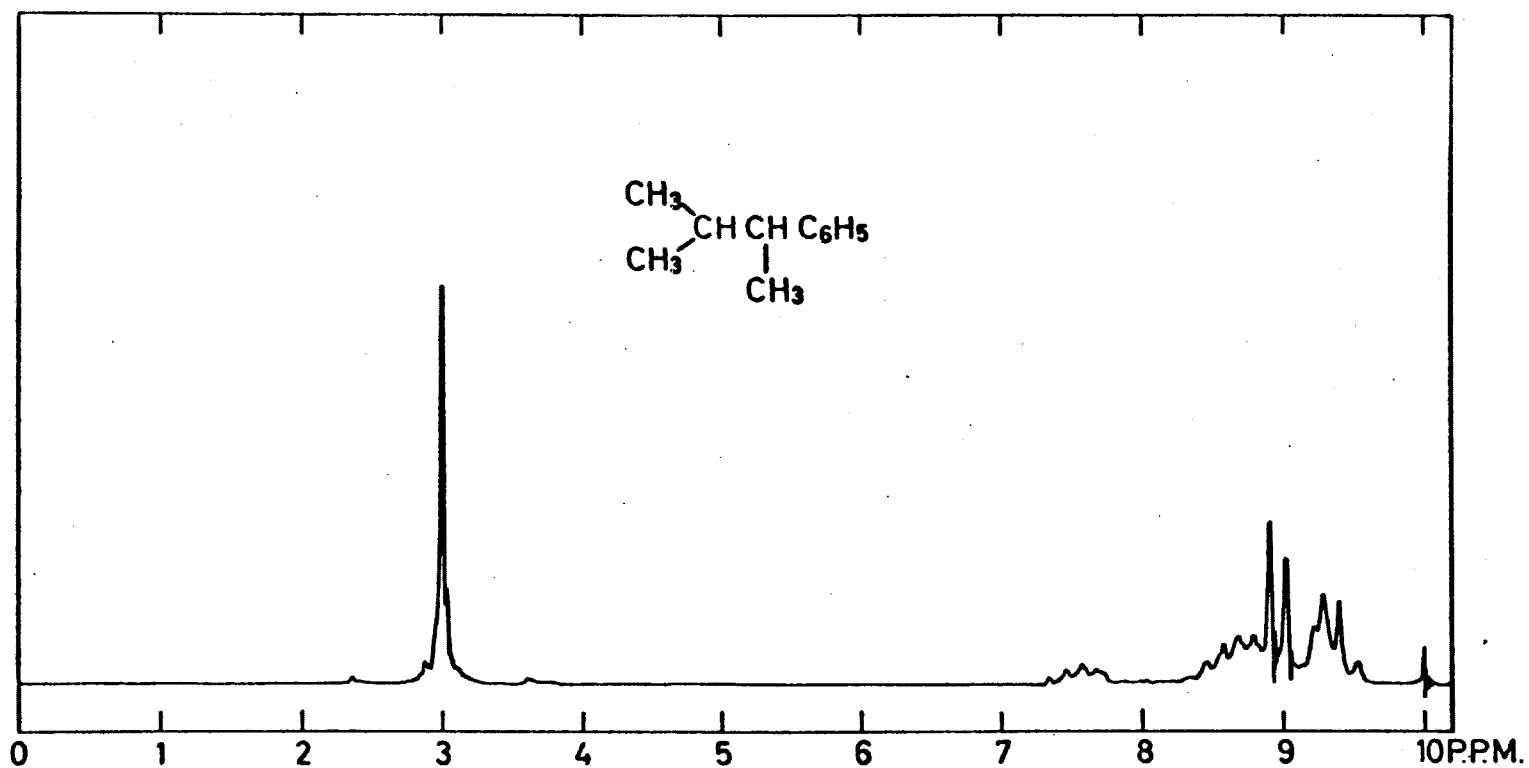


Fig. 12

Espectro RMN de 2 fenil 3 metilbutano.

Los espectros R.M.N. de estas sustancias son también concluyentes. El registrado para VIII (fig.13) muestra un triplete con centro en $\tau = 9,50$ ppm - grupo metilo terminal - y otro triplete con centro en $\tau = 7,40$ ppm atribuible a los dos grupos metileno; la señal debida a los hidrógenos aromáticos se registra a $\tau = 2,85$ ppm. La relación protones aromáticos/hidrogenos alifáticos es totalmente inequívoca en relación con la estructura asignada.

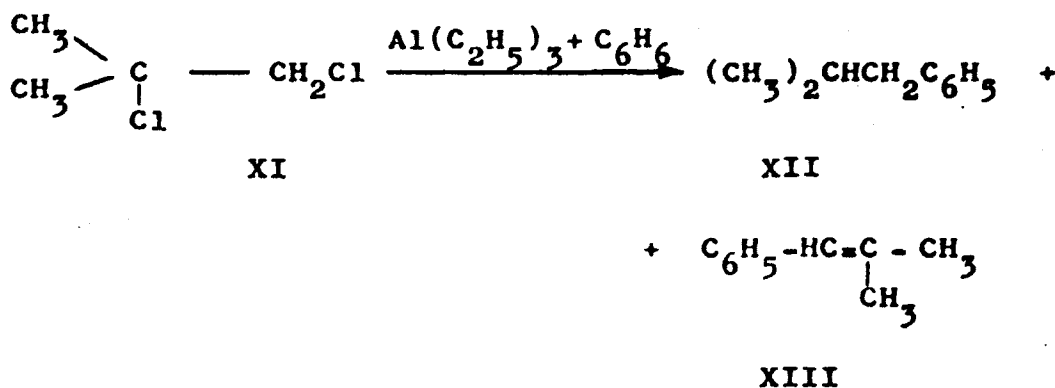
Por lo que se refiere al compuesto IX, su espectro R.M.N. (fig.14) nos muestra un doblete centrado a $\tau = 9,10$ ppm. debido a los hidrógenos del grupo metilo y un doblete a $\tau = 8,80$ ppm atribuible a los hidrógenos del grupo metileno; la señal a $\tau = 2,80$ ppm corresponde a los hidrógenos aromáticos.

El compuesto X da una señal en su espectro R.M.N. (fig.15) a $\tau = 9,10$ ppm - triplete originado por los hidrógenos de su grupo metilo -, un multiplete centrado en $\tau = 7,70$ ppm correspondiente al grupo metileno, otro triplete con centro en $\tau = 6,28$ ppm debido a su hidrógeno metínico y una señal única a $\tau = 2,85$ ppm originada por

los hidrógenos aromáticos.

Las constantes físicas de VIII, IX y X coinciden con las descritas (36).

Su homólogo compuesto superior, el 1,2,dicloro isobutano (XI) reacciona asimismo con trietilaluminio - benceno y conduce a 1-fenil-2-metil-propano (XII)-ochenta por ciento - como sustancia principal, impurificado por tratarse de la olefina respectiva, 1-fenil-2-metil-1-propeno (XIII) (dos por ciento) y en dieciocho por ciento de polímero no identificable.



El espectro R.M.N. de XII (fig. 16) coincide con el esperado para este compuesto: muestra un doblete a $\tau = 9,12$ ppm debido a los grupos metilos terminales y un multiplete centrado en $\tau = 8,32$ ppm asignable al hidrógeno metínico. La señal a $\tau = 7,55$ ppm corresponde al doblete originado por grupo metileno y la que se registra a $\tau = 2,83$

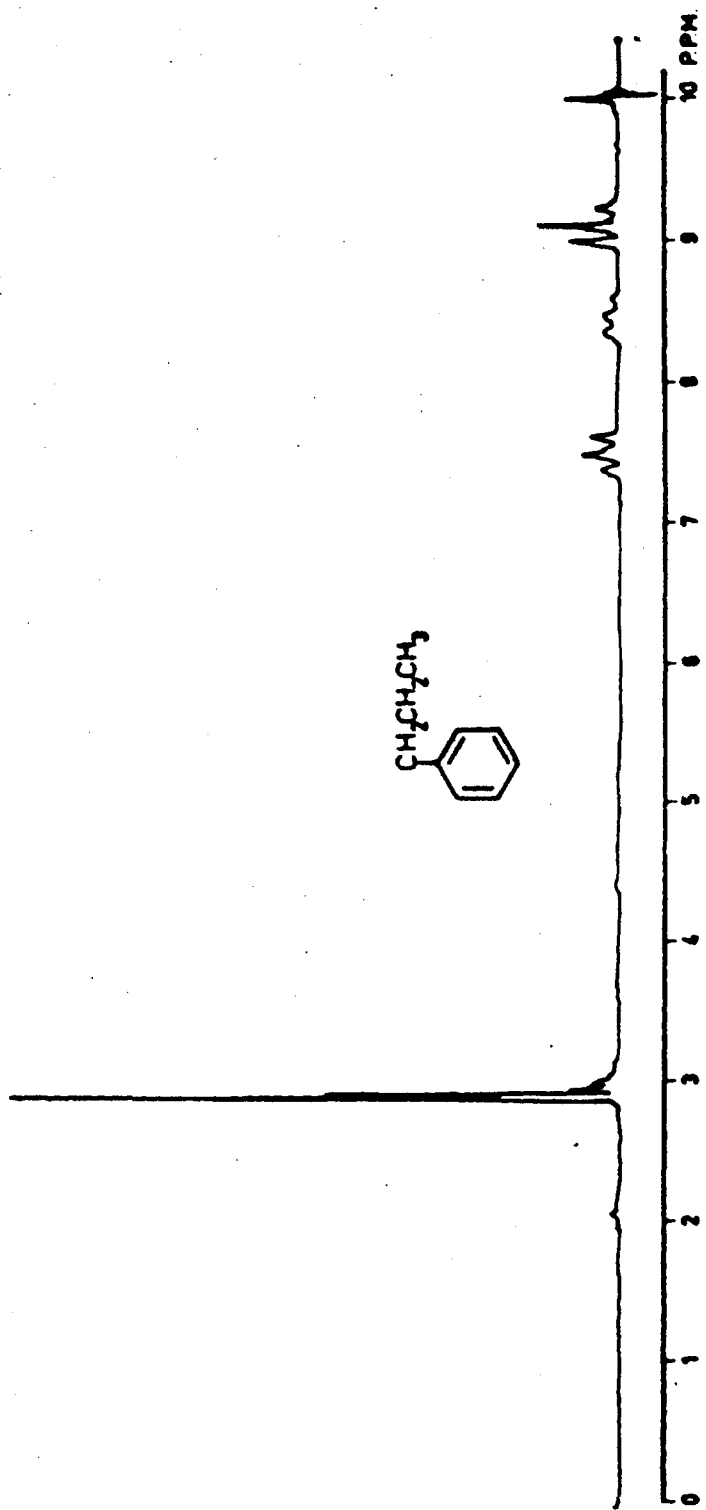


Fig. 13

Espectro RMN de 1 fenil propano.

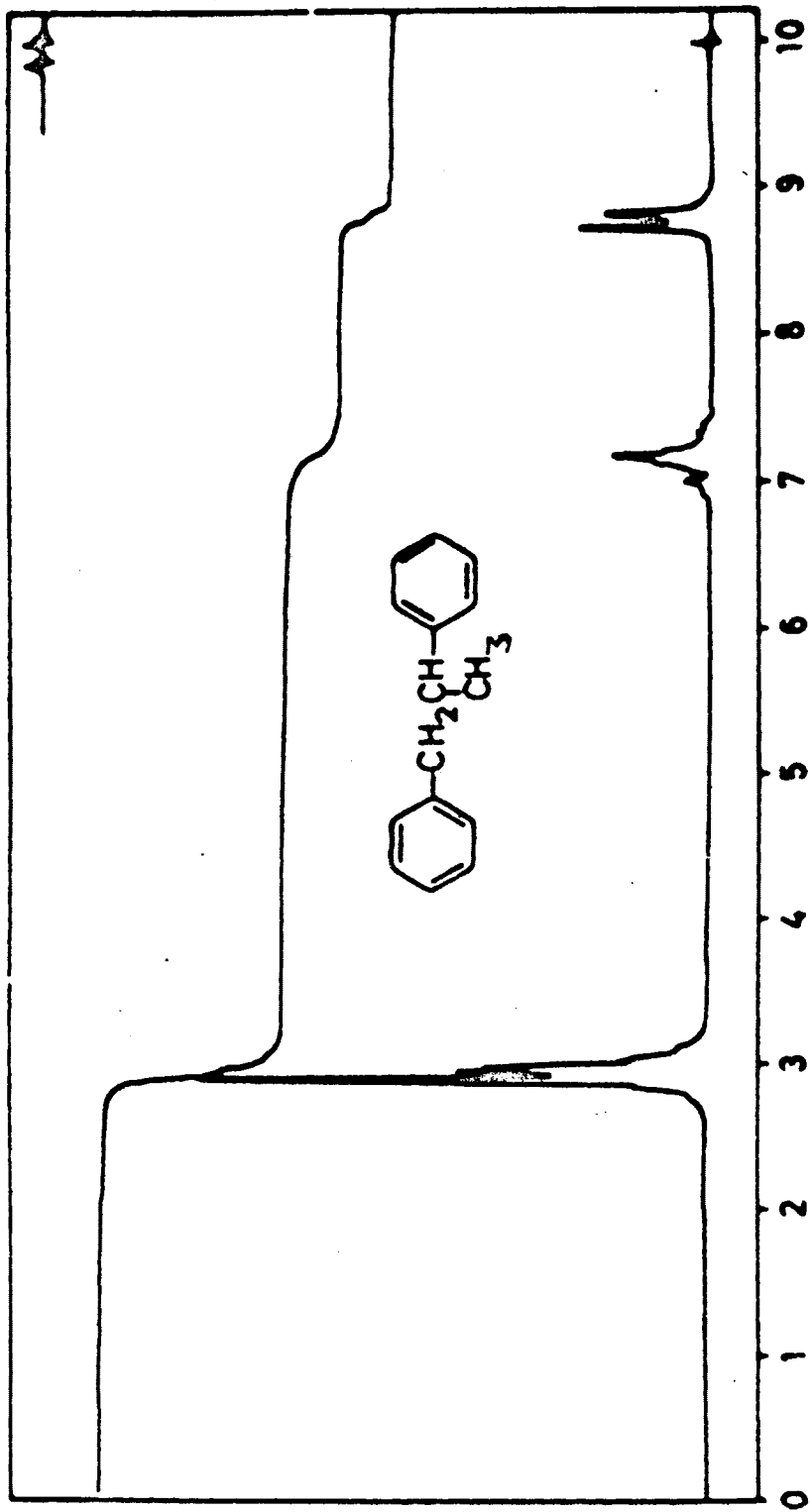


Fig. 14

Espectro RMN del 1,2 difenil propano.

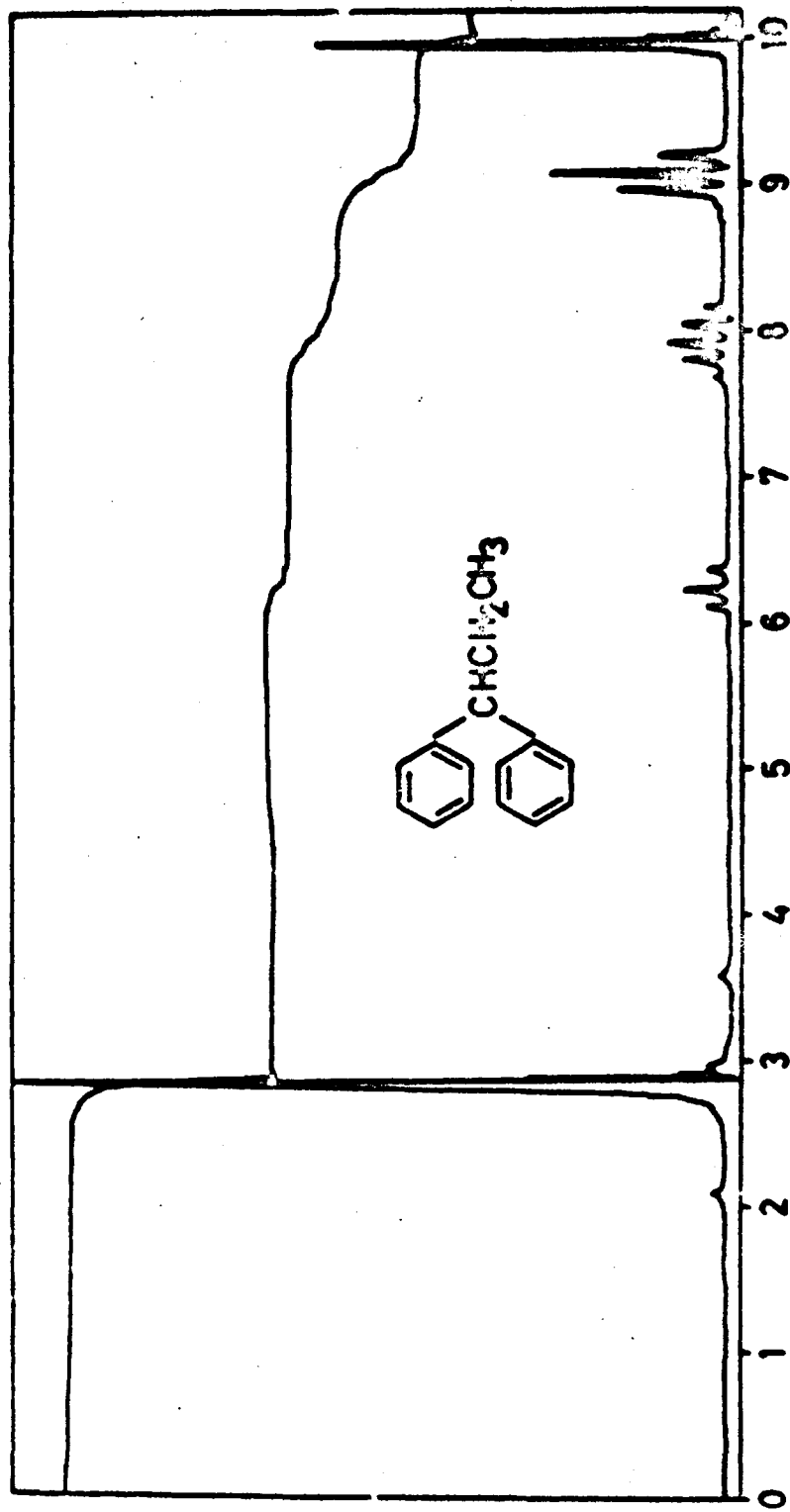


Fig. 15

Espectro RMN de 1,1 difenil propano.

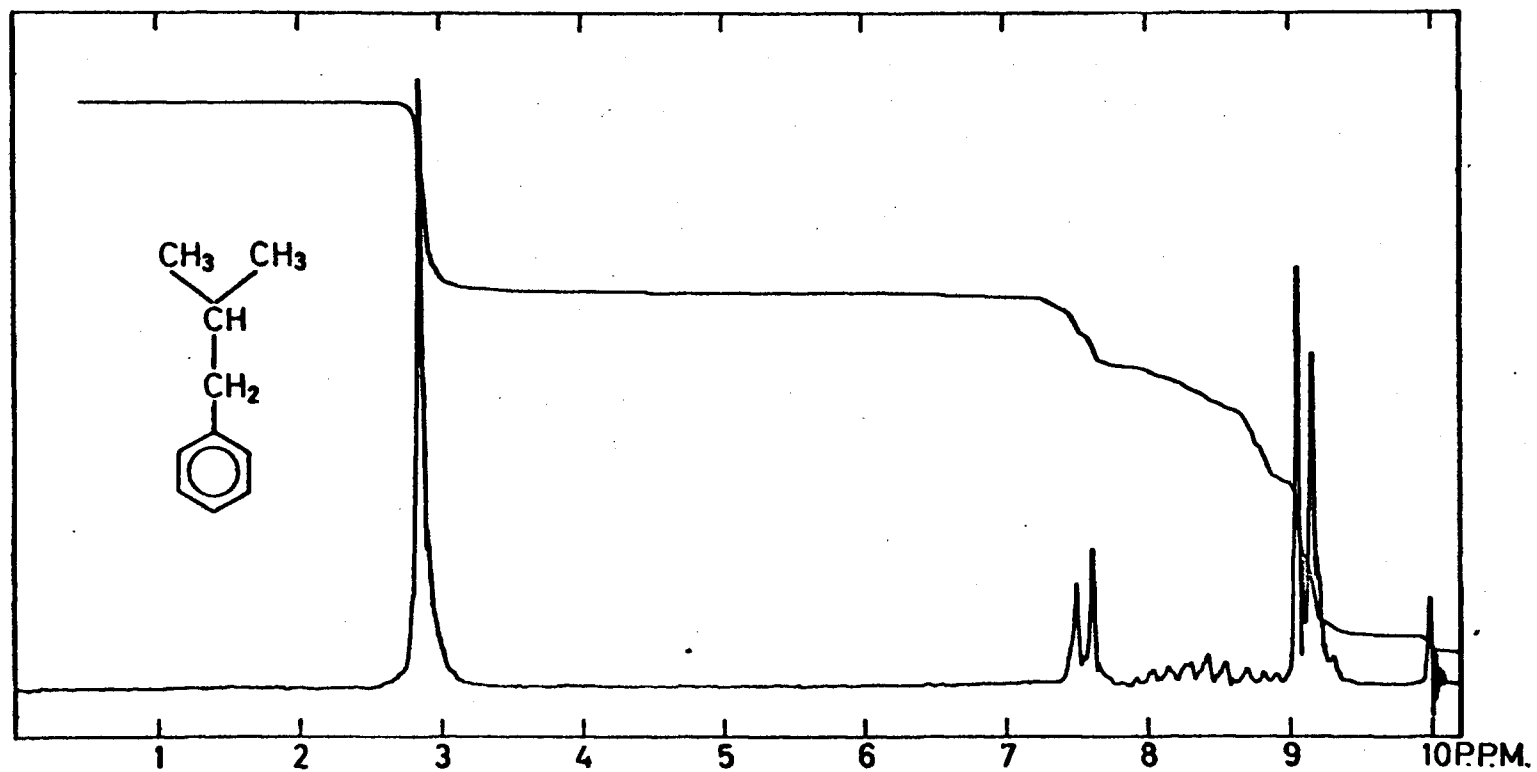
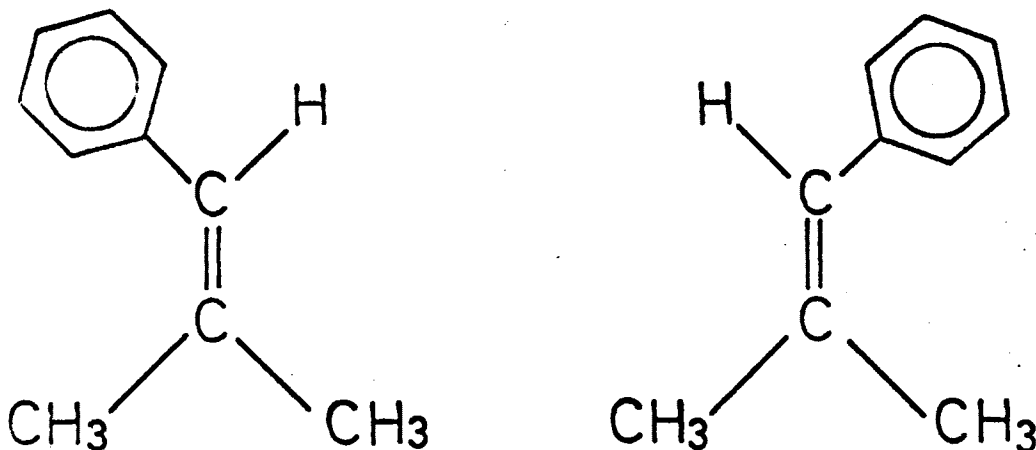


Fig. 16

Espectro RMN de 1 fenil 2 metil propano.

ppm corresponde a los hidrógenos aromáticos. La relación de intensidades de las señales relativas a protones alifáticos y bencénicos -deducidas de las integrales respectivas- es consistente con la estructura asignada, así como las constantes físicas del compuesto (37) y su espectro IR.

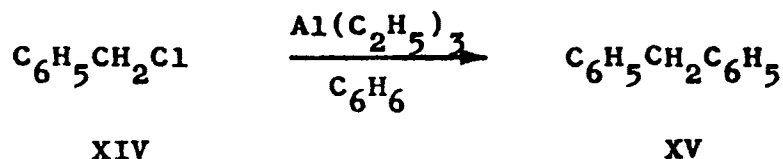
Por lo que se refiere al espectro R.M.N. de XIII (fig.17) muestra dos singletes a $\tau = 8,80$ ppm y $\tau = 8,68$ ppm atribuibles a los dos grupos metilo en trans y en cis respecto al anillo aromático y un multiplete cen-



trado en $\tau = 4,00$ ppm correspondiente al protón metínico. Los protones aromáticos producen un multiplete con centro en $\tau = 2,83$ ppm.

B. HALOGENUROS DE FENILALQUILO.

La reacción con el sistema trialquilaluminio / benceno de derivados halogenados que poseen grupos fenilo en su molécula, ofrece particular interés. Se ha estudiado en primer lugar, la serie de los cloruro bromuro y ioduro de bencilo. El primero de ellos, (XIV), se comporta del modo habitual en las condiciones de trabajo que venimos utilizando y conduce a difenilmetano (XV), $pf = 26$, como única sustancia identificable.



El espectro R.M.N. de XV (fig.18) revela claramente la existencia de un único grupo metileno, $\tau = 6,17$ ppm (singlete), contiguo, por otra parte, a dos núcleos aromáticos como indica la multiplicidad de la banda y el bajo campo a que se registra. Su espectro IR es asimismo coincidente con el descrito en la literatura (38). El bromuro y el ioduro de bencilo se comportan como su análogo clorado, si bien originan (XV) con rendimientos mucho más bajos. La diferencia de comportamiento entre los ioduros de alquilo y de bencilo es fácilmente justificable por cuanto la estabilidad del catión bencilo resultante en este último caso compensaría, al menos de modo

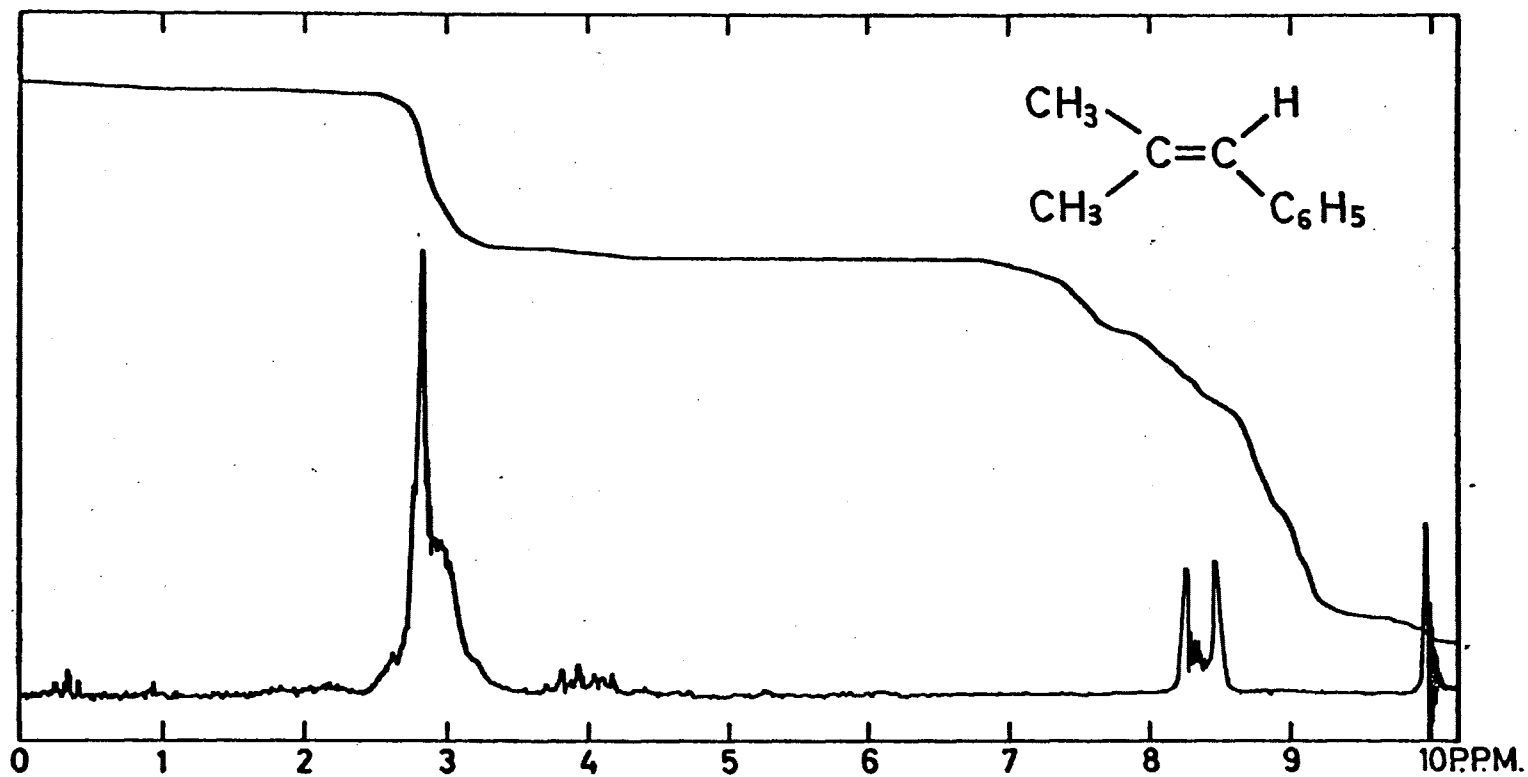


Fig. 17

Espectro RMN de 1 fenil 2 metil propeno.

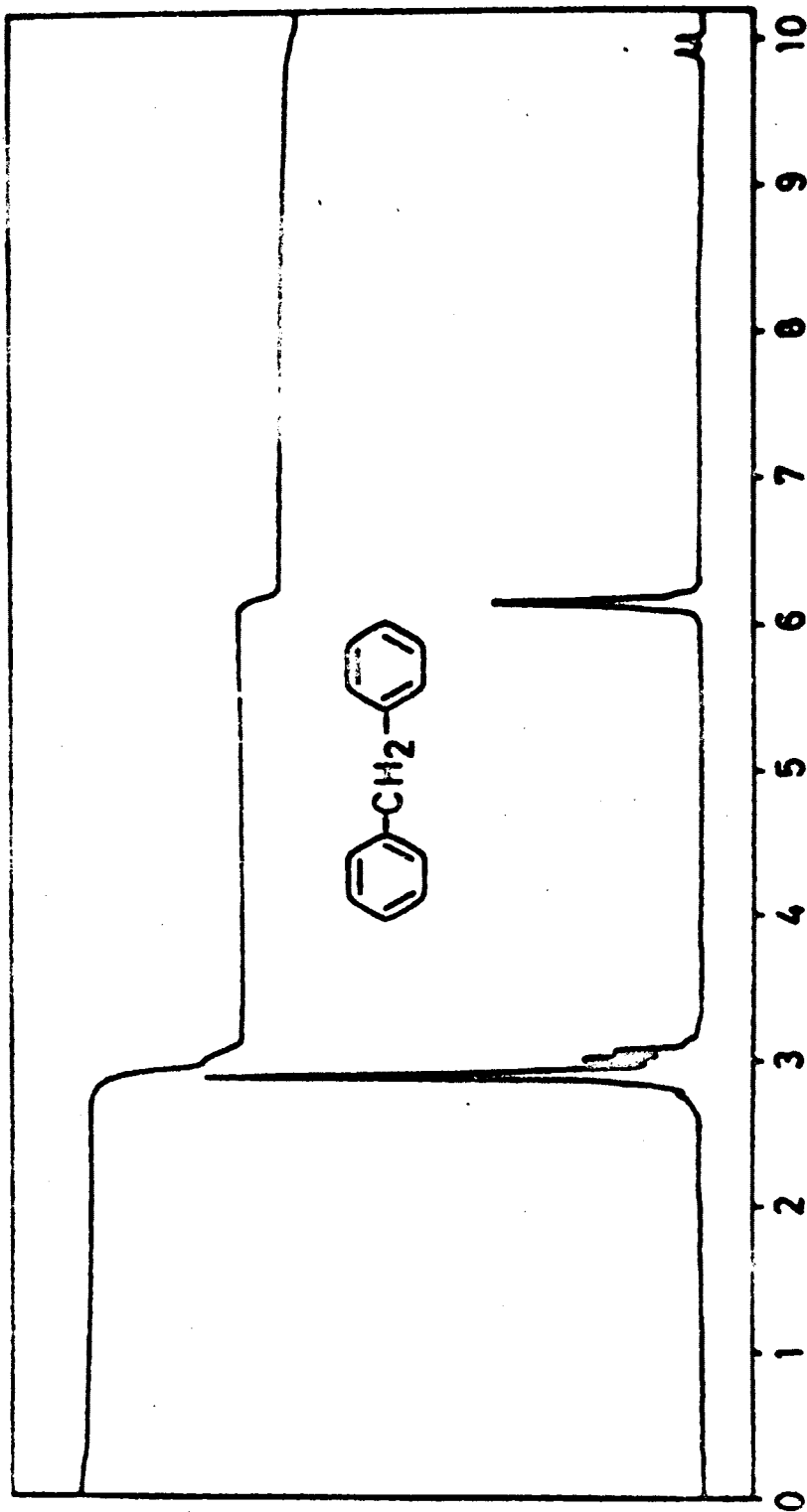


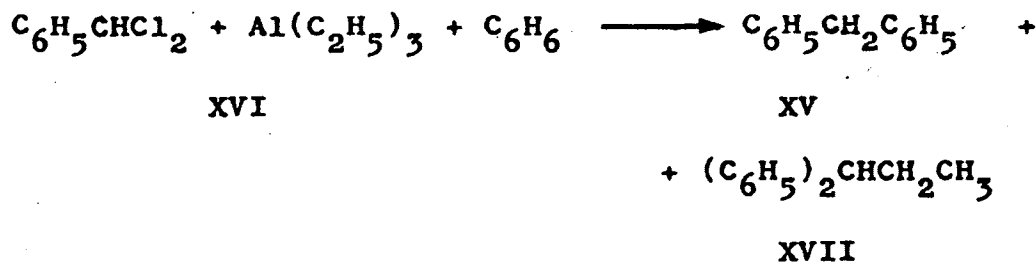
Fig. 18

Espectro RMN de difenilmetano.

parcial la escasa nucleofilia del iodo.

De las experiencias realizadas con el sistema cloruro de bencilo/trietilaluminio/benceno se deduce que en exceso del hidrocarburo aromático, la proporción molar $C_6H_5CH_2Cl/Al(C_2H_5)_3 = 25$ conduce a rendimientos prácticamente cuantitativos en difenilmetano; por encima de este valor la conversión desciende muy sensiblemente.

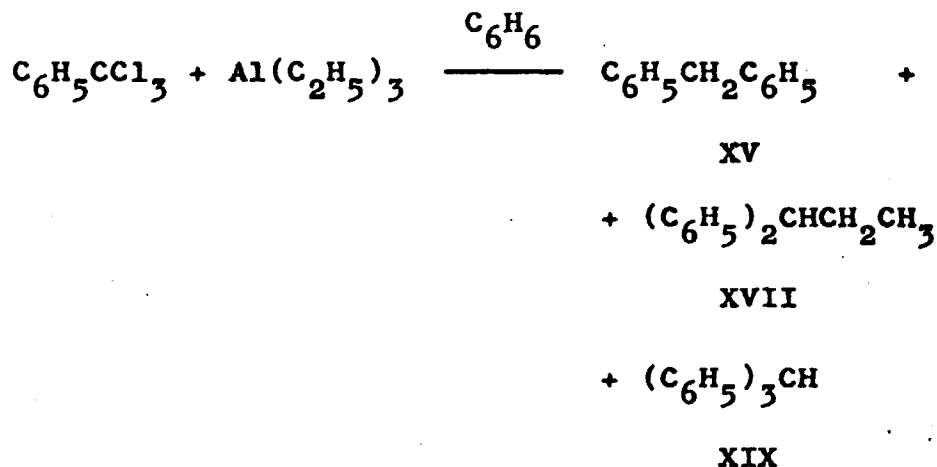
El comportamiento del cloruro de bencilideno (XVI) frente al sistema trietilaluminio/benceno difiere en algunos aspectos de los considerados anteriormente por cuanto origina difenilmetano (XV) y 1,1,-difetilpropa no XVII como únicas sustancias no volátiles.



Con independencia de XV, cuyos espectros IR y RMN coinciden con los obtenidos a partir del producto testigo, XVII se identifica por su espectro RMN, $\tau = 9,13$ ppm (grupo metilo), $\tau = 7,96$ ppm (grupo metileno), $\tau = 6,28$ ppm (grupo metino) y $\tau = 2,89$ ppm (grupo fenilo) coincidente con el de una muestra patrón preparada por dis

tinta vía.

De modo análogo, el triclorofenilmetano (XVIII) origina difenilmetano (XV) - 75 por ciento - 1,1-difenilpropano (XVII) - 22 por ciento - y trifenilmetano - 3 por ciento -, separables por cristalización fraccionada y cromatografía en columna de gel de sílice.



Aparte XV y XVII, cuya estructura se ha discutido con anterioridad, el espectro RMN de XIX -multiplete con centro en $\tau = 2,90$ ppm (protones aromáticos) y singlete a $\tau = 4,52$ ppm (hidrógeno metínico) en proporciones 15:1- confirma plenamente su identidad.

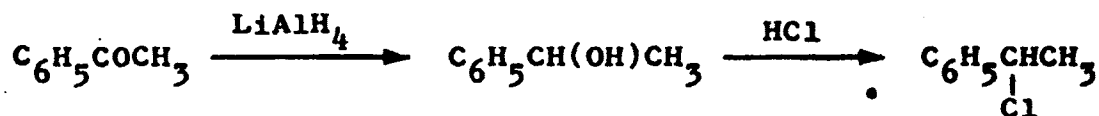
El trifenilmetano XIX es por otra parte, el único producto que se obtiene en la reacción del mismo sistema anterior con trifenilclorometano. En el caso del difenilclorometano (XX) se observa asimismo la coexistencia de procesos

$\tau = 8,45$ ppm atribuible al grupo metilo unido a un carbono terciario, un cuartete con centro en $\tau = 5,95$ ppm debido al hidrógeno metínico y una banda única a $\tau = 2,88$ ppm que debe corresponder a los protones aromáticos.

La presencia de etilbenceno (XXIII) es inequívoca por cuanto el espectro RMN de la sustancia obtenida (fig. 21) muestra bandas características a $\tau = 8,80$ ppm triplete, grupo metilo-, $\tau = 7,40$ ppm cuartete, grupo metileno- y $\tau = 2,85$ ppm singlete, hidrógenos del núcleo aromático.

De modo análogo, el espectro del 2-fenilbutano (XXIV) es superponible con el de una muestra patrón obtenida por distinta vía (fig. 22).

La síntesis del derivado halogenado de partida se ha realizado de acuerdo con el siguiente esquema general, consignado en la bibliografía (39).



El clorofenil-p-tolilmetano (XXV) es asimismo activo frente al sistema trietilaluminio-benceno. De la masa de reacción pueden aislarse por destilación en vacío y caracterizarse por espectroscopía IR y RMN: difenil-p-tolilmetano (XXVI) -60 por ciento-, 1-fenil-1-p-tolil

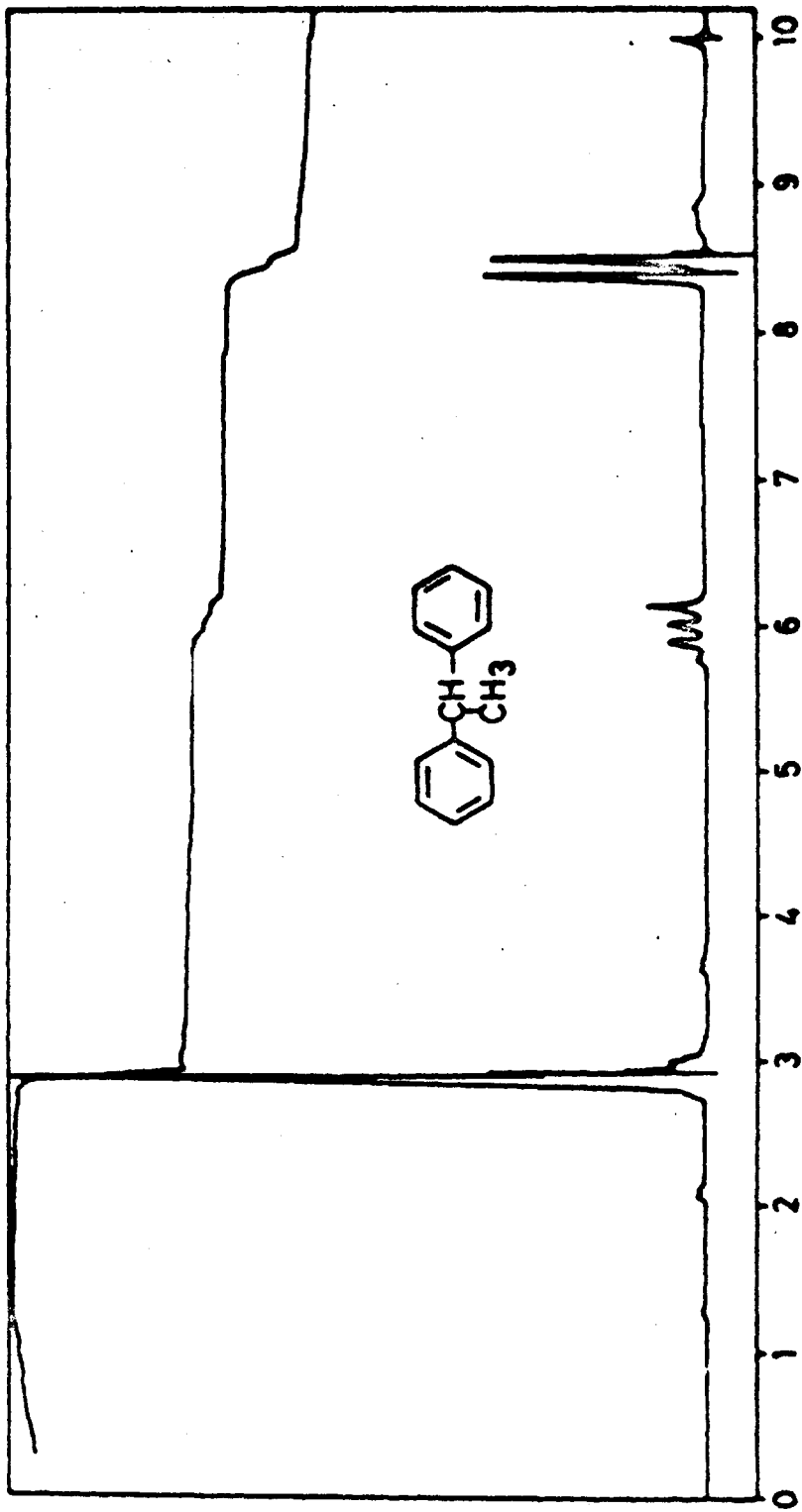


Fig. 19

Espectro RMN de 1,1 difenil etano.

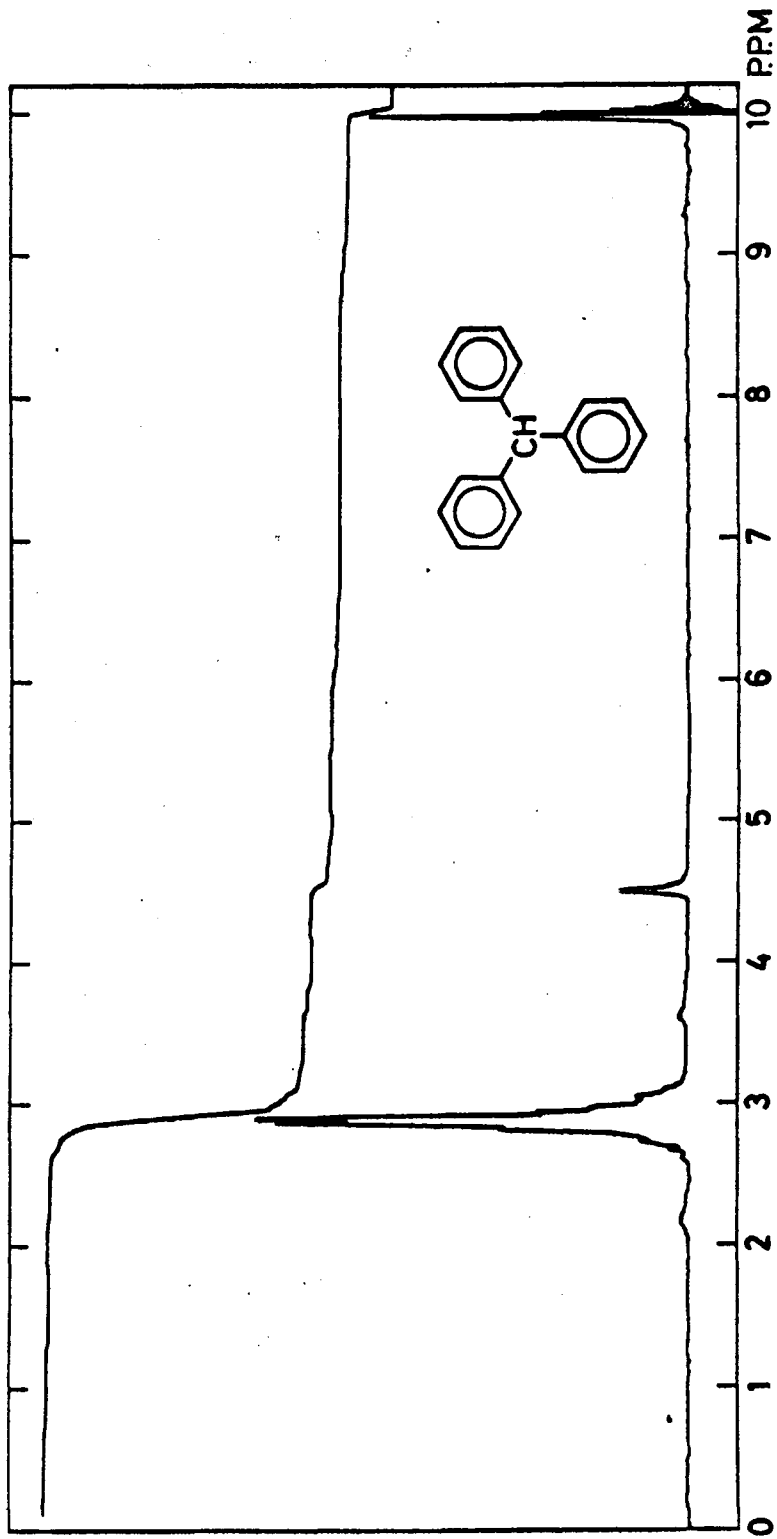


Fig. 20

Espectro RMN de trifenilmetano.

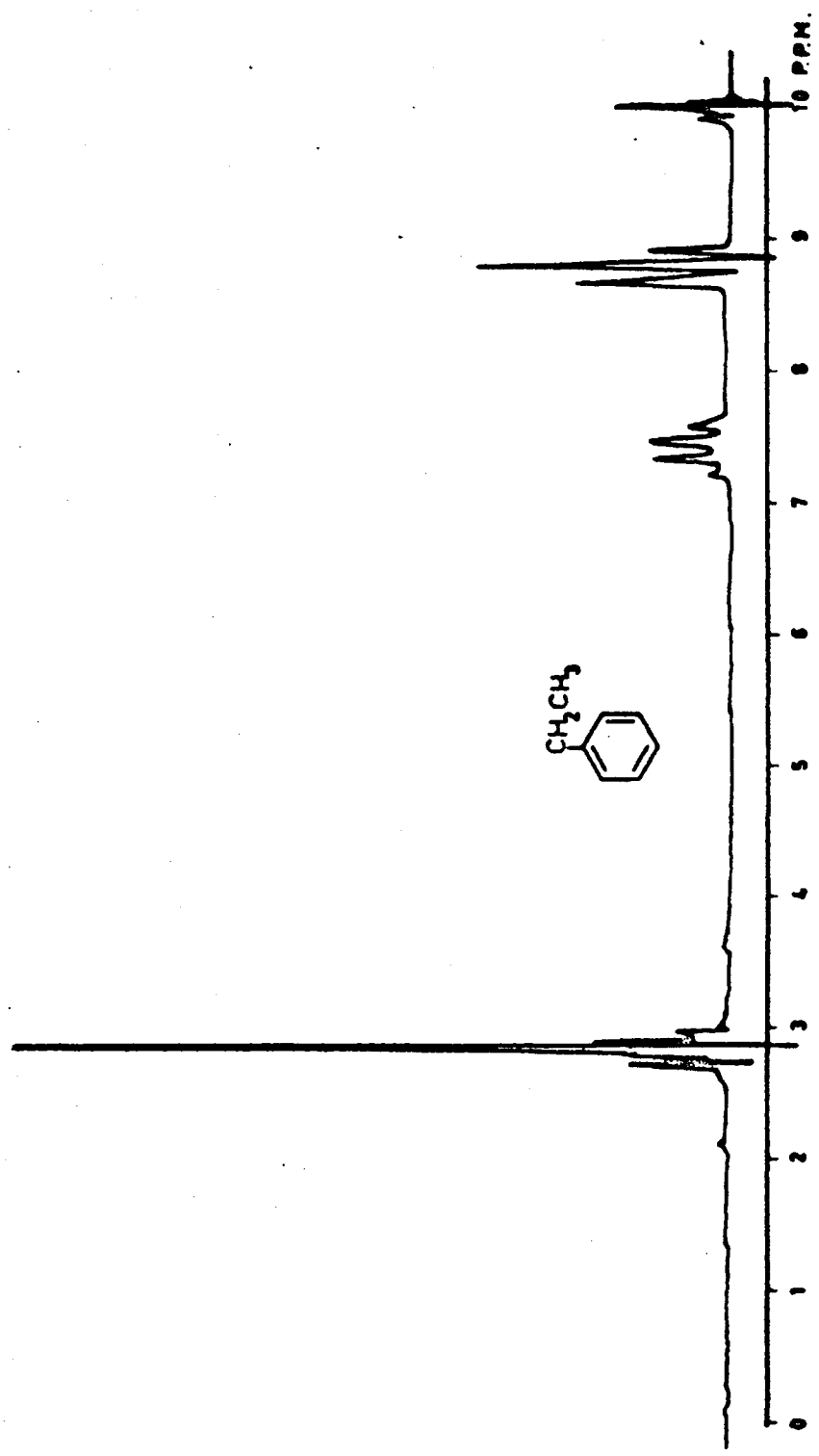


Fig. 21

Espectro RMN de etilbenceno.

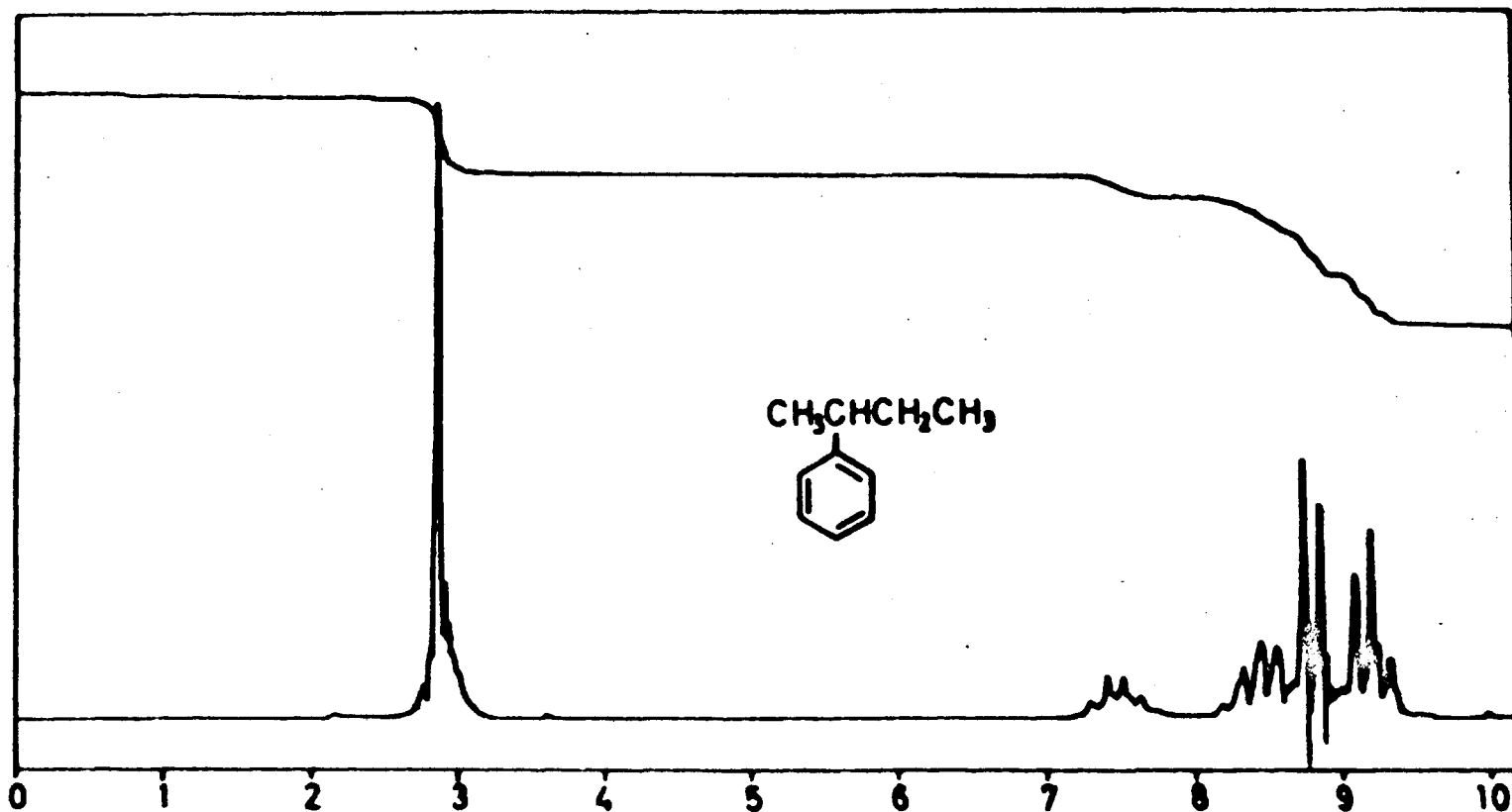
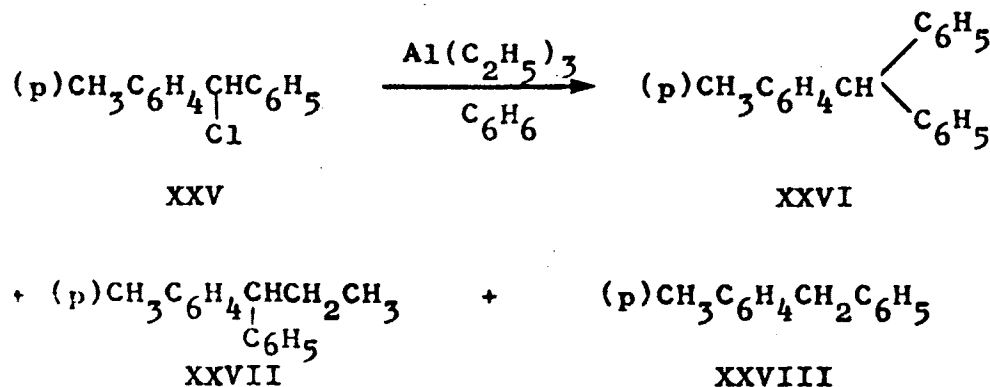


Fig. 22

Espectro RMN de 2 fenilbutano.

propano (XXVII) -20 por ciento- y 4-metildifenilmeta
no (XXVIII) -3 por ciento-.



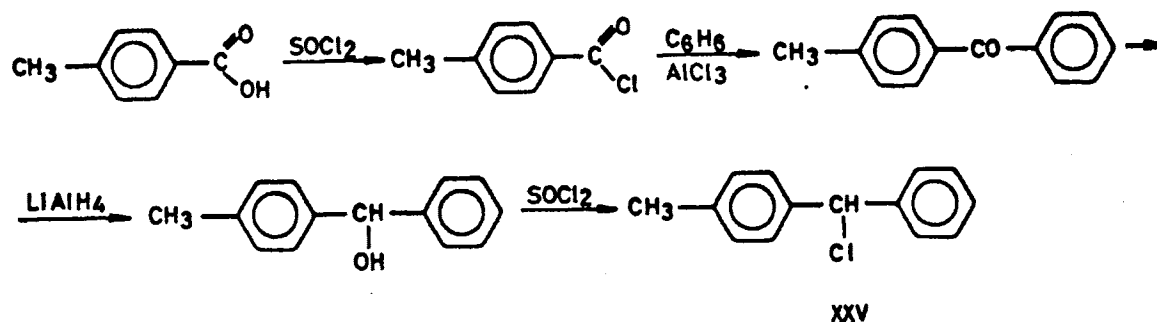
Efectivamente, el espectro RMN. de XXVI, (fig. 23) muestra sendos singletes a $\tau = 7,69$ ppm (protones metílicos) y $\tau = 6,10$ ppm (protón metínico), y un múltiple centrado en $\tau = 2,93$ ppm debido a los protones aromáticos.

Por otra parte, el espectro RMN. de XXVII (fig. 24) registra un triplete a $\tau = 9,08$ ppm correspondiente a los protones metílicos contiguos al grupo metileno; éste a su vez, produce un múltiple centrado en $\tau = 8,00$ ppm. El protón metínico se registra como un doblete a $\tau = 7,83$ ppm; los protones metílicos del grupo contiguo al núcleo aromático produce la señal correspondiente (singlete) a $\tau = 7,69$ ppm.

En el espectro RMN de XXVIII, (fig. 25) se registran tres señales: un singlete a $\tau = 7,69$ ppm (protones metílicos), otro a $\tau = 6,14$ ppm (protones metilénicos) -

cos) y, por último un multiplete centrado a $\tau = 2,93$ ppm que corresponde a los protones aromáticos.

El clorofenil-p-totilmetano (XXV) empleado en la reacción anterior se obtuvo de acuerdo con el siguiente esquema, descrito en la bibliografía (40).



Con el objetivo de determinar la posible existencia de reacciones paralelas o secundarias, de naturaleza radicalica, que pudieran acompañar a la principal, de tipo iónico (41), se ha estudiado asimismo la reacción entre cloruro de bencilo (XIV) y el sistema trietilaluminio/benceno en condiciones que posibilitarán la investigación exhaustiva de tolueno y 1,2-difeniletano en la masa resultante. Una reacción homolítica, o la presencia de un proceso de esta naturaleza junto al principal, de carácter catiónico (41), debería conducir a radicales bencilo, moderadamente estables, susceptibles de originar tolueno y/o 1,2-difeniletano por saturación con hidrógeno procedente del medio o por copulación entre sí, respectivamente.

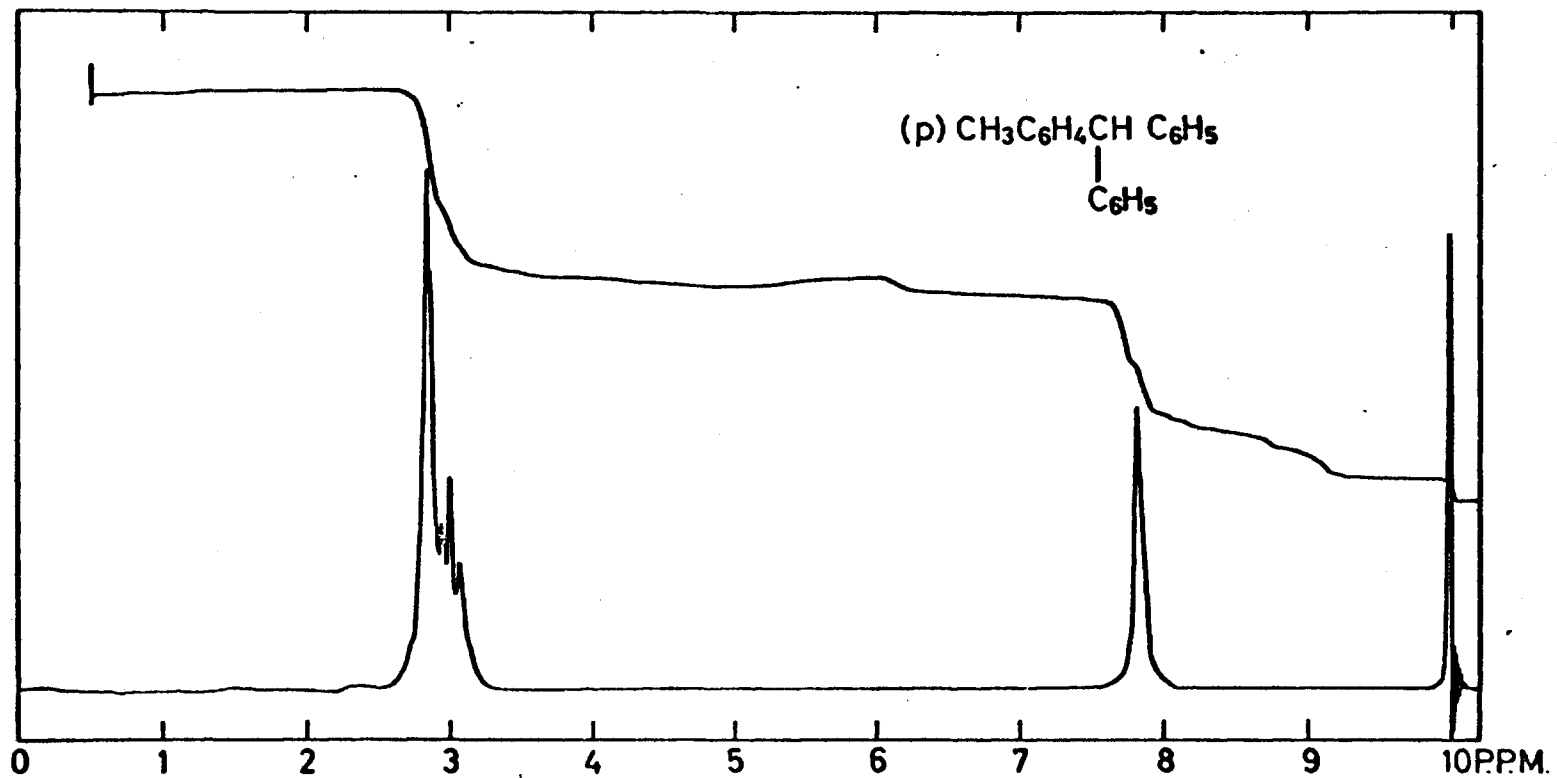


Fig. 23

Espectro RMN de difenil p tolil metano.

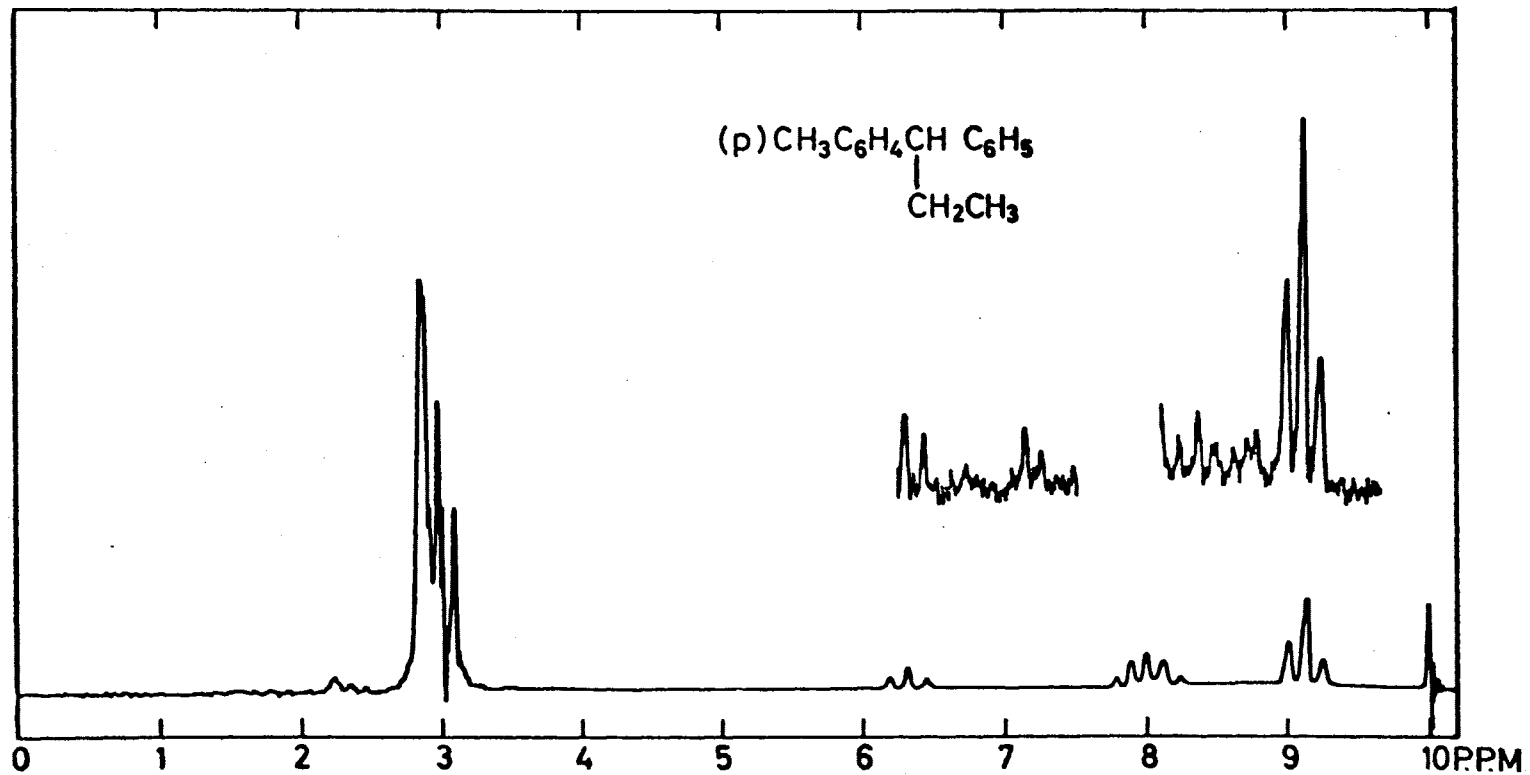


Fig. 24

Espectro RMN de 1 fenil 1(p) tolil propano.

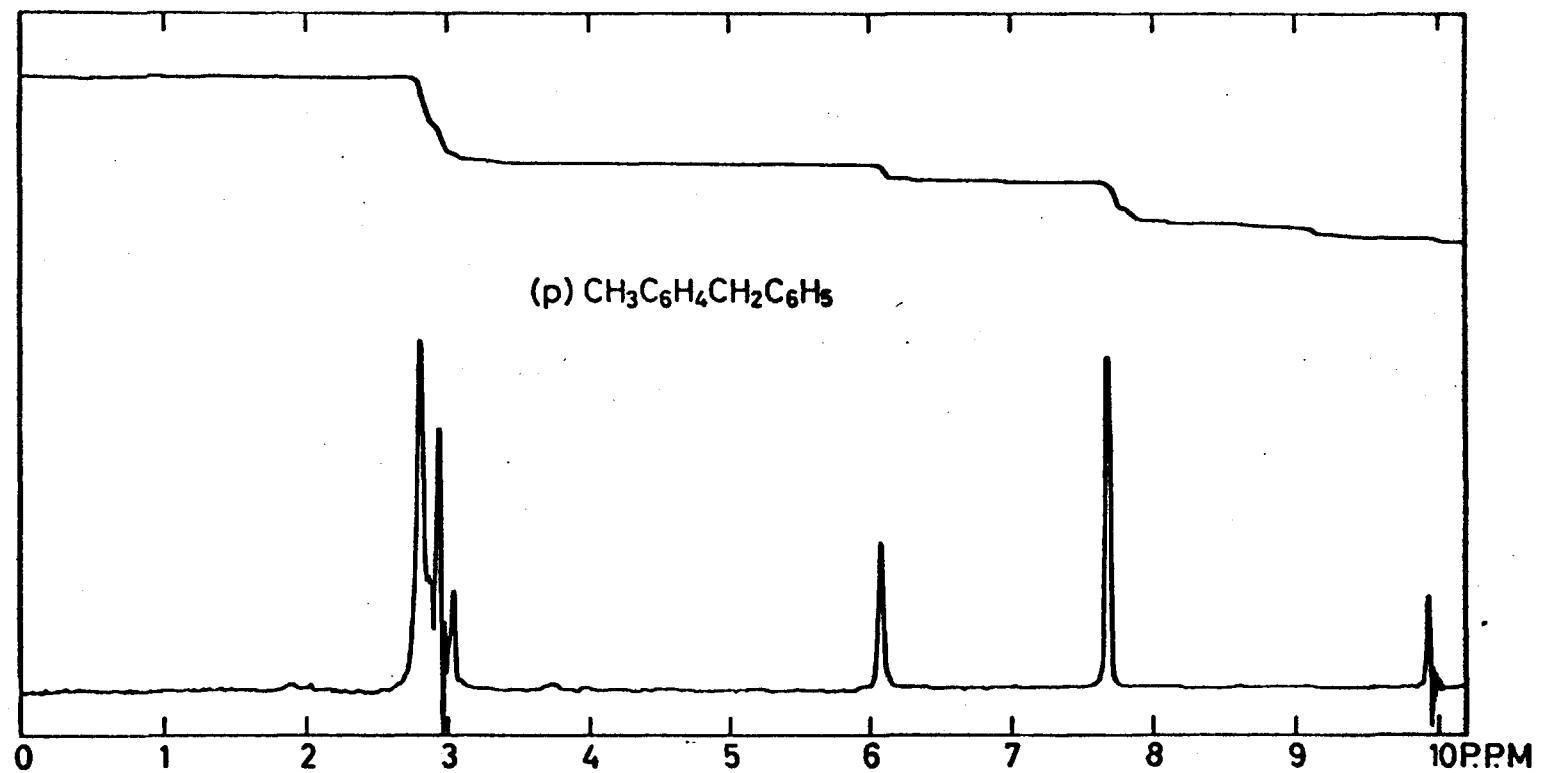
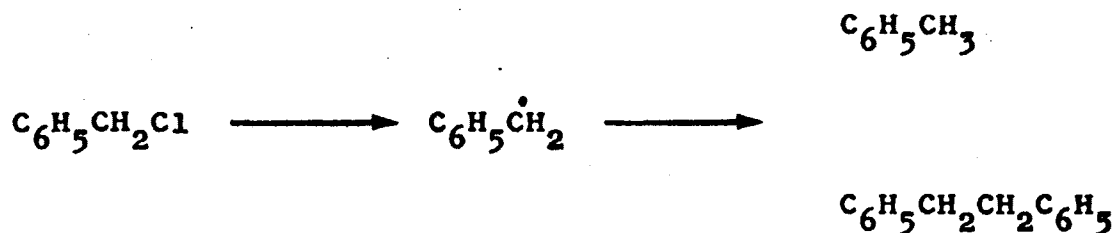


Fig. 25

Espectro RMN de 4 metil difenil metano.



La ausencia total de tolueno en la solución resultante se ha puesto de manifiesto por vía espectrométrica. En efecto, cuando la solución que se obtiene al decomponer con agua el producto de reacción y decantar y secar la fase orgánica, se rectifica sucesivamente a presiones ordinaria y reducida, se obtienen dos fracciones. El espectro IR de la primera (p.e. 79°) es perfectamente superponible con el correspondiente al benceno inicial; la banda característica del tolueno a 893 cm⁻¹ (41) — la más conveniente para identificar este compuesto en solución bencénica, aún muy diluida — falta por completo. Por otra parte, en el espectro RMN de la misma fracción tampoco aparece el singlete típico del grupo metilo toluénico (τ = 7,66 ppm.).

En lo que se refiere a la fracción menos volátil — difenilmetano, p.f. 26° —, su espectro RMN muestra únicamente las dos señales características de esta sustancia — τ = 6,14 ppm (CH₂) y τ = 2,92 ppm (protones aromáticos).

máticos) - con la relación de intensidades teórica; la banda a $\tau = 7,11$ ppm, propia del 1,2-difeniletano se halla asimismo ausente. De modo análogo, los espectros IR - en los que se han estudiado con grandes expansiones de escala las regiones $3300-2600\text{ cm}^{-1}$ y $800-650\text{ cm}^{-1}$ - tampoco presentan bandas atribuibles a dicho compuesto. A título de ejemplo, las vibraciones de tensión del grupo metileno aparecen no desdobladas a 2.910 cm^{-1} (simétrica), y las flexiones de los enlaces CH aromáticos se registran a 732 cm^{-1} y 696 cm^{-1} .

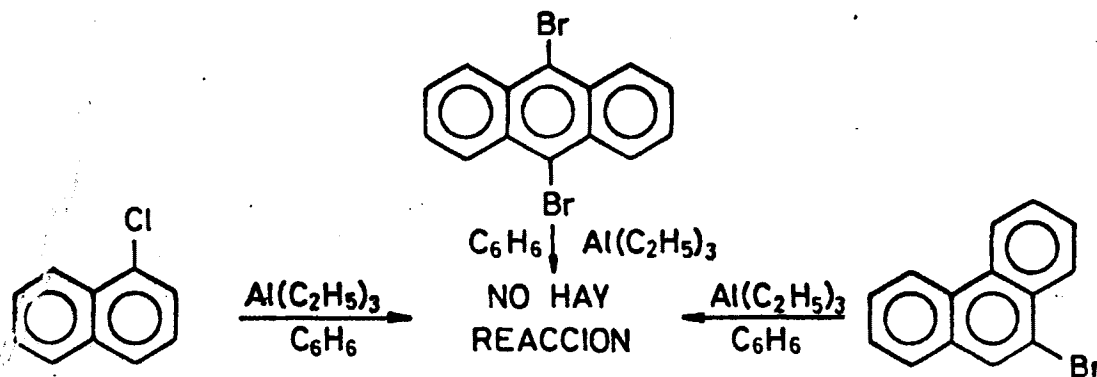
Los resultados expuestos permiten concluir que la reacción principal de un halogenuro de alquilo con el sistema trietilaluminio/benceno - típicamente iónica(41) - no va acompañada de otras que impliquen la formación de especies radicálicas intermediarias.

El propio cloruro de bencilo, sustancia que, como se ha indicado en páginas precedentes, conduce a difenilmetano como único producto cuando se enfrenta al sistema trietilaluminio/benceno, se ha utilizado en la determinación de la relación molar óptima derivado halogenado/compuesto organometálico. El grado de conversión a que conduce cada experiencia se ha establecido con base en el difenilmetano producido en la misma y en el cloruro de hidrógeno liberado (valorado gravimétricamente (41) con so

lución de nitrato de plata). Los resultantes obtenidos - tabla III, pág.200) revelan que, a igualdad de las restantes condiciones, la proporción molar óptima compuesto halogenado / trietilaluminio se halla en las proximidades de 20 : 1.

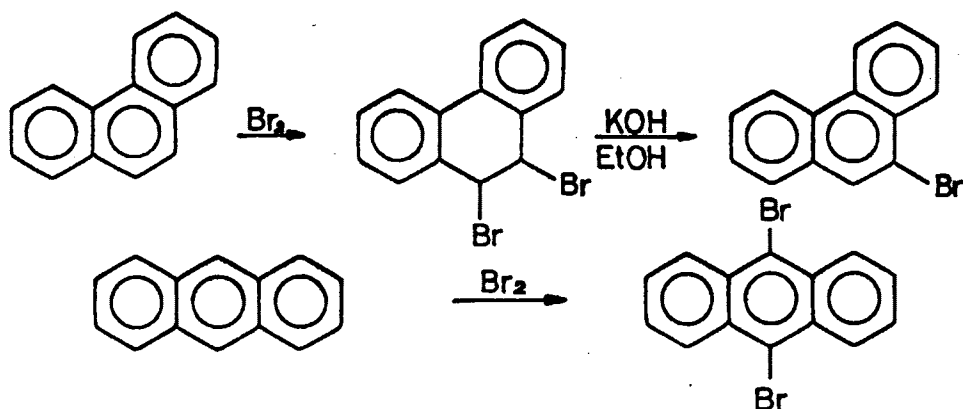
C. HALOGENUROS AROMATICOS Y OLEFINICOS

La falta de reactividad de los átomos de halógeno unidos directamente a un carbono aromático, frente al sistema trietilaluminio benceno, había sido establecida con anterioridad (25) con objeto de extender el estudio de dicho proceso a derivados halogenados aromáticos policíclicos, se ha ensayado la acción del 1-cloronaftaleno (XXIX), del 9,10-dibromoantraceno(XXX) y del 9,bromofenantreno (XXXI) frente al par organometálico/benceno que se ha venido utilizando. Los tres compuestos son inertes en las condiciones de reacción habituales y, después de ocho horas de calefacción a reflujo, se recuperan completamente intransformados.



La identidad de las sustancias iniciales y finales se ha establecido por sus constantes físicas y la superposición de los correspondientes espectros IR y RMN. A título de ejemplo, en la figura 26 se recoge el espectro RMN del 9,10-dibromoantraceno inicial y recuperado de la masa de reacción.

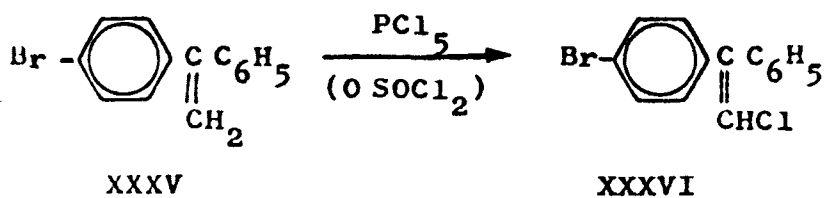
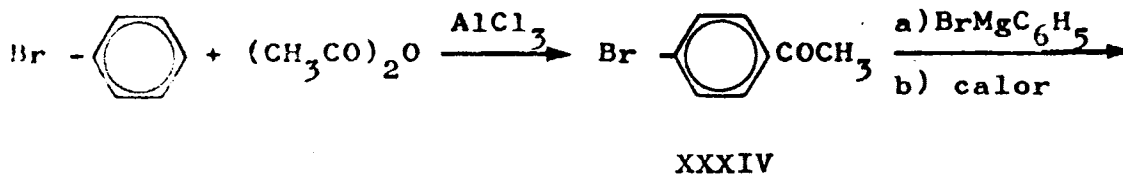
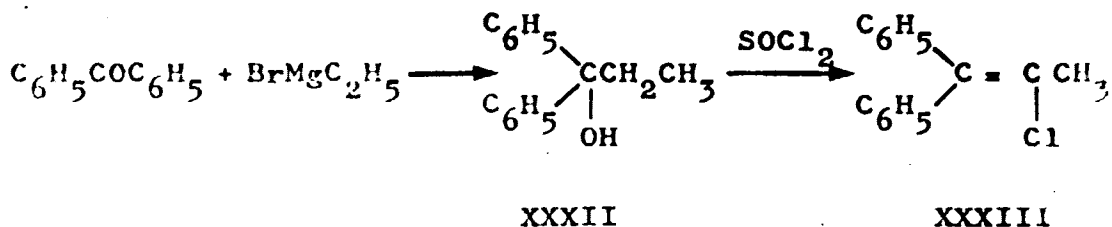
La preparación de 9-bromofenantreno y 9,10-dibromoantraceno se ha llevado a cabo de acuerdo con los siguientes esquemas de síntesis, descritos en la bibliografía (42).



El comportamiento de los compuestos halogenados que poseen el átomo de halógeno unido directamente a un carbono olefínico depende de modo muy directo de su estructura (43). Con el objetivo de aportar nuevos datos al conocimiento de este complejo grupo de reacciones, se ha estudiado la acción del sistema trietilaluminio/benceno sobre el 2-cloro-1,1-difenilpropeno (XXXIII) y el 1-(p-bromo)fenil-1-fenil-2-cloroetileno (XXXIV). En ambos ca-

Los derivados halogenados se muestran inertes en todas las condiciones de reacción ensayadas y se recuperan inalterados - constantes físicas y superposición de espectros IR- en la masa resultante del proceso.

Los halogenuros de alqueno utilizados se han obtenido de acuerdo con los esquemas de reacción siguientes:



Las reacciones implicadas en el primer esquema transcurren de modo satisfactorio; la identidad de los productos final e intermedio se ha verificado por sus espectros IR y RMN (fig.27 a 30). Por el contrario, el proceso

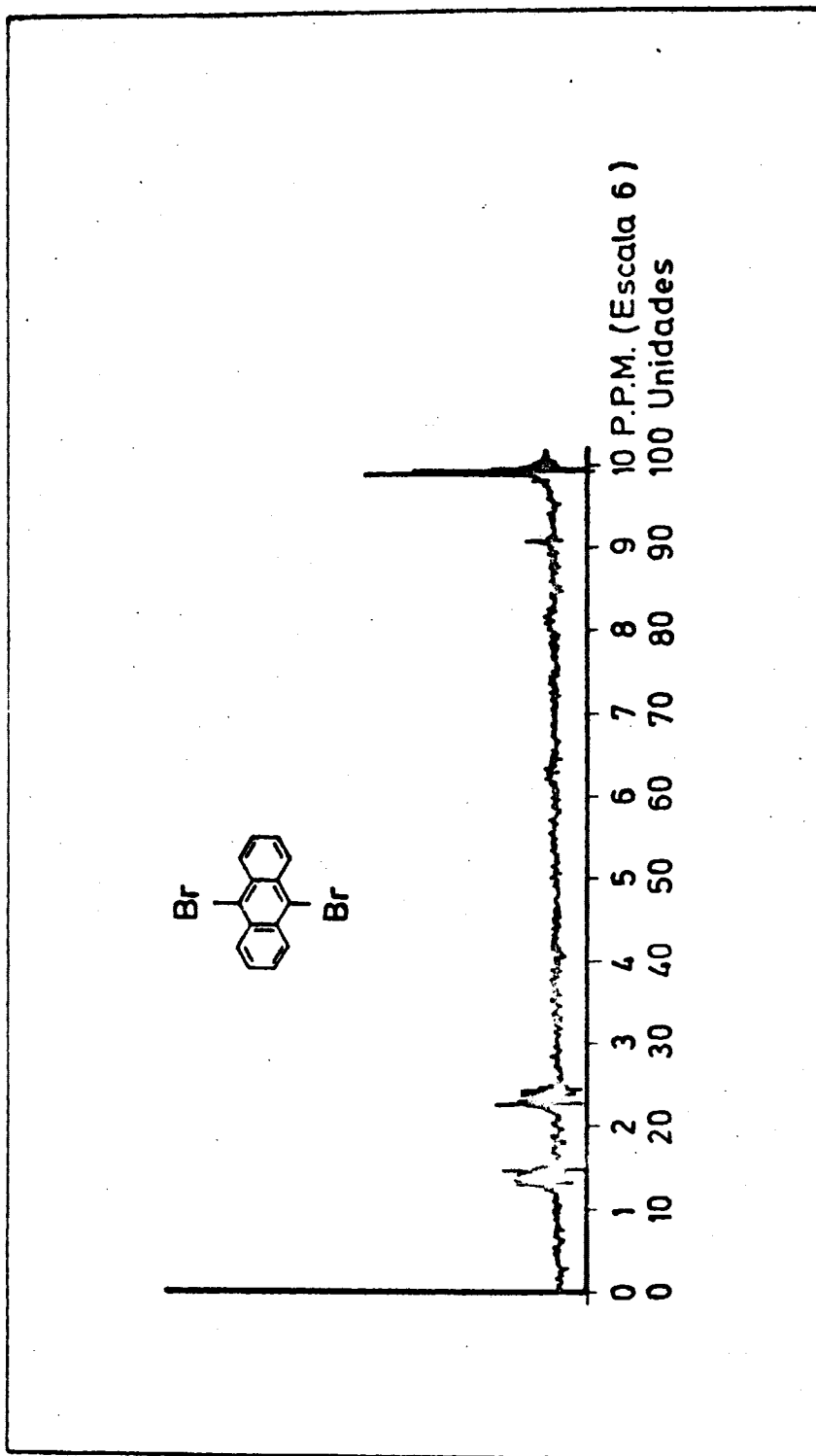


Fig. 26

Espectro RMN del 9,10 dibromoantroceno.

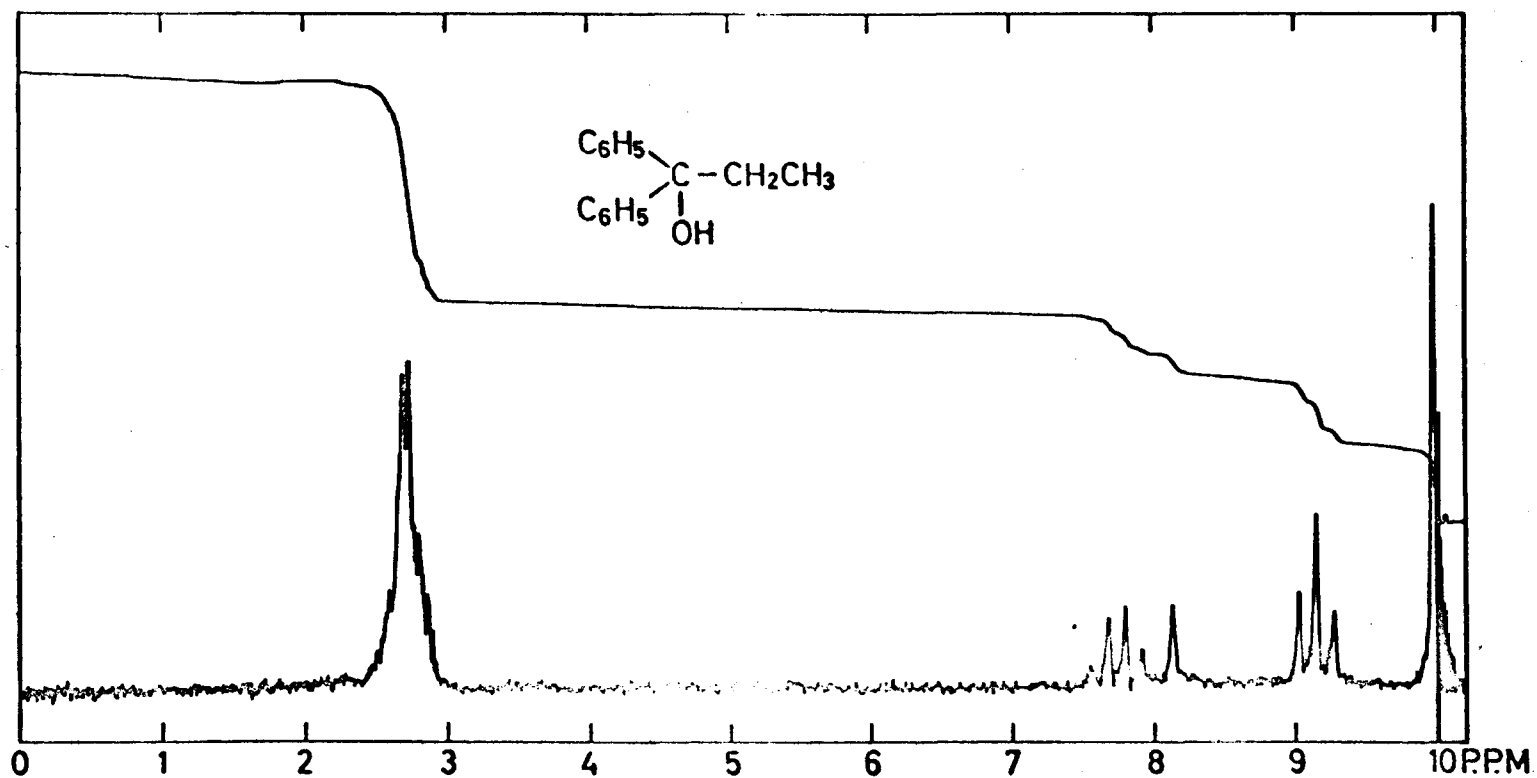


Fig. 27

Espectro RMN de difenil etilcarbinol.

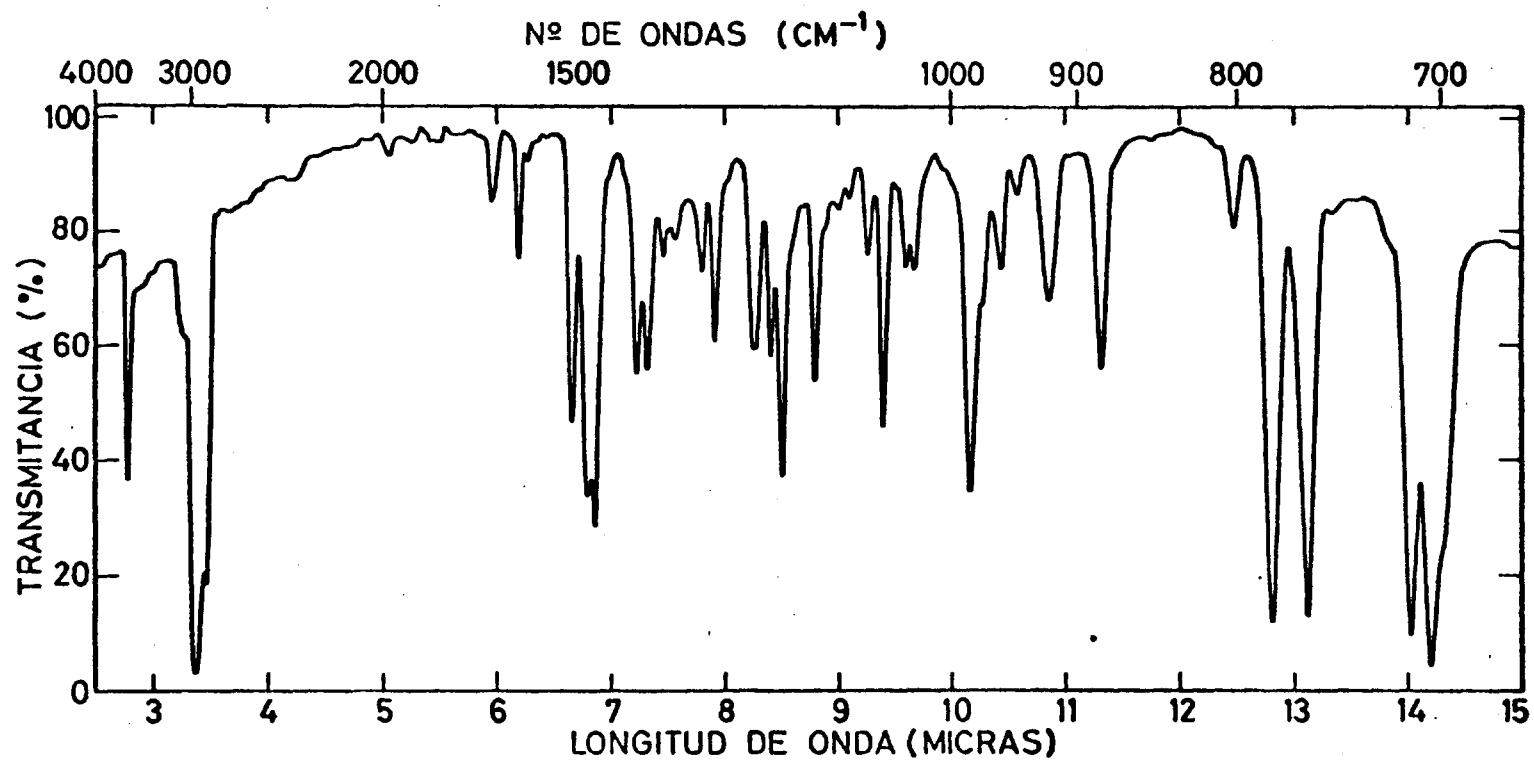


Fig. 28

Espectro IR del difenil etil carbinol.

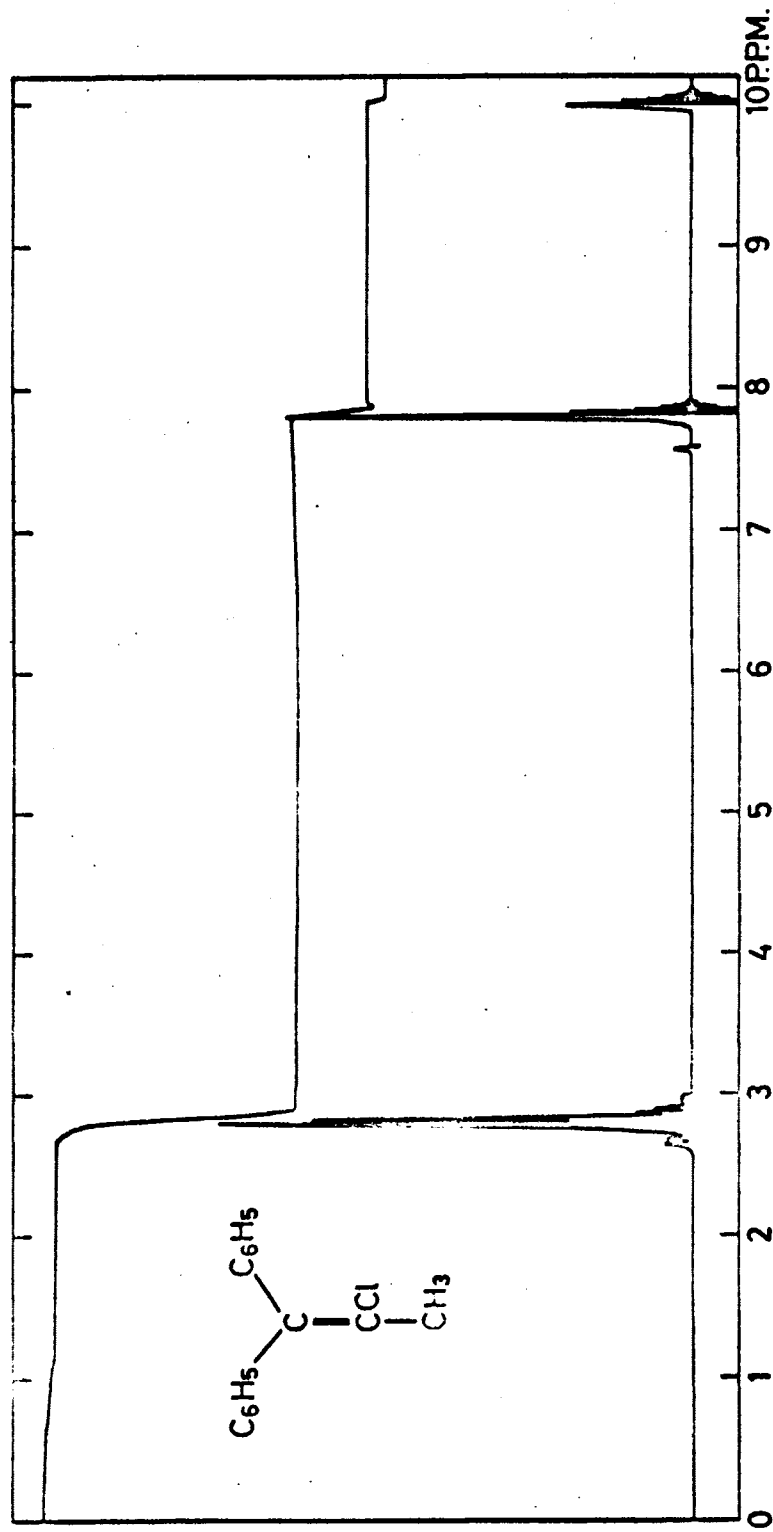


Fig. 29

Espectro RMN de 2 cloro 1,1, difenilpropeno.

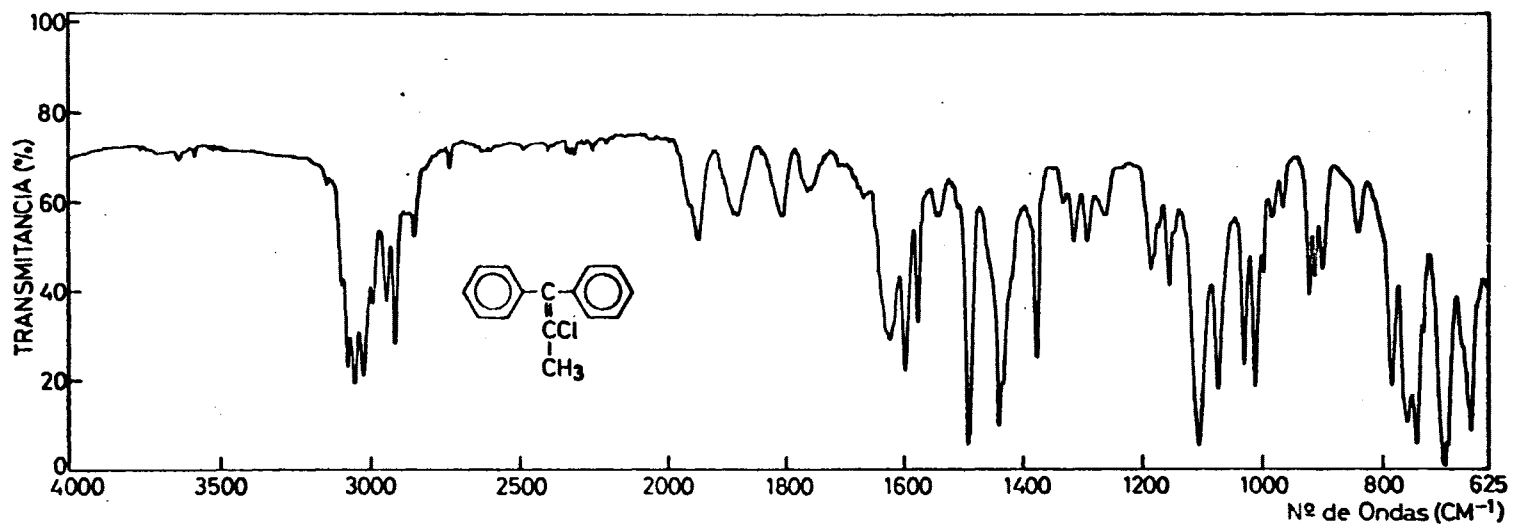


Fig. 30

Espectro I.R. de 2 cloro 1,1,difenipropeno.

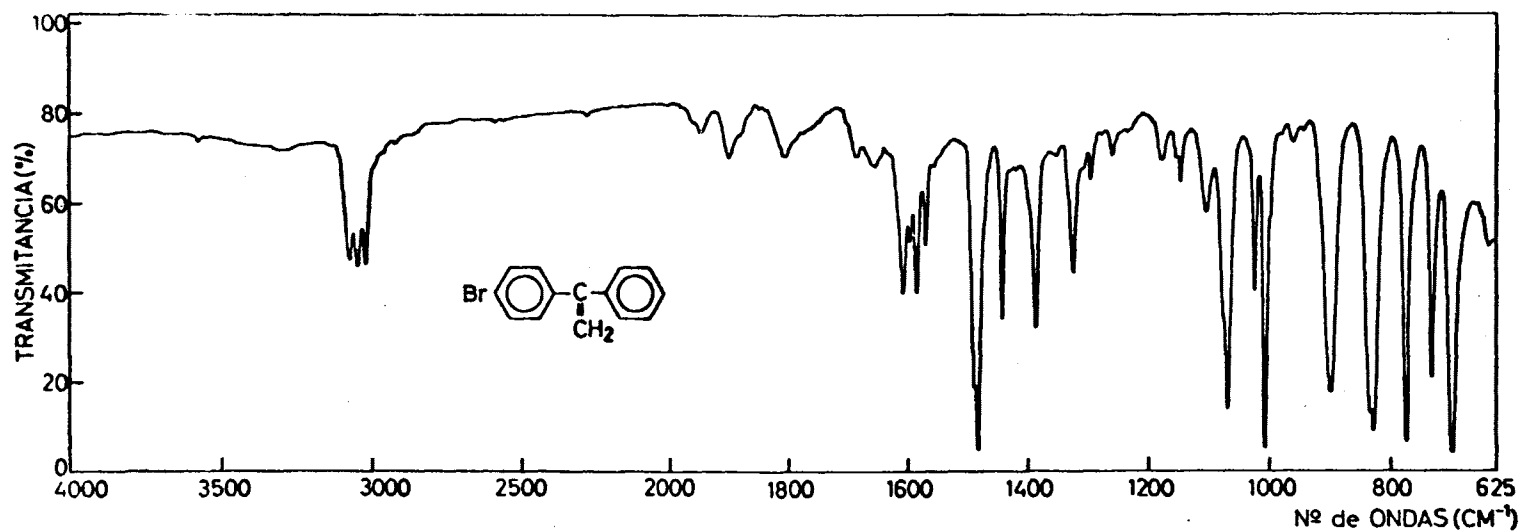


Fig. 31

Espectro IR de 1 (p, bromofenil) 1 fenil etileno.

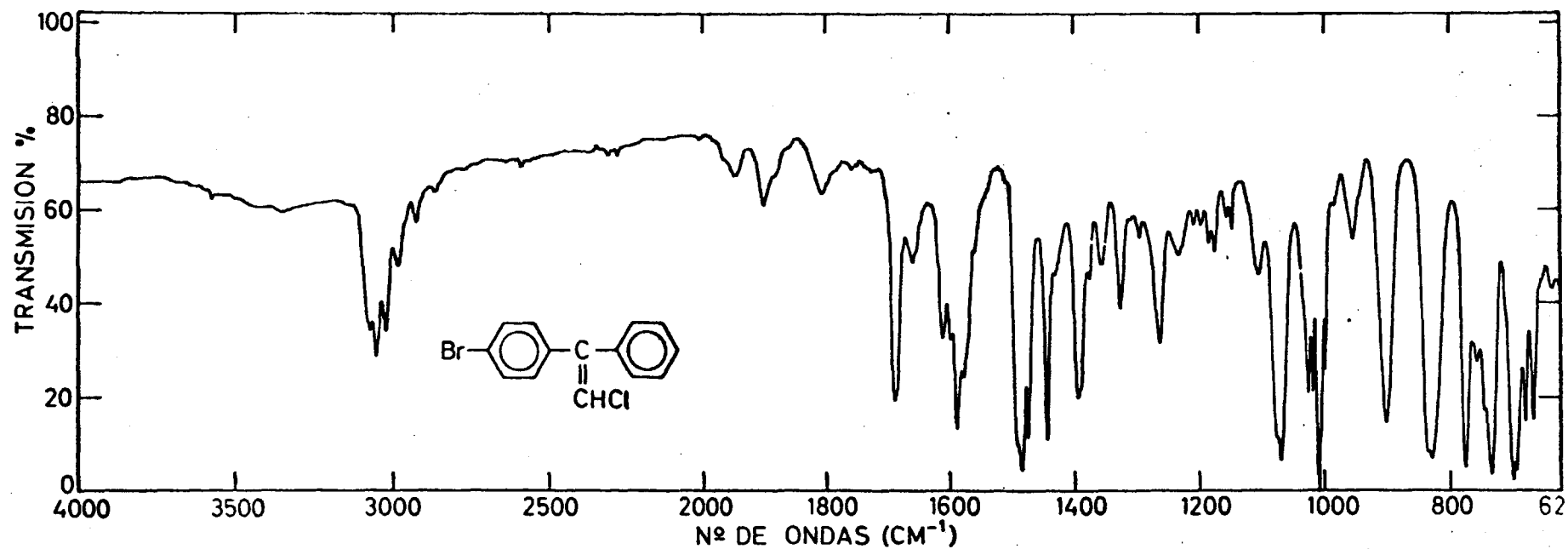


Fig. 32

Espectro IR de 1 (p-bromo) 1 fenil 2 cloroetileno.

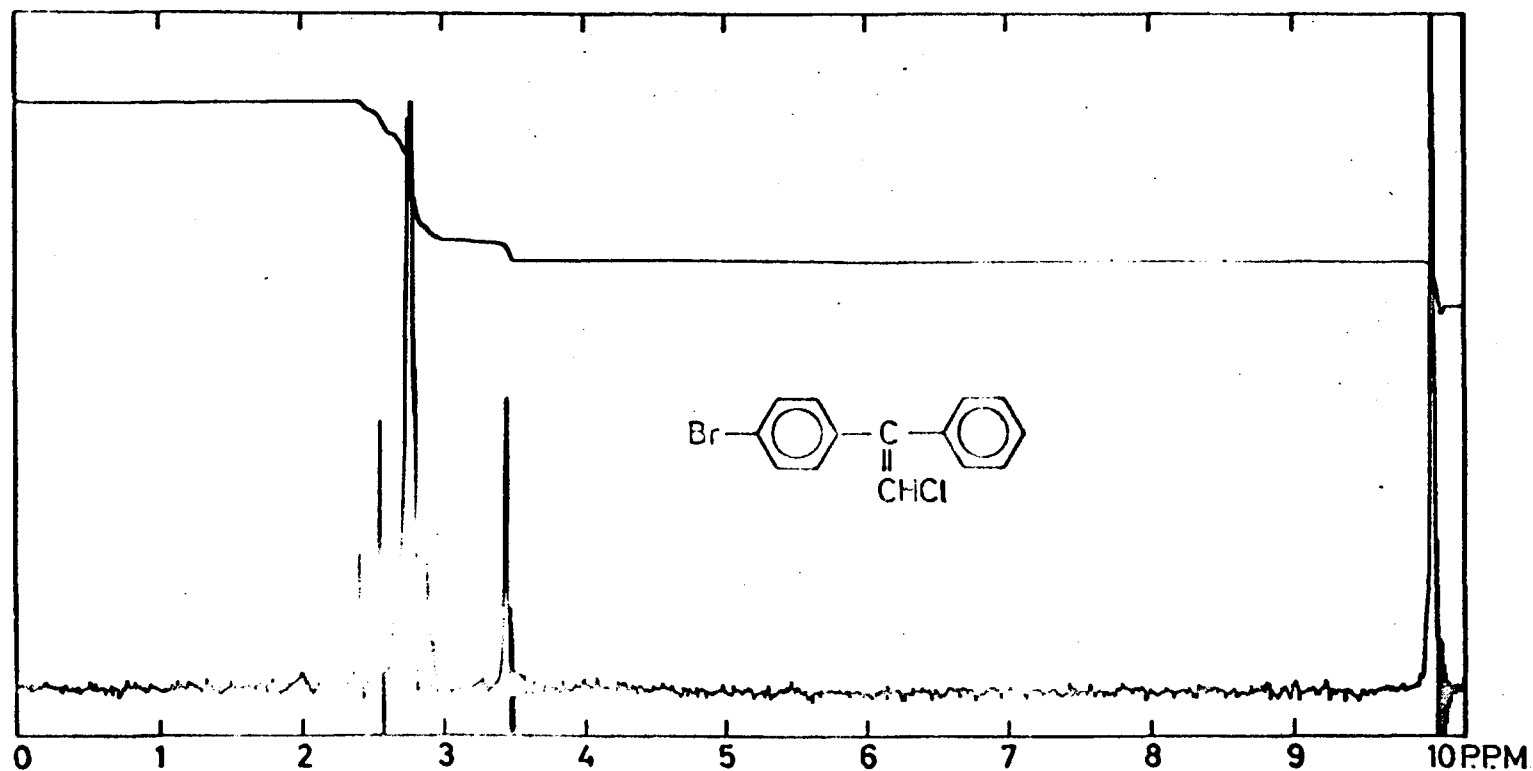


Fig. 33

Espectro RMN de 1 (p bromo) 1 fenil 2 cloro etileno.

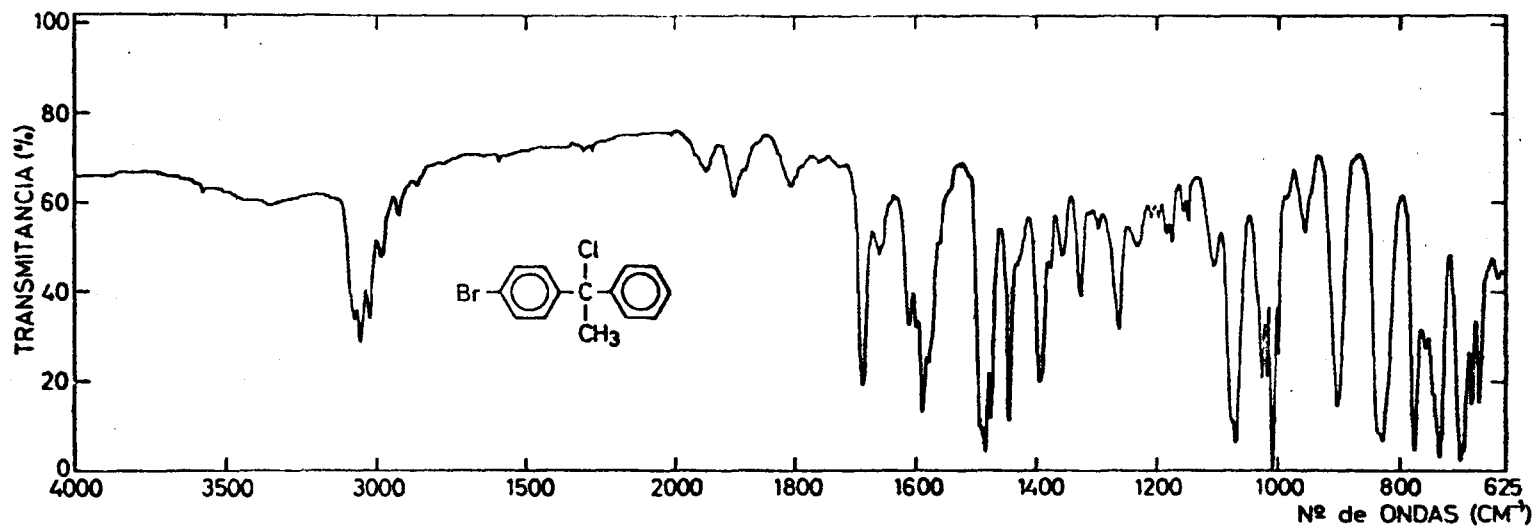


Fig. 34

Espectro IR de 1(p bromo fenil) fenil 1 cloroetano.

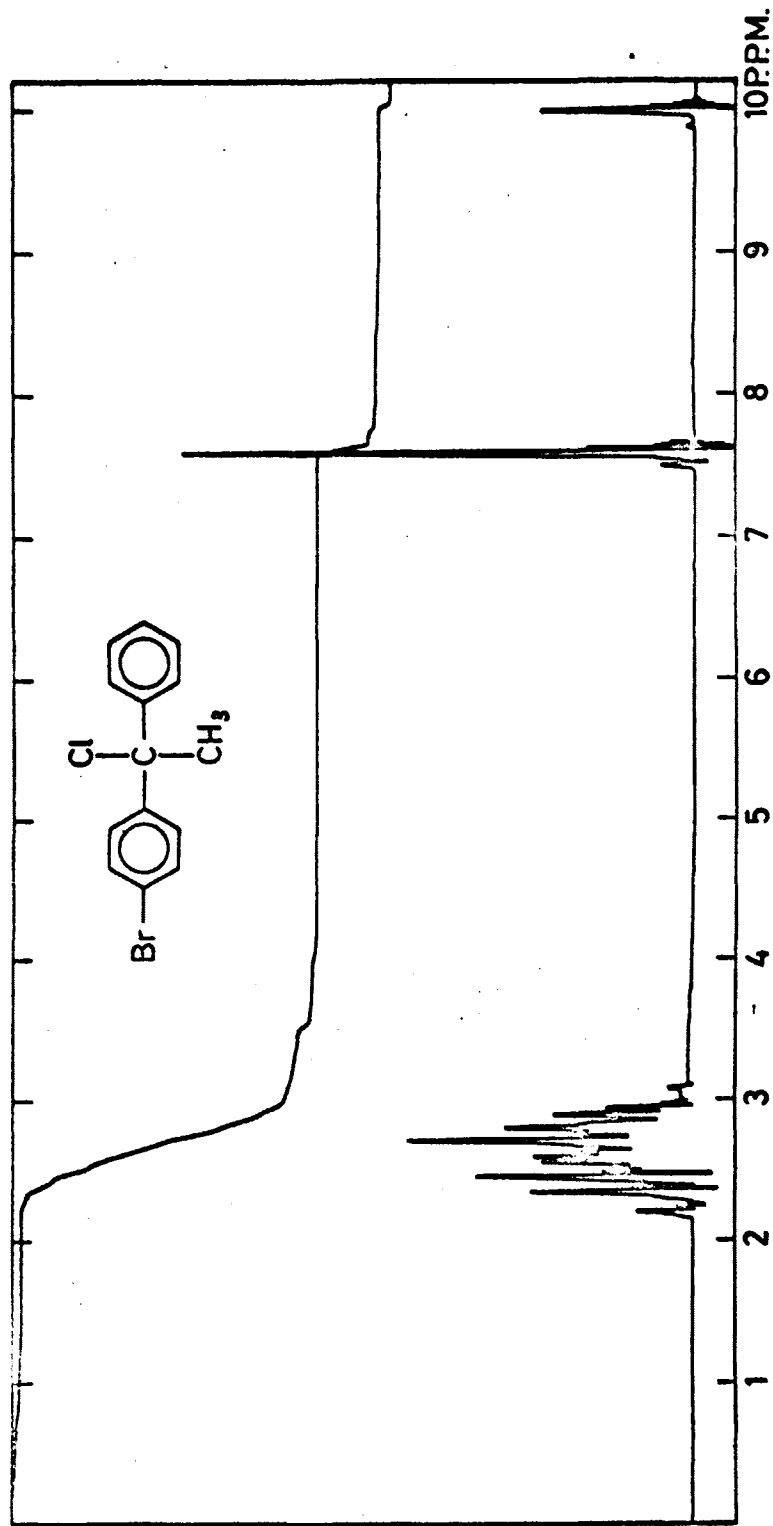
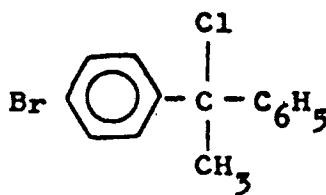
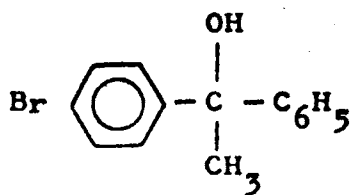


Fig. 35

Espectro RMN de 1 (p bromo) 1 fenil 1 cloro etano.

resumido en segundo lugar presenta dificultades en su etapa de síntesis de XXXV y en la cloración de éste a XXXVI. Si después de la adición del compuesto de Grignard a la cetona XXXIV, se elimina el disolvente a presión reducida, a la temperatura ambiente, se obtiene XXXV mezclado con el alcohol correspondiente (espectro IR, fig. 31). De modo análogo cuando la halogenación de XXXV se lleva a cabo con ácido clorhídrico, se obtiene XXXVI acompañado del halogenuro saturado respectivo (XXXVII), espec

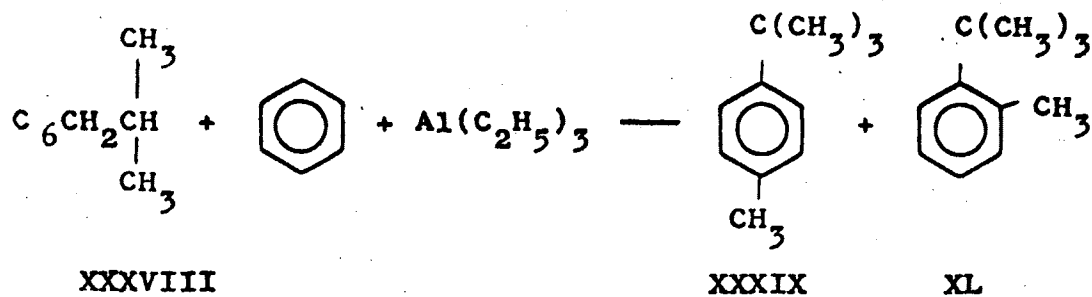


tros IR y RMN (figs. 32 y 33) y (34 y 35).

D. REACCION DE DERIVADOS HALOGENADOS CON TRIETILALUMINIO EN EL SENO DE HIDROCARBUROS AROMATICOS DISTINTOS DE BENCENO.

De modo totalmente previsible, los arenos exhiben un comportamiento análogo al benceno en su actuación como aceptores de grupos alquilo que, en forma de cationes carbonio (41), se liberan de la reacción entre halogenuros orgánicos y trietilaluminio. En este caso, no obstante, se suscitan algunas cuestiones adicionales entre las que destacan la posible formación de isómeros cuando las distintas posiciones libres del areno no son equivalentes y las eventuales transalquilaciones de polialquilbencenos, gobernadas por el trialquilaluminio.

En primer lugar se ha investigado la acción del 1-bromoisobutano (XXXVIII) sobre el sistema trietilaluminio/tolueno, operando en condiciones que permitieran poner de manifiesto la producción de sustancias aún en cantidades traza. Del producto de reacción se aislan exclusivamente -fraccionamiento a presiones ordinaria o reducida, cromatografía en columna y gas-líquido- p-terc-butiltolueno (XXXIX), sustancia principal, y muy pequeñas cantidades del correspondiente isómero o-terc-butiltolueno (XL).

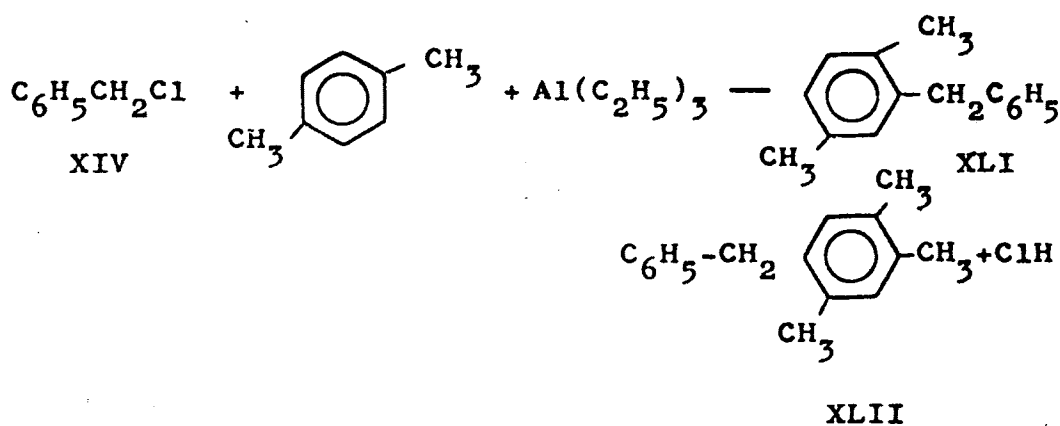


La no existencia de 1,2-difeniletano en la masa resultante —sustancia que se formaría asimismo si el proceso transcurriese a través de radicales libres— constituye una evidencia adicional del carácter iónico de esta reacción.

Con independencia de la coincidencia de las constantes físicas de XXXIX y XL con las descritas, su estructura ha quedado establecida concluyentemente por métodos espectroscópicos. El espectro RMN del primero (fig. 36) muestra un singlete a $\tau = 6,90$ ppm —grupo metilo unido directamente al núcleo aromático—, un singlete a $\tau = 8,80$ ppm —de intensidad triple del anterior— que corresponde a los nueve protones equivalentes del grupo tercbutilo y un complejo multiplete a $\tau = 2,92$ debido a los hidrógenos aromáticos. Por otra parte, su espectro IR (fig. 37) presenta dos bandas a 1388 y 1360 cm^{-1} características de grupo tercbutilo y una banda clara de 1,4-disustit

tución a 810 cm^{-1} . Los correspondientes a XL se diferencian en la forma del multiplete debido a los protones aromáticos (RMN) y en la banda de o-disustitución (IR) que aparecen a 750 cm^{-1} .

De modo análogo, el cloruro de bencilo (XIV) origina con el sistema trietilaluminio/p-xileno una mezcla de 2,5-dimetildifenilmetano (XLI) y 2,3,6-trimetildifenilmetano (XLII), cuyas estructuras pueden establecerse con base en sus espectros RMN.



El correspondiente a XLI (fig. 38) presenta un singlete a $\tau = 7,90\text{ ppm}$ correspondiente a los grupos metilo, un segundo singlete a $\tau = 6,15\text{ ppm}$ debido a los protones metilénicos y un multiplete complejo centrado en $\tau = 3,0\text{ ppm}$ que corresponde al conjunto de hidrógenos aromáticos. Las intensidades de las señales respectivas guardan la relación 3:6:7.

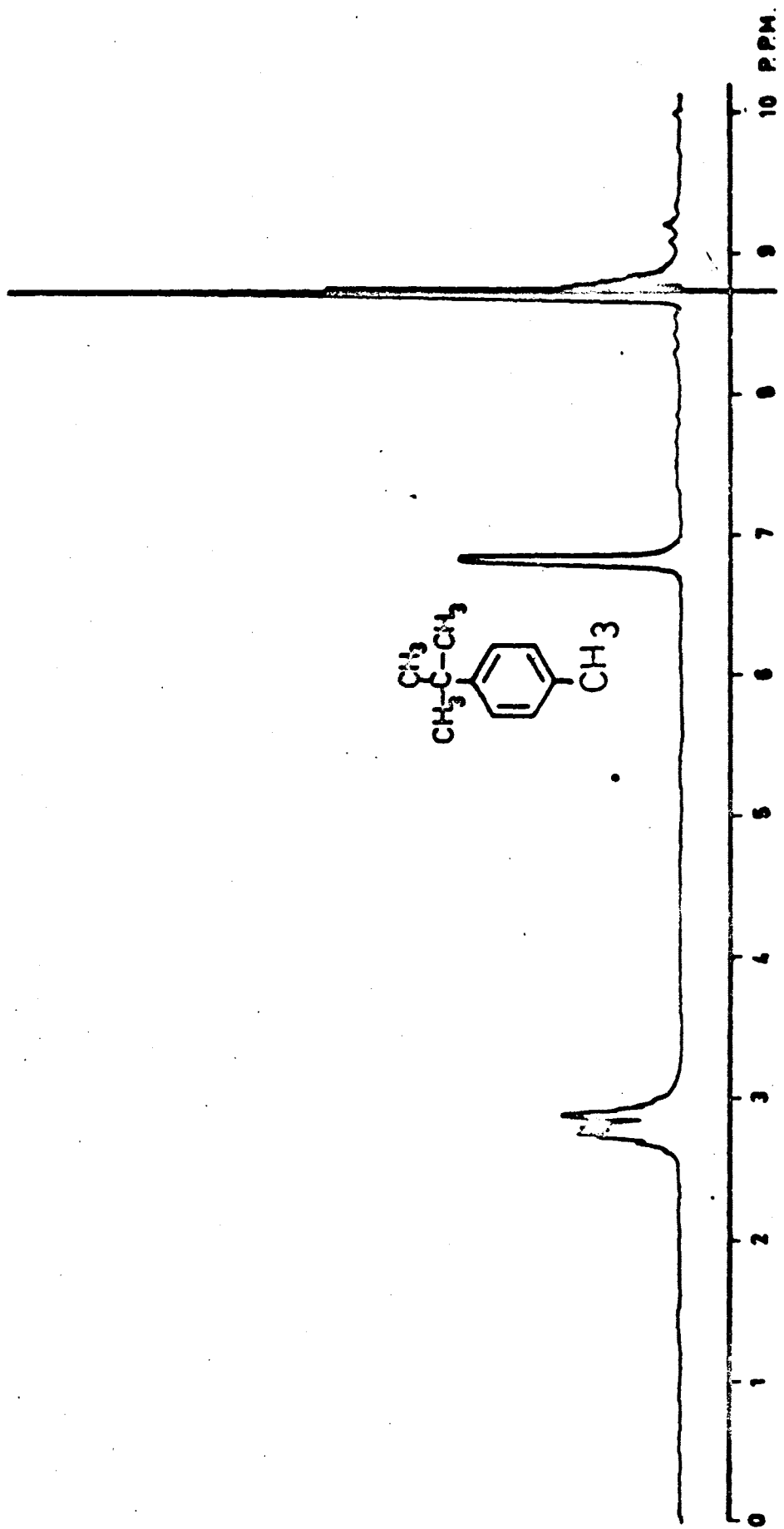


Fig. 36

Espectro RMN de p-terbutil tolueno.

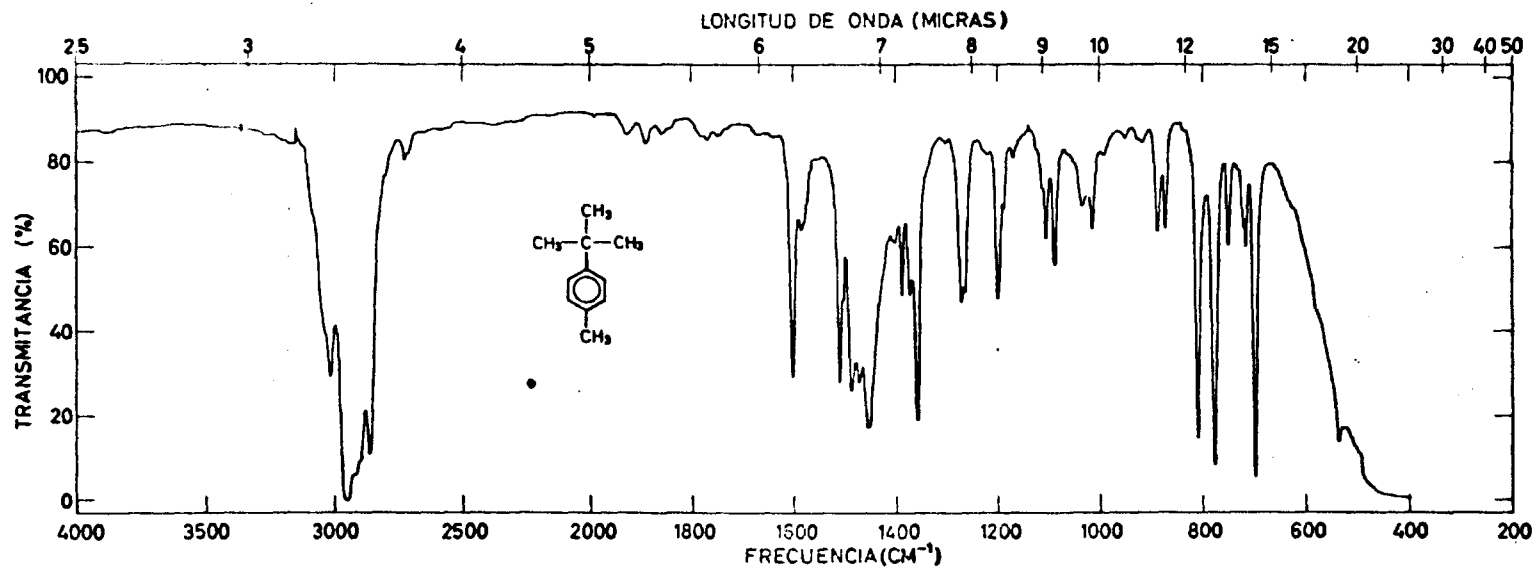


Fig. 37

Espectro IR de p-tercbutiltolueno.

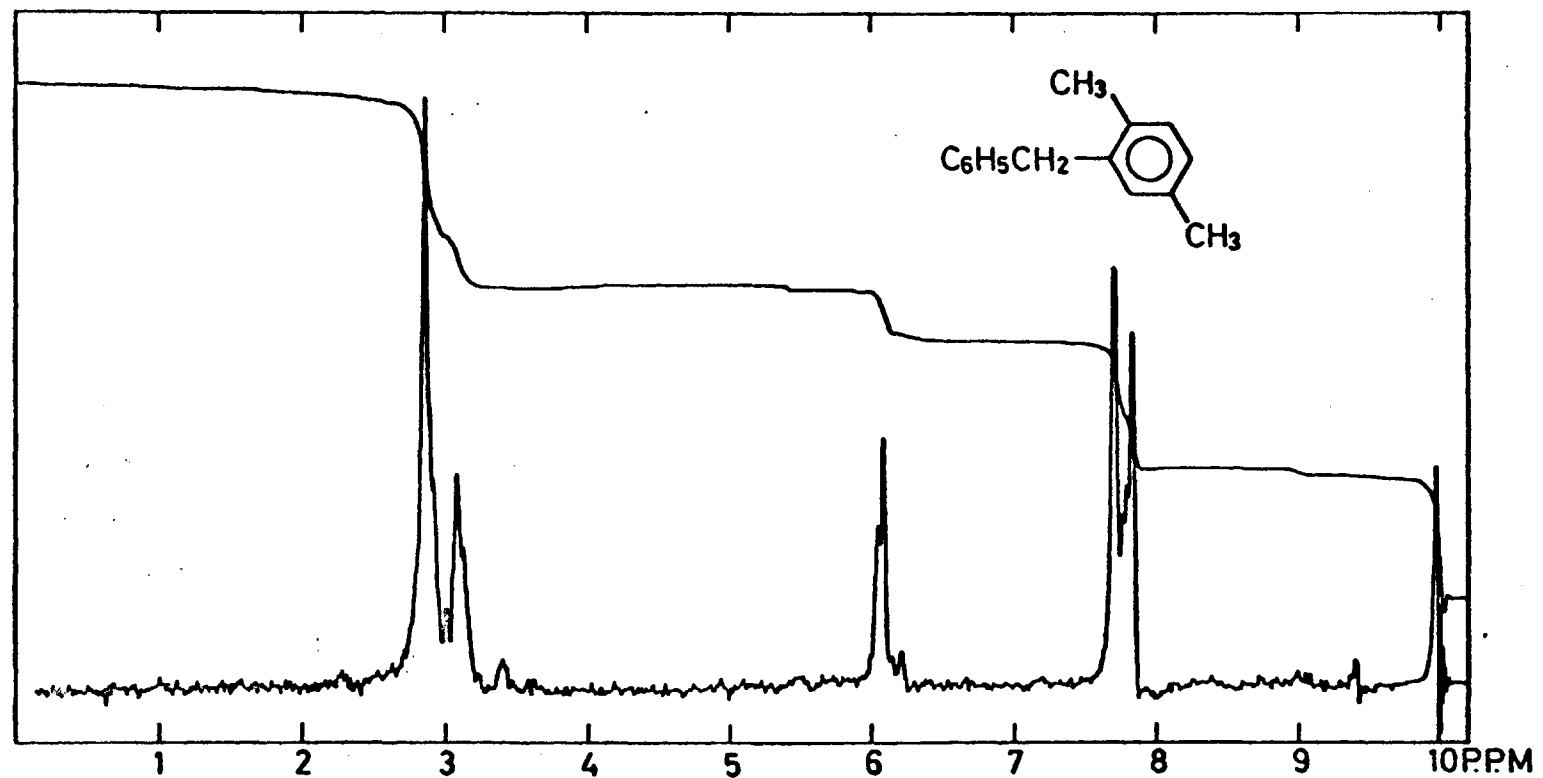


Fig. 38

Espectro RMN de 2,5 dimetil fenil metano.

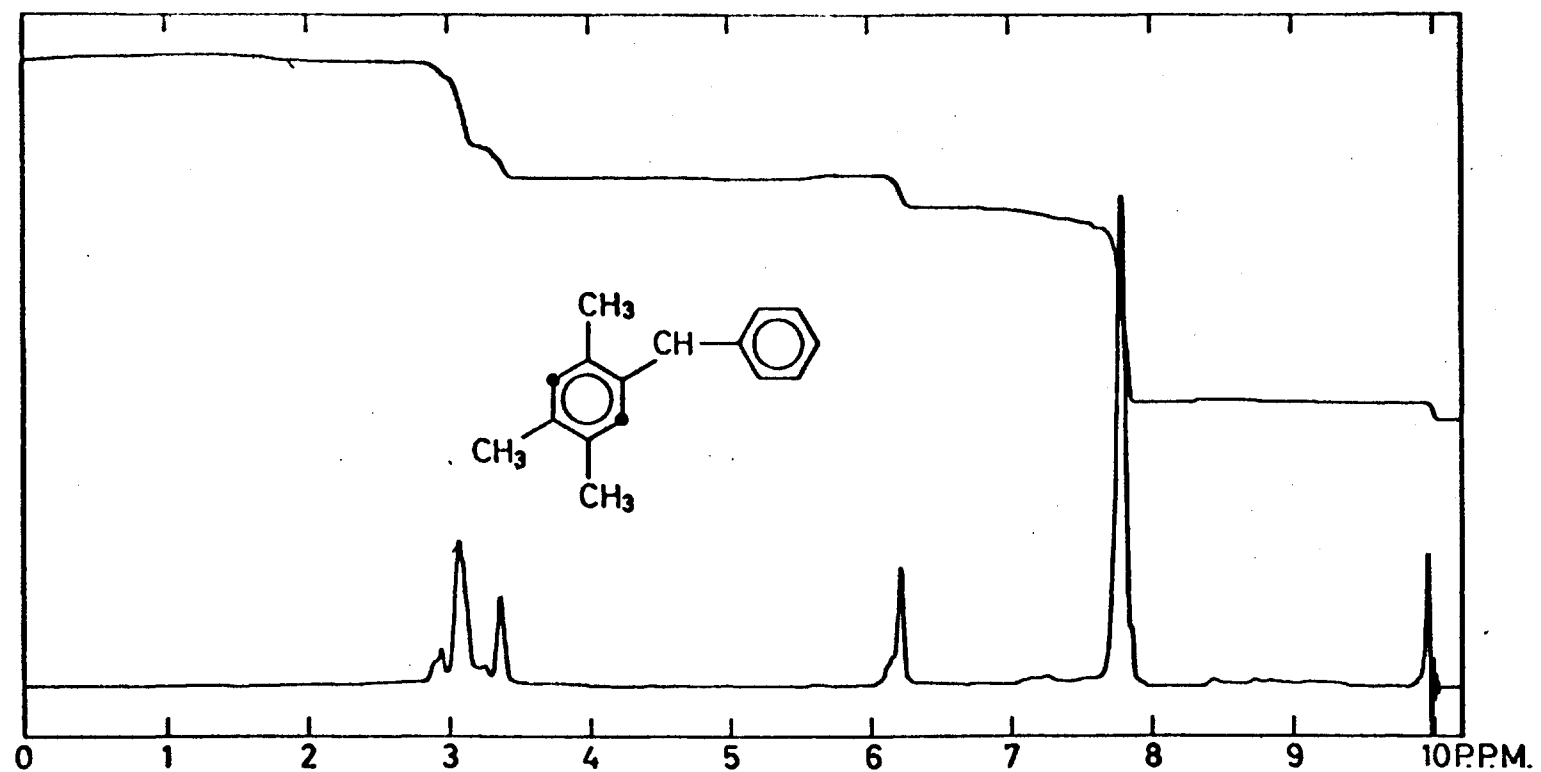


Fig. 39

Espectro RMN de 2,3,6 trimetil fenil metano.

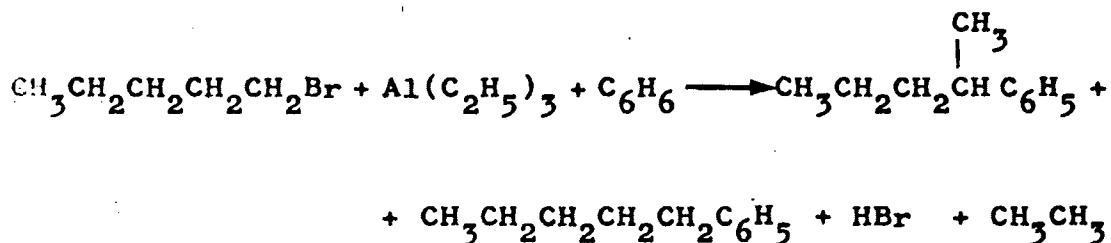
Por otra parte, el espectro RMN de XLII (fig. 39) muestra un singlete a $\tau = 7,82$ ppm. (9 protones) que ha de atribuirse a los hidrógenos metílicos, una nueva señal única a $\tau = 6,25$ ppm (2 protones) asignable al grupo metileno, un singlete a $\tau = 3,40$ ppm correspondiente a los dos protones aromáticos del núcleo polialquilado -prácticamente equivalentes- y, por último, un múltiple te con centro en $\tau = 3,02$ ppm que debe ser atribuido a los hidrógenos del resto fenilo. El apantallamiento magnético de los protones metilínicos y fenilínicos sólo es explicable en términos de 1,2,4,5-tetrasustitución.

La formación del compuesto XLII ha de interpretarse a través de una consecución de dos procesos (a) alquilación de p-xileno con el cloruro de bencilo -catalizada por el compuesto organometálico- y (b) transalquilación del compuesto resultante a expensas de una molécula del areno inicial, que pueden sucederse en el orden citado o en el inverso. No obstante, la transalquilación requiere la presencia de derivado halogenado: el p-xileno puro -gas-cromatografía- se recupera en el mismo estado después de 8-10 horas de calefacción con trietilaluminio (gas-cromatografía y superposición de espectros IR y RMN).

E. DISCUSION DE RESULTADOS

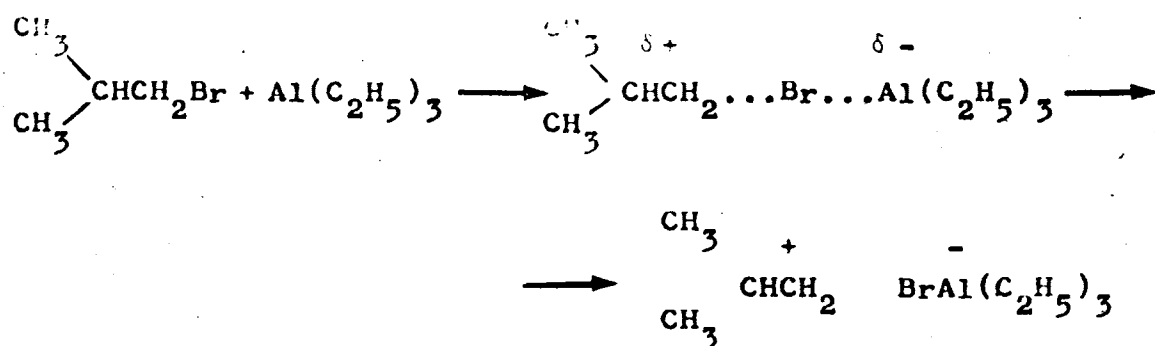
Los resultados obtenidos en la serie de experiencias que se describen en este capítulo son interpretables de acuerdo con los principios generales expuestos por Alberola, Delgado y Fernández (41) en su estudio sobre reacción de compuestos halogenados con trietilaluminio e hidrocarburos aromáticos y con los que se establecen en el capítulo II de esta memoria.

Haciendo referencia, en primer lugar, a la alquilación de compuestos aromáticos, el proceso transcurre a través de las siguientes etapas, que confirman plenamente nuestra hipótesis de trabajo:

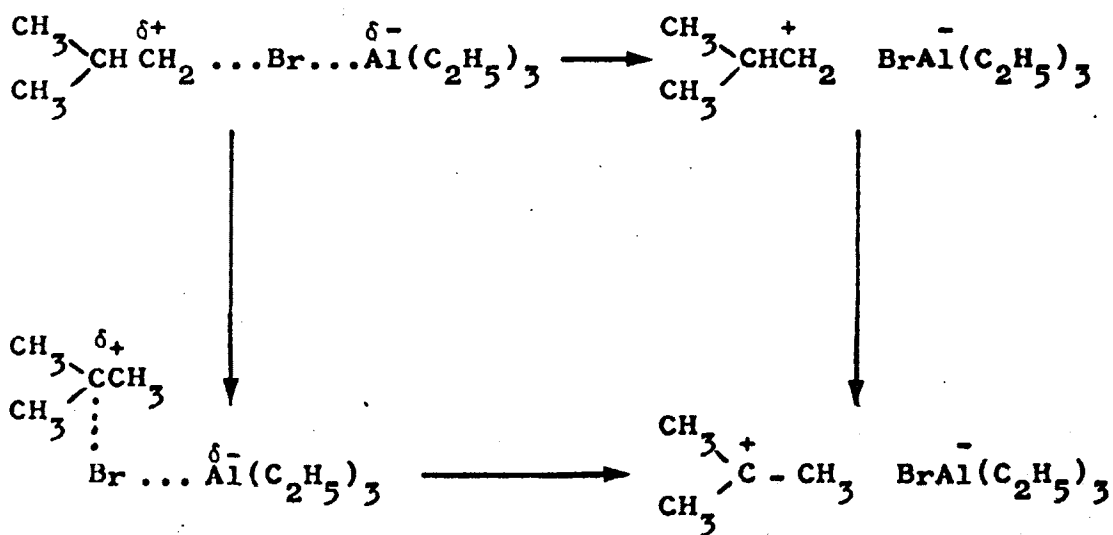


amente nuestra hipótesis de trabajo:

(a) Formación de un catión carbonio por acción del trietilaluminio - compuesto electrónicamente deficiente - sobre el compuesto halogenado.



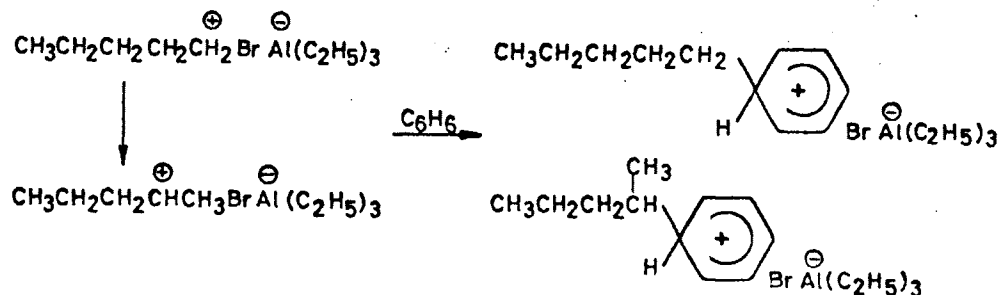
(b) El catión carbonio formado -o su inmediato precursor- es susceptible de autoestabilizarse por migración de un ión hidruro, de acuerdo con un mecanismo de Whitmore o de Wagner-Meerwein (43), con formación del catión "isómero" más fuertemente sustituido:



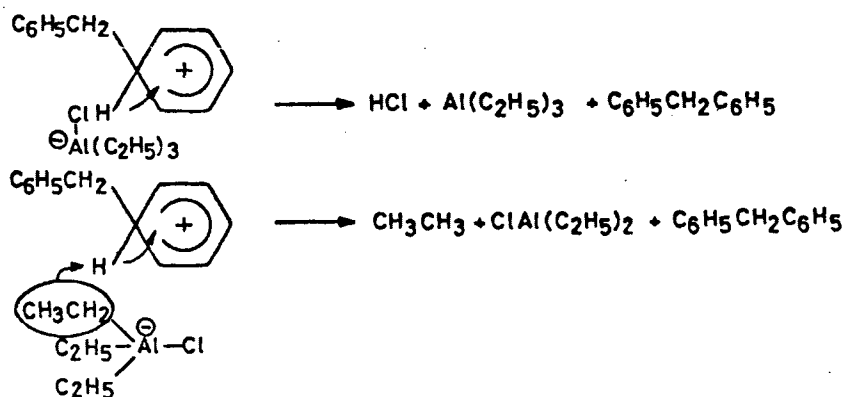
La velocidad de isomerización depende de la estabilidad relativa del catión carbonio final.

(c) Ataque del carbocatión formado -el original,

el traspuesto o ambos- al areno presente en el medio, según un esquema típico de S_{E1} :



El ataque al catión aromático del anión complejo $BrAl(C_2H_5)_3$ según un esquema de reacción ácido-base se realiza de los dos modos teóricamente previsible que se representan a continuación:

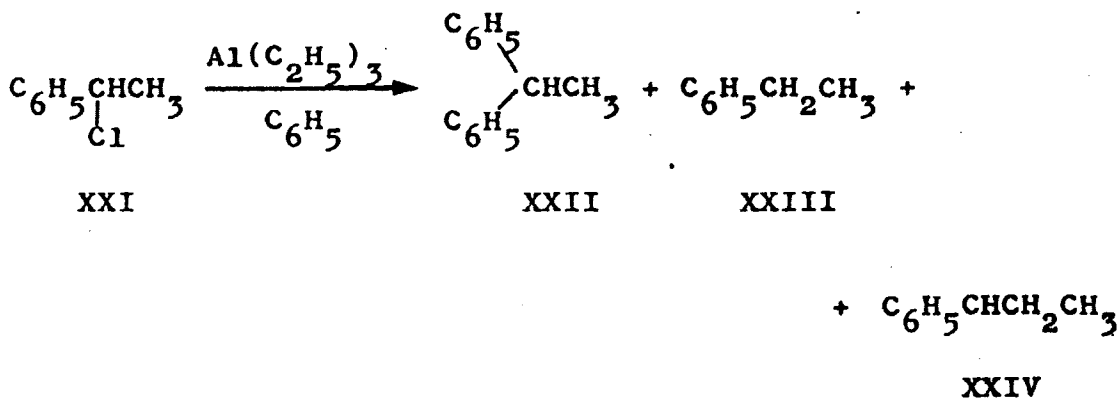


El estudio de los gases desprendidos en el proceso —por reacción con solución de nitrato de plata y análisis IR y gas-cromatográfico de los compuestos no retenidos por aquella— revela la liberación de hidrácido halogenado y de etano, originados de acuerdo con el esque

ma anterior.

La isomerización de los cationes carbonio ex - puesta en el epígrafe (b) motiva que los halogenuros pri₁marios originen los 2-fenilalcanos respectivos, a los que pueden acompañar cantidades variables de compuesto 1-sus₁tituido de acuerdo con la relación de velocidades isome₁rización/ataque S_{E1}.

En numerosos ejemplos estudiados, la reacción de un derivado halogenado con el sistema trietilaluminio/ben₁ceno va más allá de la simple alquilación del compuesto aromático y, junto al proceso citado, aparecen otros de alquilación y de reducción. Considerando como ejemplo el caso del α-cloroetilbenceno:



Los compuestos del tipo XXIII y XXIV se origi₁nan cuando los derivados halogenados de partida -o al₁guno de sus intermedios de transformación - presentan cier₁

to grado de tensión estérea.

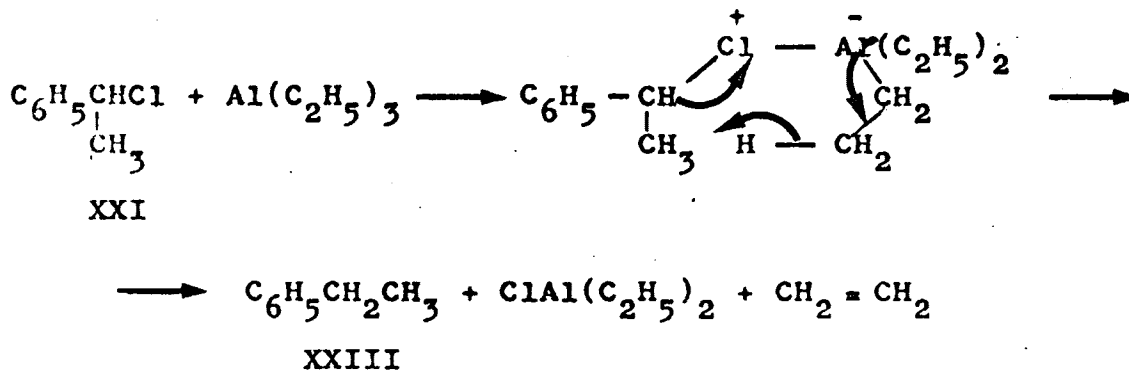
Estos procesos de alquilación y de reducción son fácilmente interpretables si se admite que el complejo inicial halogenuro orgánico/organometálico, $RCH_2 - X - \overset{+}{Al}R'_3$ su intermedio de fisión, $RCH_2 \overset{\delta+}{\dots} X - \overset{\delta+}{Al}R'_3$, pueden evolucionar de los dos modos teóricamente previsibles:

(a) Fisión del enlace carbono/halógeno - como se ha indicado en párrafos precedentes - con producción del ca tión carbonio respectivo.

(b) Ataque nucleófilo al carbono positivo del complejo - un "cuasi" catión carbonio - por un agente de den sidad electrónica elevada, antes de la fisión heterolíti ca del enlace carbono halógeno.

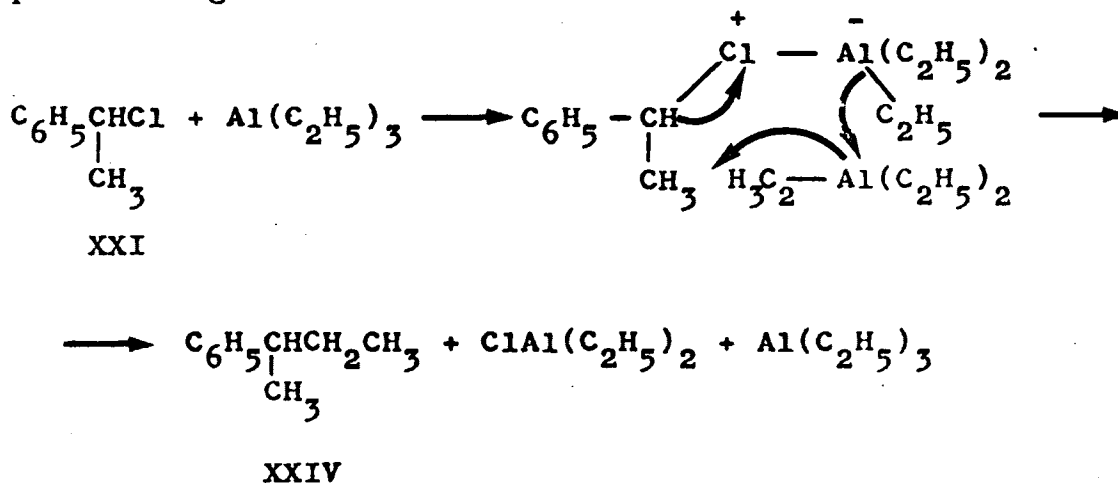
De acuerdo con estas ideas generales pueden es tablecerse - a título de hipótesis de trabajo - los si g uientes mecanismos de transformación:

1. Proceso de reducción. El agente nucleófilo que ata ca al carbono positivo es un ión hidruro que cede un gru po etilo del resto organometálico - "cuasi" aniónico - en un esquema de transformación que implica un desplazamien to circular de electrones:



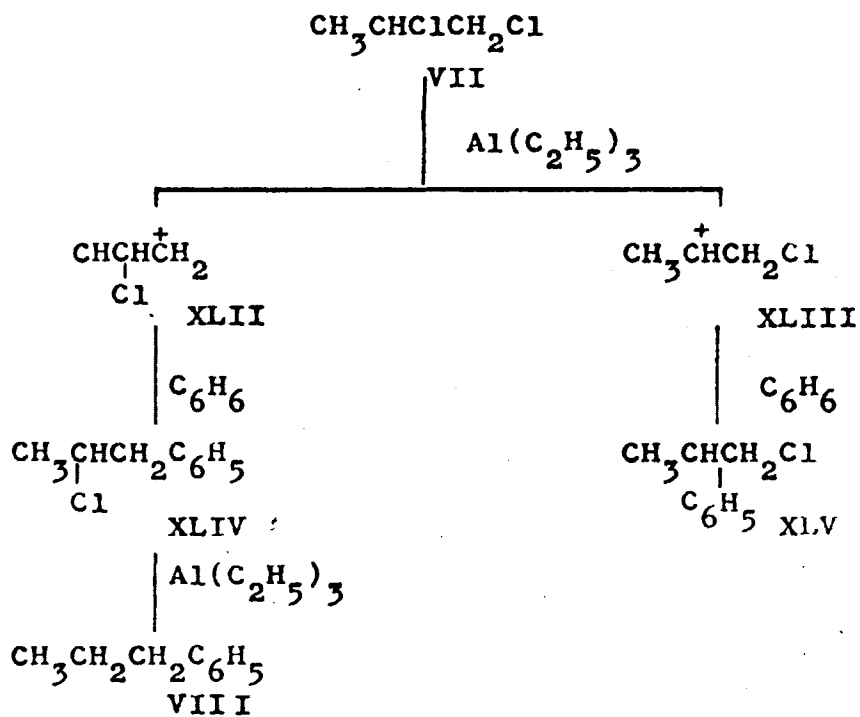
El etileno que habría de formarse de acuerdo con este curso se ha puesto de manifiesto -análisis IR y gas-cromatográfico- entre los productos de reacción.

2. Proceso de alquilación. El reactivo nucleófilo sería en este caso un anión etilo transferido por una segunda molécula de trialquilaluminio de acuerdo con un mecanismo "cuasi" cíclico, tan frecuente en química de compuestos organometálicos:

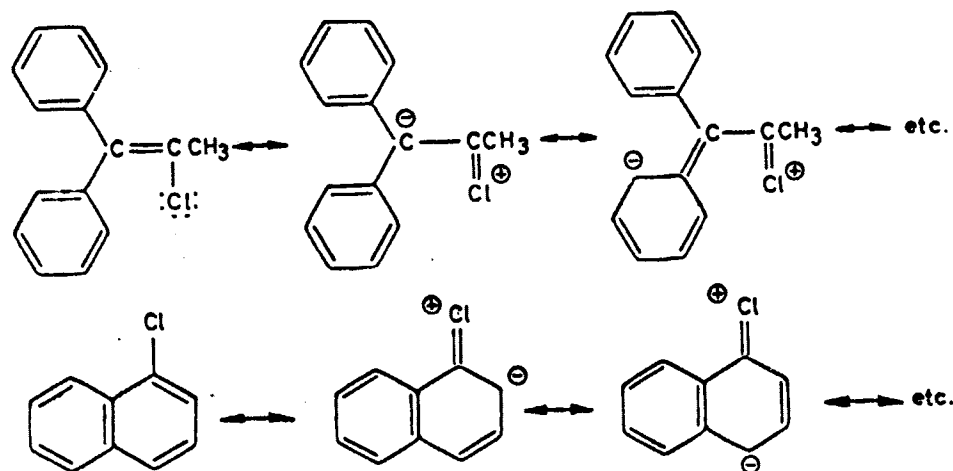


Las investigaciones de que se da cuenta en el capítulo siguiente confirman esta hipótesis y permiten establecer de modo absolutamente concluyente el mecanismo de alquilación.

Las complejas transformaciones observadas en los compuestos dihalogenados son referibles a los tres mecanismos fundamentales citados. Así, a título de ejemplo, la formación de n-propilbenceno (VIII), 1,2-difenilpropano (IX) y 1,1-difenilpropano (X) por reacción de 1,2-dicloropropano (VII) con trietilaluminio/benceno es fácilmente interpretable considerando que VII puede originar dos monocaciones carbonio distintos, XLII y XLIII, y éstos transformarse de acuerdo con el esquema siguiente:



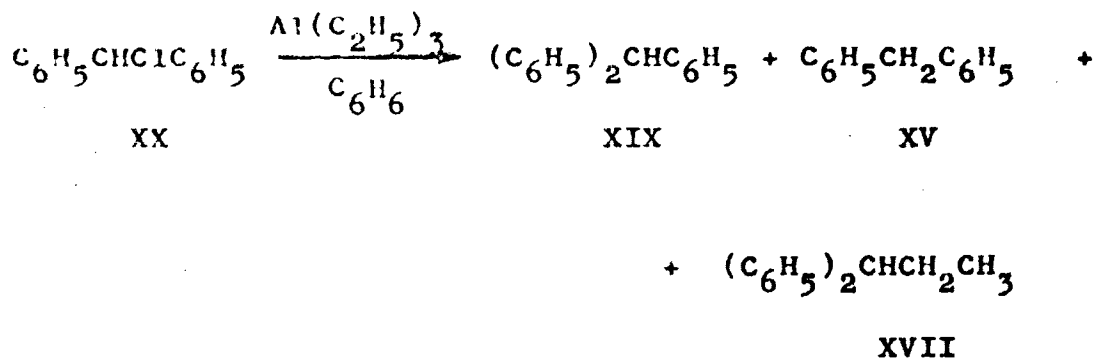
La falta de reactividad de los halogenuros aromáticos y olefínicos es interpretable también de acuerdo con las ideas precedentes. En efecto, si todo tipo de transformación se inicia con un ataque del trialkilaluminio -sustancia deficitaria en electrones- al átomo de halógeno, éste debe constituir un centro de densidad electrónica elevada. Tal situación, característica de los compuestos que poseen el átomo de halógeno unido a un carbono saturado, $RCH_2-\overset{\delta^+}{C}-\overset{\delta^-}{X}$, no se da en los halogenuros olefínicos y aromáticos que, habiendo de ser descritos en términos de las formas resonantes siguientes, poseen átomos de halógeno con densidad electrónica mermada, de escaso carácter nucleófilo.



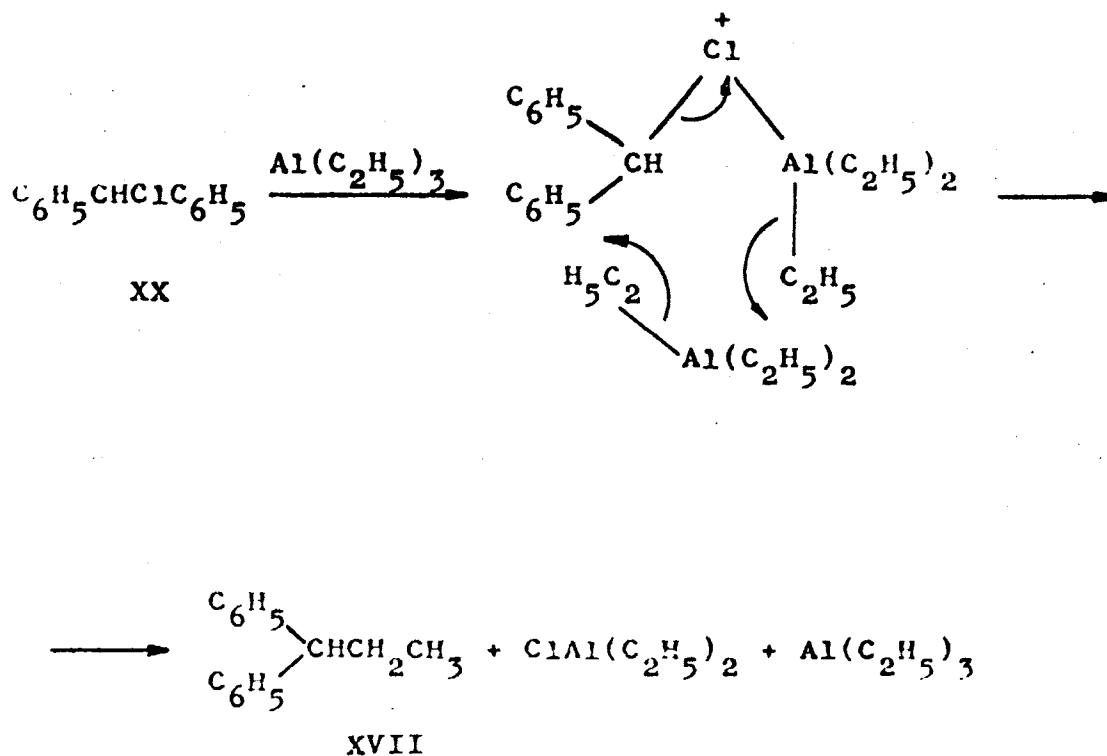
No obstante, existen otras causas de inercia en los derivados halogenados -alifáticos de muy baja magnitud molecular- frente al trietilaluminio. La falta de reactividad del 1,2-dicloroetano hay que atribuirla al muy bajo punto de ebullición de este compuesto (p.e., 84^o) que mantiene una escasa concentración del mismo en solución y, por consiguiente, se sustrae a la acción del compuesto organometálico.

II. MECANISMO DE LOS PROCESOS DE ALQUILACION
DE DERIVADOS HALOGENADOS POR TRIETILALU-
MINIO.

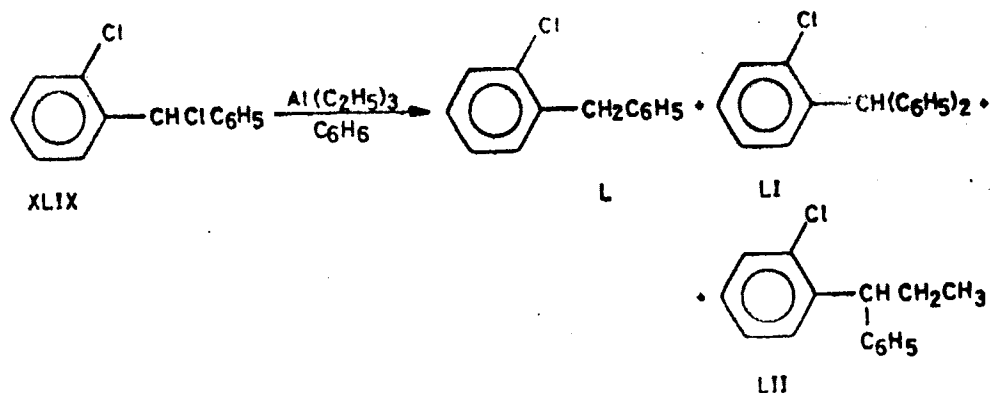
En el capítulo precedente se ha dado cuenta de la reacción que tiene lugar entre un halogenuro de alquilo y el sistema trietilaluminio/benceno cuando el átomo de halógeno del primero -o de alguno de sus productos de transformación- se encuentra sometido a cierto grado de impedimento estéreo. En tales casos, junto a la reacción de sustitución aromática electrófila que se observa habitualmente, tienen lugar sendos procesos de alquilación y de reducción que, referidos al clorodifenilmetano (XX) como ejemplo, pueden formularse como sigue:



A título de hipótesis de trabajo, el proceso de alquilación -que, en el ejemplo citado da lugar a XVII- ha sido interpretado admitiendo la formación de un complejo 1:1 entre el halogenuro de partida y el trialquilaluminio, y el ataque ulterior a aquel de una nueva molécula de organometálico, como se indica a continuación:



Con el objetivo de demostrar que el esquema anterior representa efectivamente el mecanismo del proceso de alquilación, se ha estudiado la reacción del (+)cloruro de 2-clorodifenilmetilo (XLIX) con el sistema trietil aluminio/benceno, de la que se obtiene 2-clorotrifenilmetano (LI), p.f. 77°, -resultante de la sustitución electrófila-, 2-clorodifenilmetano (L), p.e. 164°/19 mm, -producto de reducción- y (+) 1-(o-clorofenil)-1-fenilpropano (LII), p.e. 185°/20 mm, -producto de alquila



Las sustancias anteriores, separables mediante cromatografía gas-líquido, se caracterizan por sus constantes físicas y sus espectros RMN. En efecto, el correspondiente a L (fig.40) muestra un singlete a $\tau = 5.95$ ppm característico de su grupo metileno y un multiplete con centro en $\tau = 3.90$ ppm debido a los protones aromáticos. De modo análogo, el espectro RMN de LI (fig.41) presenta un singlete a $\tau = 4.03$ ppm y un multiplete a $\tau = 3.85$ ppm atribuibles al protón alifático en carbono terciario, fuertemente desblindado, y a los hidrógenos aromáticos, respectivamente. Por último, LII (fig.42) da lugar a un triplete centrado en $\tau = 9.08$ ppm -grupo metilo-, un quintuplete con centro en $\tau = 7.08$ ppm -grupo metileno- y un segundo triplete a $\tau = 5.62$ ppm correspondiente al protón metínico; los hidrógenos aromáticos originan un multiplete que aparece a $\tau = 3.87$ ppm Las rela -

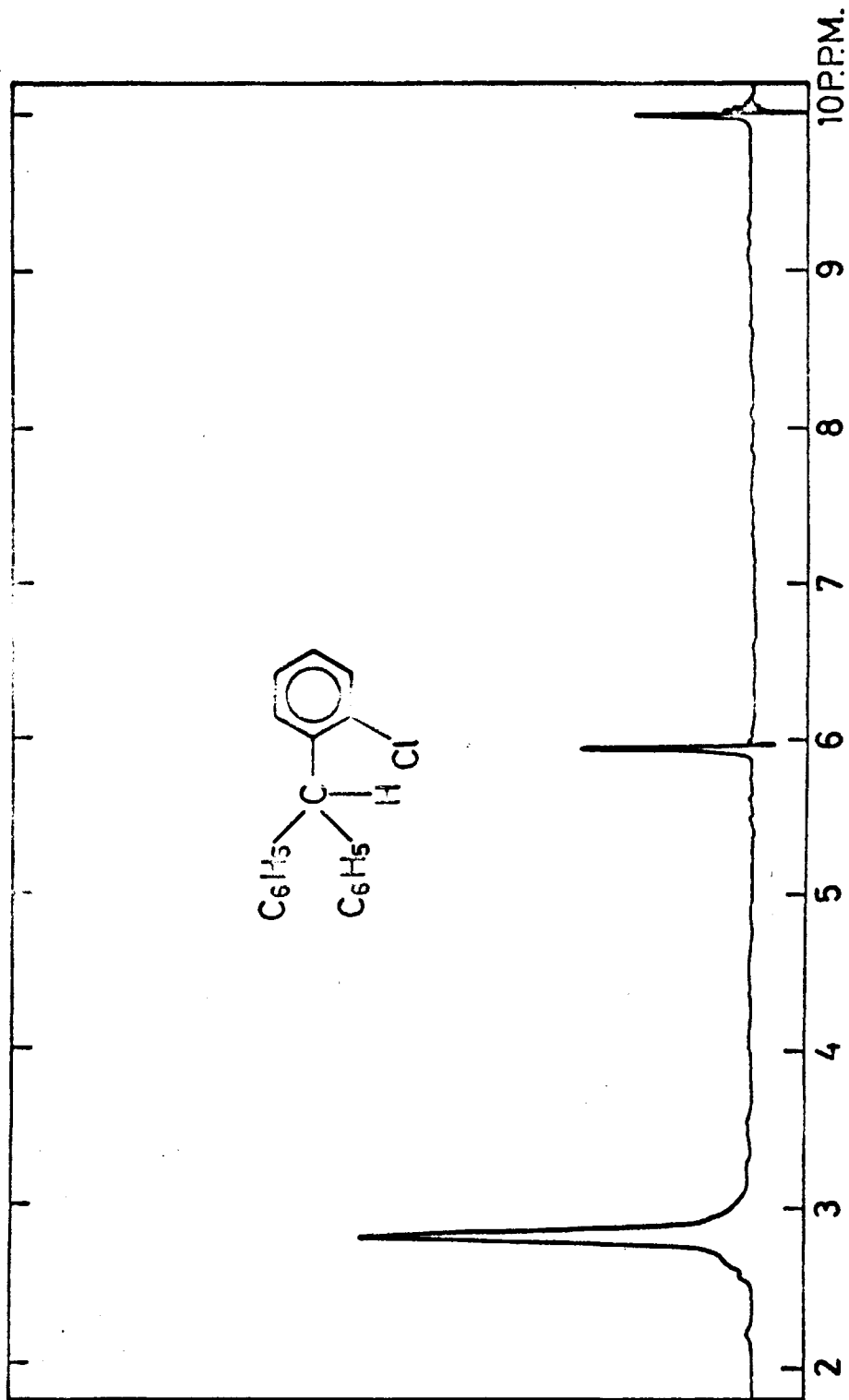


Fig. 40

Espectro RMN de 2 cloro difenil metano.

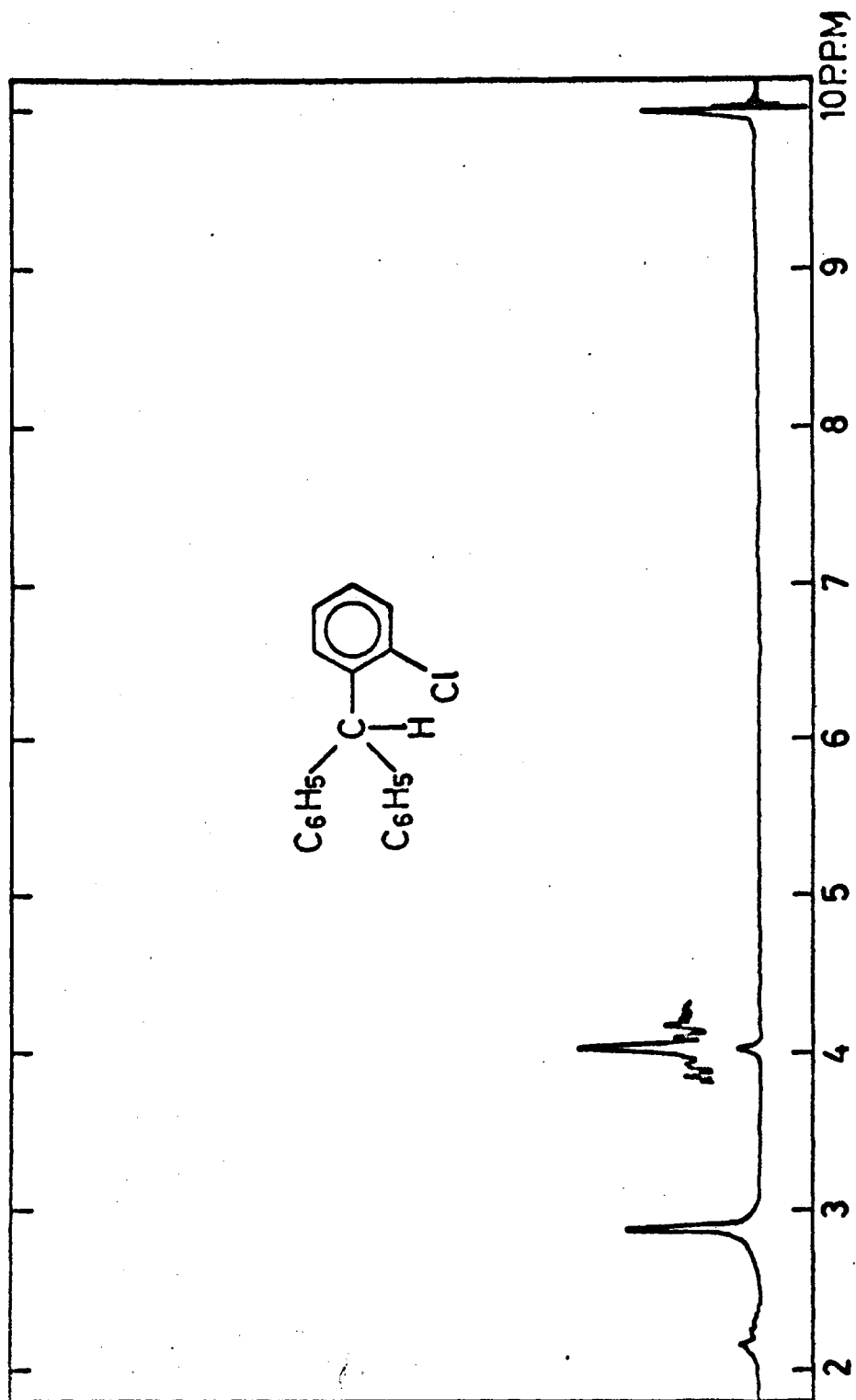


Fig. 41

Espectro RMN de 2 clorotrifenil metano.

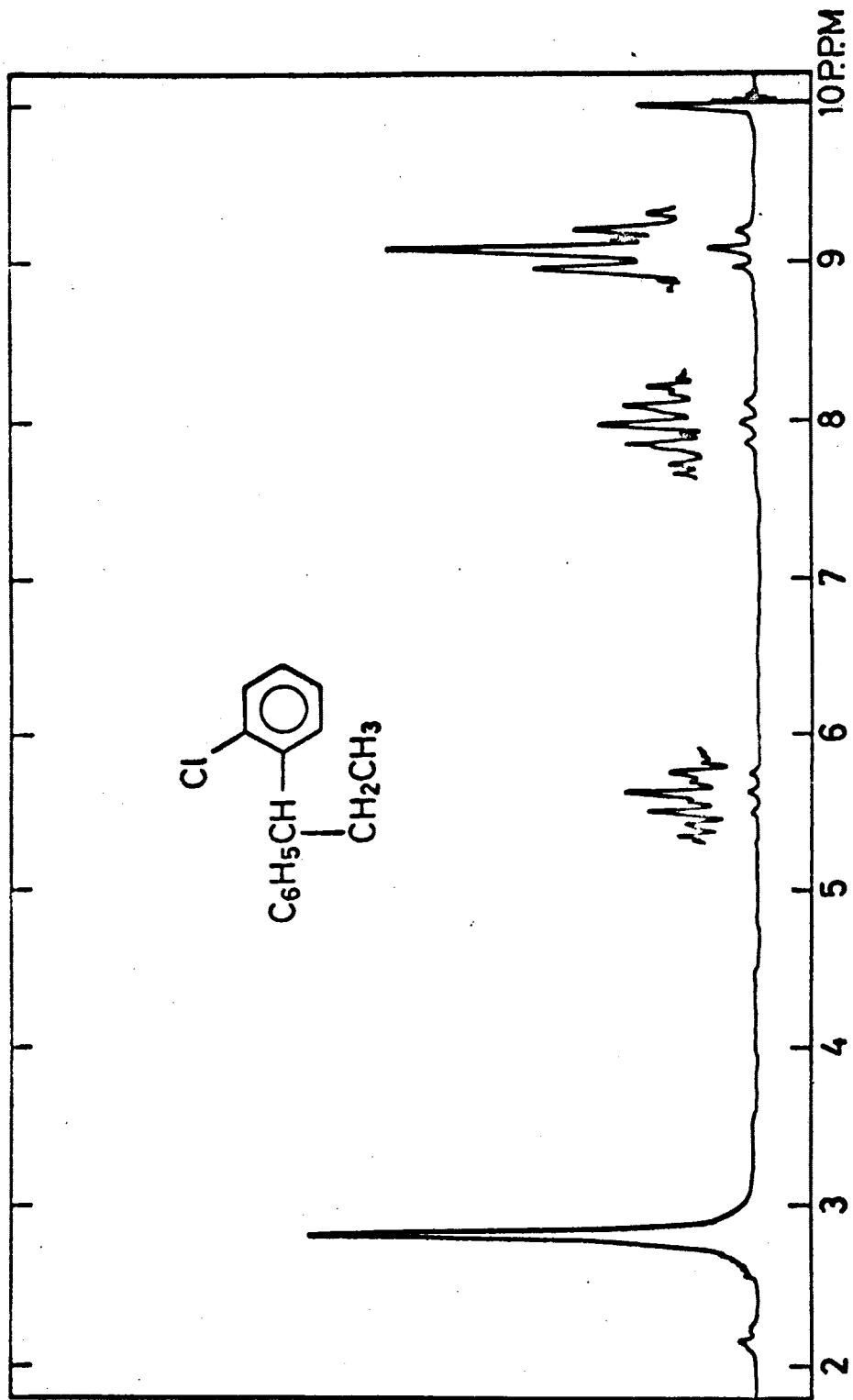
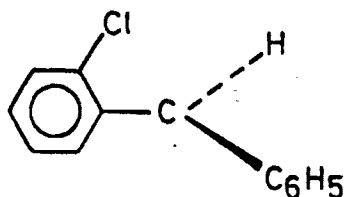


FIG. 42

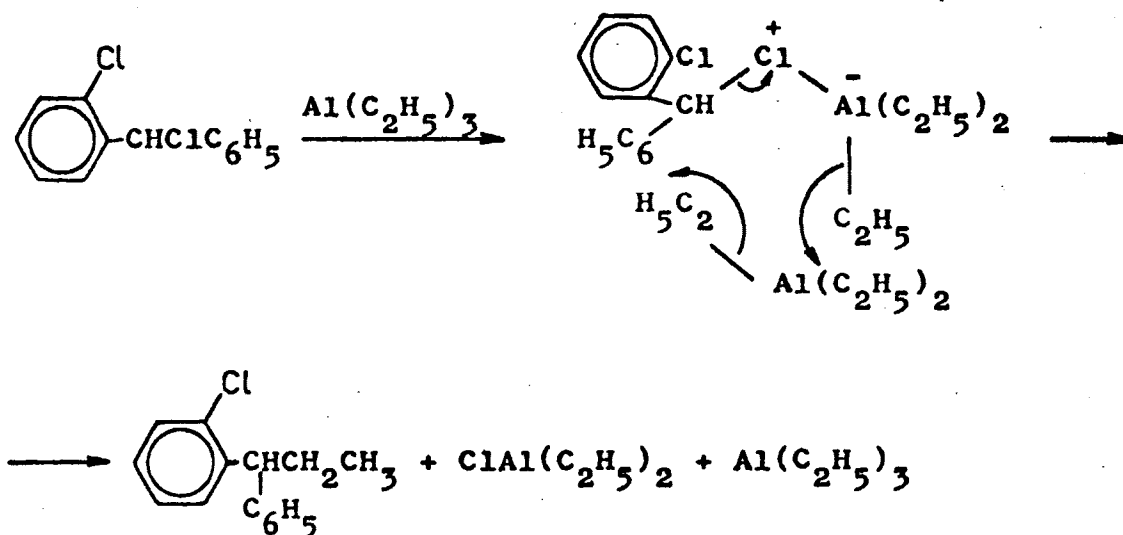
Espectro RMN de (+) 1(o-clorofenil) 1 fenil propano.

ciones de intensidades de todas las bandas coinciden con las requeridas por éstos compuestos.

La formación de 1-(o-clorofenil)-1-fenilpropano (LII) dextrógiro excluye todo mecanismo de alquilación a través del catión carbonio LIII - este intermedio habría conducido a un racemato y confirma que la salida del

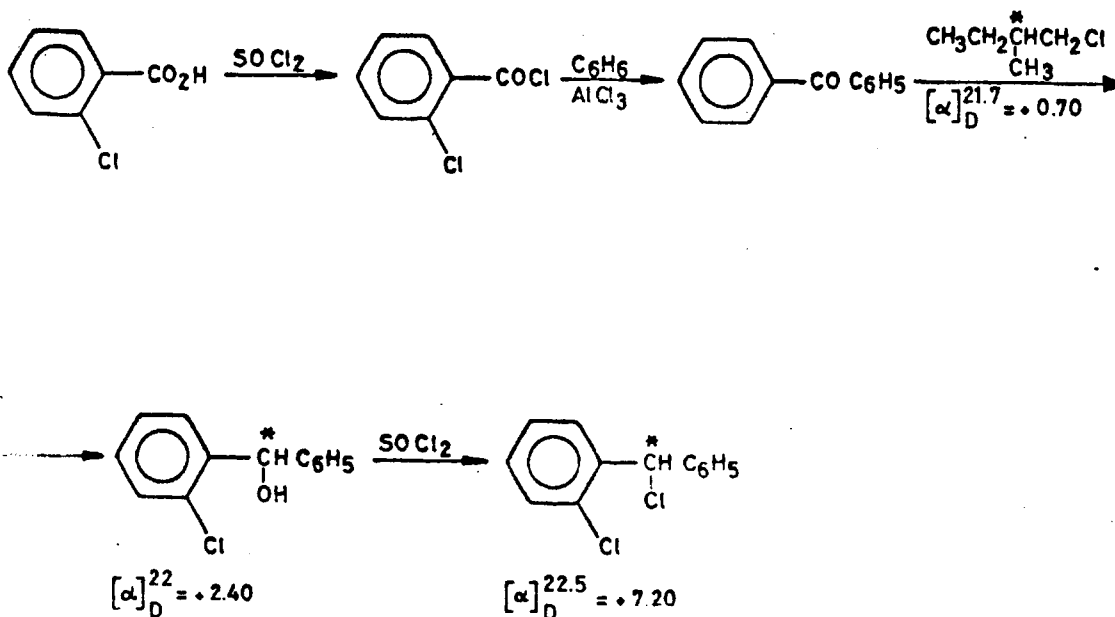


átomo de cloro del derivado halogenado de partida y la entrada del grupo etilo se producen de modo simultáneo, de acuerdo con el esquema propuesto.



La síntesis de XLIX se ha llevado a cabo de acuerdo con el siguiente esquema (44) que resume el plan

de trabajo desarrollado:



El necesario 1-cloro-2-metilbutano ópticamente activo fue preparado por reacción del correspondiente alcohol comercial, $\{\alpha\} = -5.90$, con el cloruro de tionilo.

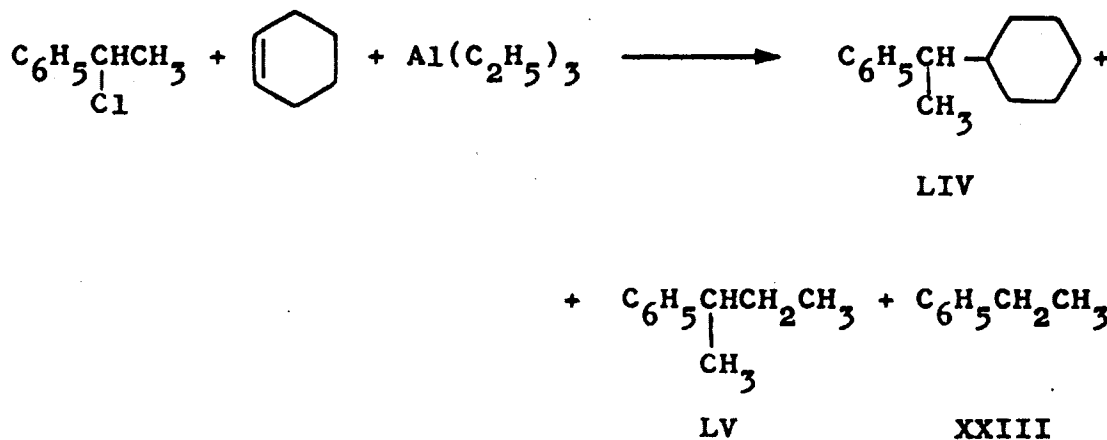
**III. ACCION DE LOS SISTEMAS HALOGENURO
ORGANICO/TRIETILALUMINIO SOBRE
COMPUESTOS OLEFINICOS.**

En la reacción de los halogenuros orgánicos con el sistema trietilaluminio/compuesto aromático, éste último actúa como reactivo nucleófilo y capta los cationes carbonio resultantes de la acción del compuesto organometálico sobre el derivado halogenado.

En este mismo orden de ideas ofrecía especial interés la sustitución del areno por una olefina - compuesto con un centro de densidad electrónica asimismo elevada - por cuanto, el posible comportamiento de ésta como aceptora de cationes carbonio, abriría una interesante vía de síntesis de hidrocarburos. No se nos ocultaba que dicho método preparativo podía estar afectado de una reacción secundaria especialmente perturbadora: la polimerización del alqueno inicial por un mecanismo catiónico que iniciarían asimismo los iones carbonio procedentes del compuesto halogenado. Dicho proceso competitivo ha sido puesto de manifiesto en todos los casos considerados y, en la mayor parte de ellos, es el predominante.

Como uno de los ejemplos estudiados en los que no se forma de modo exclusivo material polimérico, el 1-cloro-1-feniletano (XXI) reacciona con trietilaluminio en el seno de ciclohexeno y origina una mezcla de 1-ciclohe

xil-1-feniletano (LIV), 2-fenilbutano (LV) y etilbenceno (XXIII), separables por fraccionamiento a presión reducida y/o cromatografía en columna de gel de sílice o gas-líquido de las fracciones obtenidas en aquel.



Con independencia de LIV, LV y XXIII, y de acuerdo con las ideas generales antes expuestas, se obtiene una cantidad importante de material polimérico que queda como residuo en la destilación primera de la masa de reacción.

Las sustancias anteriores se han caracterizado por sus constantes físicas, coincidentes con las bibliográficas, y por los datos que suministran sus espectros RMN. En efecto, el correspondiente a LIV (fig. 43) muestra una señal a $\tau = 2.85$ ppm correspondiente a los hidrógenos aromáticos, un cuartete con centro en $\tau = 7.65$ ppm debido al hidrógeno metínico, un doblete a $\tau = 8.82$ ppm relativo a los protones del grupo metilo y, por último,

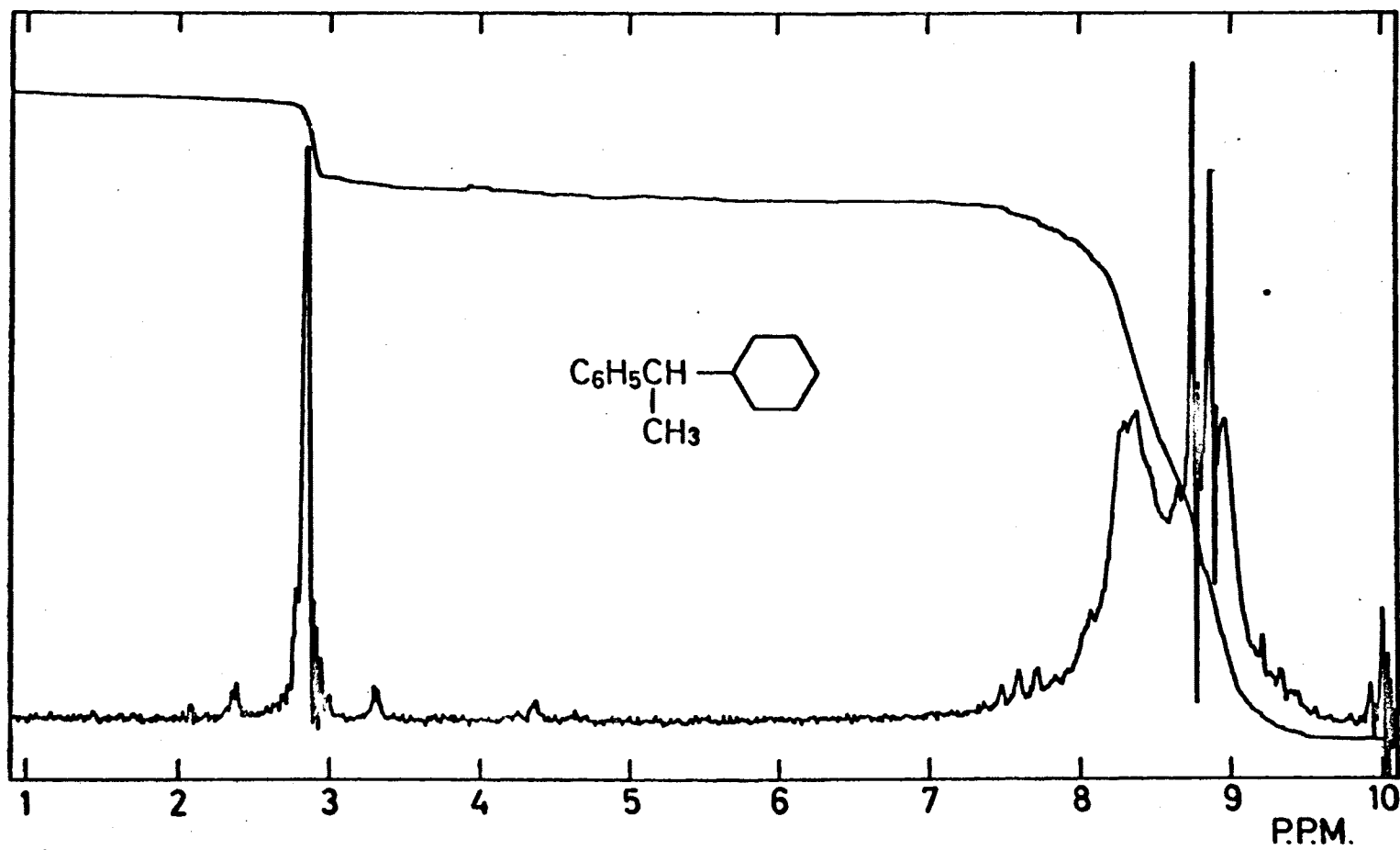


Fig. 43

Espectro RMN de 1 ciclohexil 1 fenil etano.

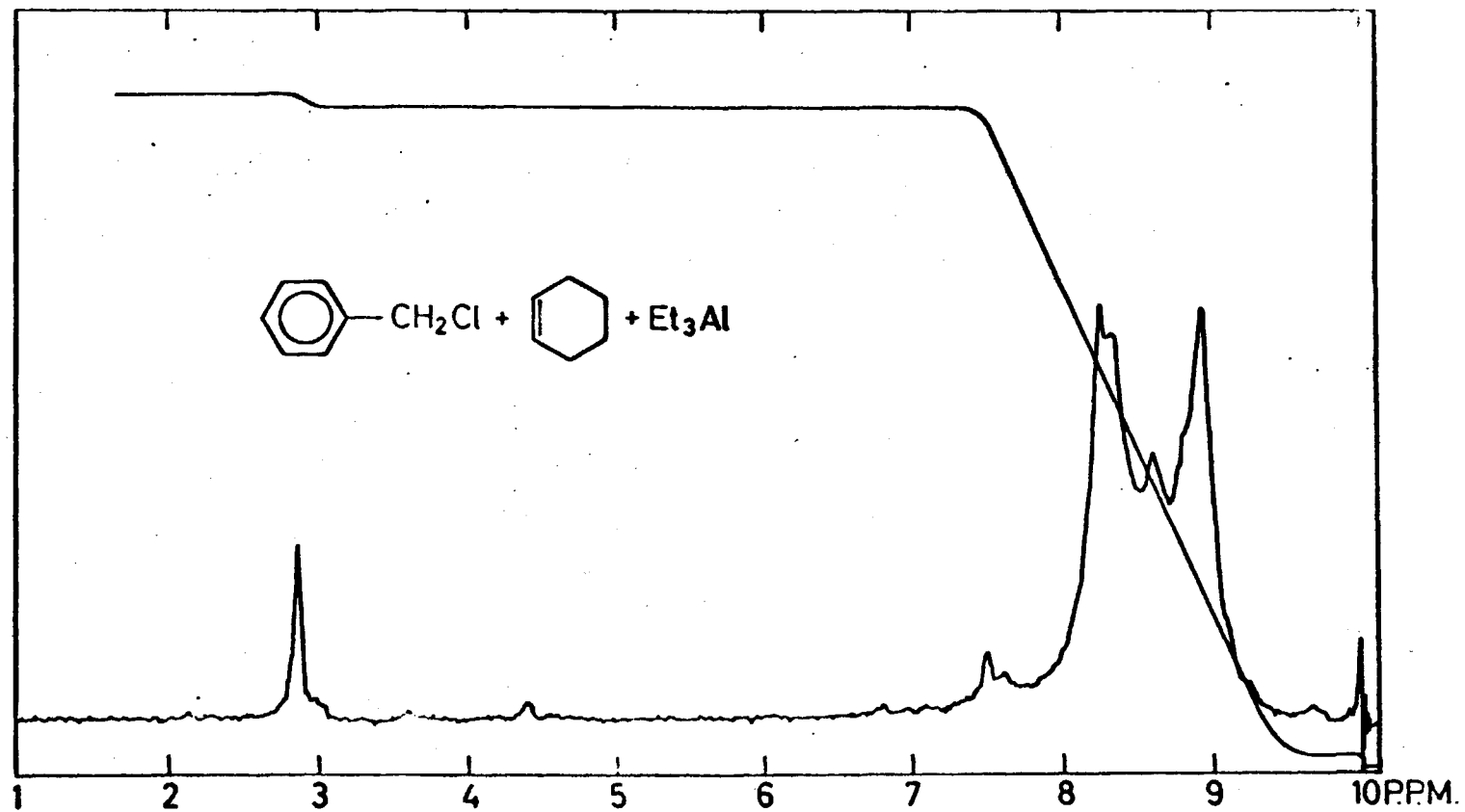


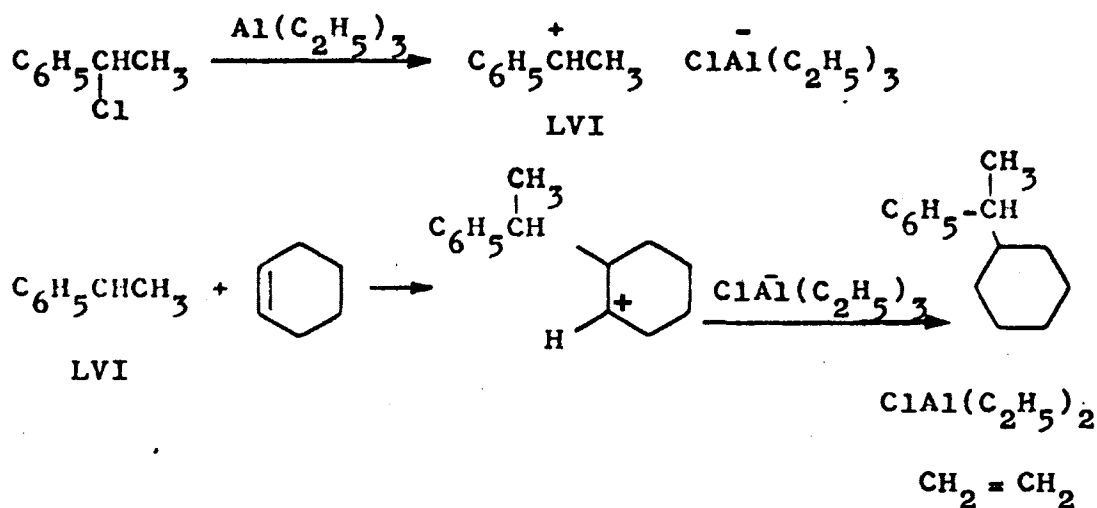
Fig. 44

Espectro RMN de la masa de reacción de
cloruro de bencilo/trietilaluminio/ciclohexeno.

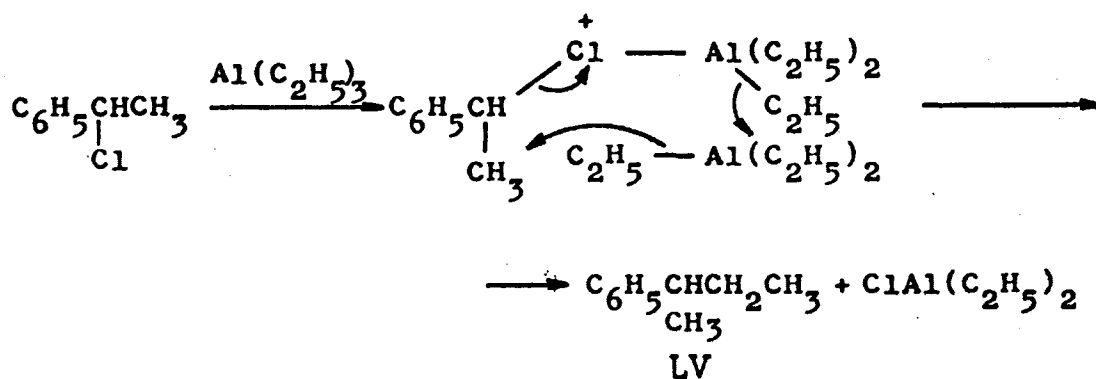
una banda ancha a $\tau = 8.5$ ppm característica del sistema de protones ciclohexánicos. Por otra parte, los espectros de LV y XXIII (fig.22) coinciden exactamente con los registrados en los mismos compuestos obtenidos por distinta vía.

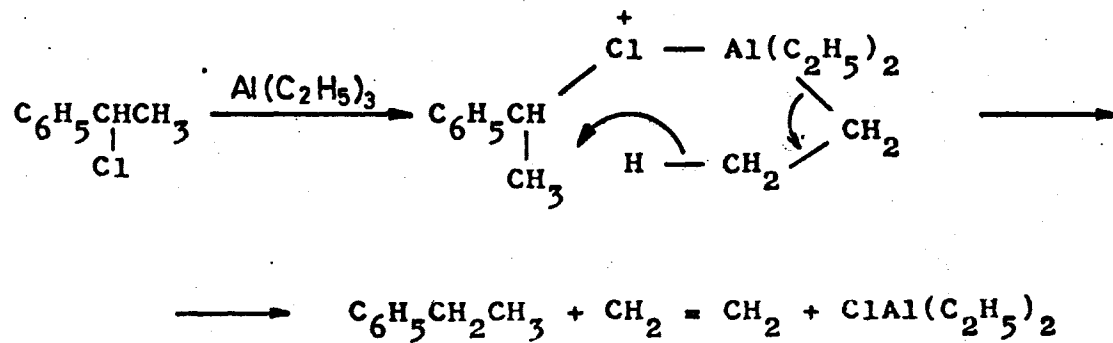
Con independencia del ejemplo anterior, se ha investigado la acción de los sistemas trietilaluminio/ciclohexeno y triisobutilaluminio/ciclohexeno, sobre los siguientes compuestos halogenados: bromuro de etilo, bromuro de n-amilo, bromuro de isoamilo, 1,2-dicloro-2-metilpropano, bromuro de alilo, cloruro de bencilo y cloruro de -feniletilo. El único producto resultante en todos los casos es un polímero de ciclohexeno de baja magnitud molecular, como se deduce de sus amplios intervalos de ebullición, de su comportamiento gas-cromatográfico y de sus espectros RMN. Como ejemplo de esta última evidencia, en la figura 44 se registra el espectrograma correspondiente al producto de reacción entre el cloruro de bencilo y el sistema trietilaluminio/ciclohexeno. Se observa un singlete a $\tau = 2.87$ ppm. -comparativamente muy poco intenso- y unas bandas anchas, apenas resueltas, en el intervalo $8.25 < \tau < 8.95$ ppm.: el primero ha de atribuirse a la presencia de grupos fenilo en muy escasa proporción - la relación protones alifáticos/aromáticos es de 50:1 - y el multiplete a los grupos metileno de la unidad policiclohexánica.

Los resultados expuestos son interpretables de modo satisfactorio considerando que a la formación del ca tión carbonio (LVI) por reacción del halogenuro de partida con trietilaluminio, puede seguir su ataque al doble enlace olefinico y, posteriormente, la transferencia de un ión hidruro por el anión complejo, con formación de LIV:



La formación de 2-fenilbutano (LV) y de etilbenceno (XXIII) tendría lugar de acuerdo con sendos procesos de alquilación y de reducción, respectivamente, análogos a los considerados en capítulos anteriores.

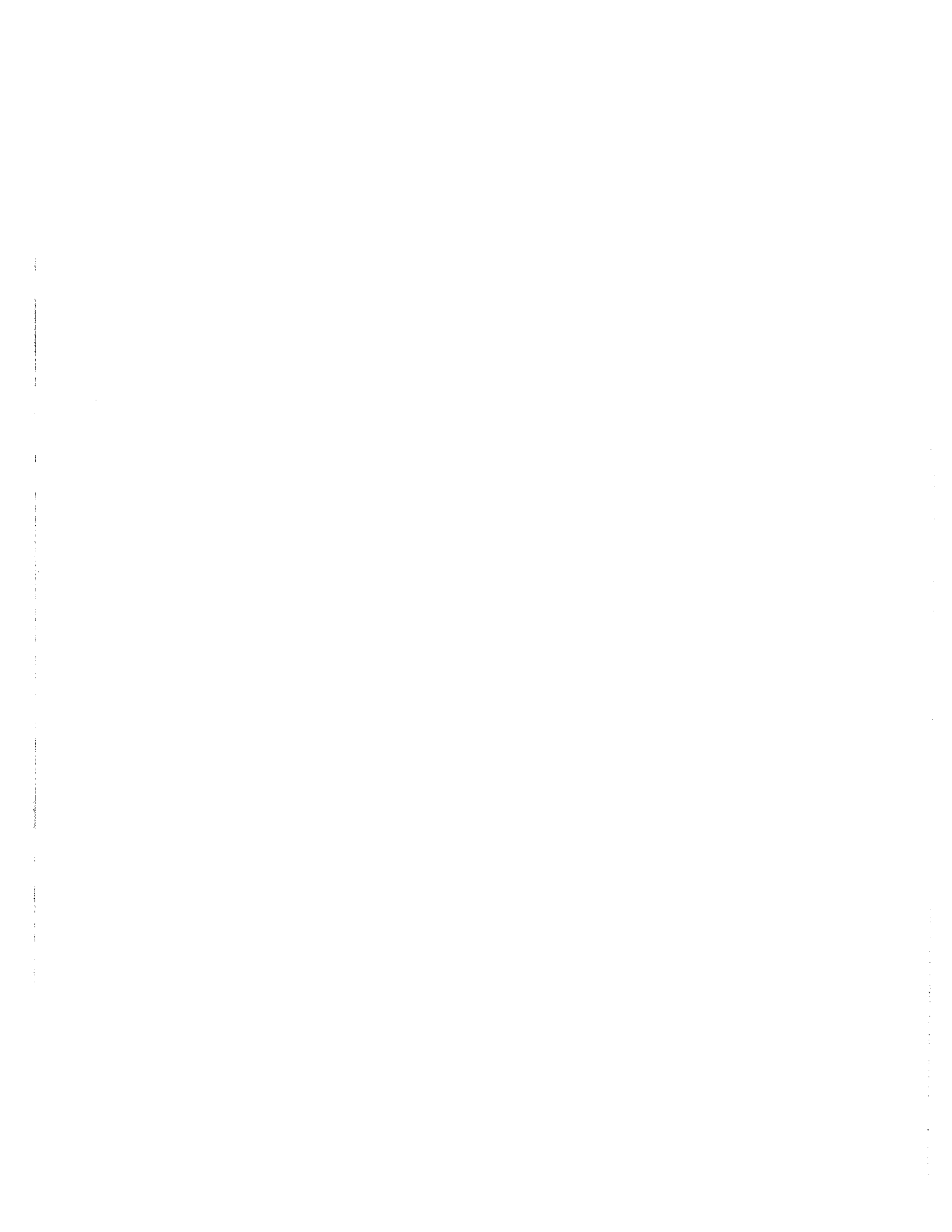




XXIII

Por último, los procesos de polimerización observados se iniciarían con producción de un ión carbonio del tipo LVII y adiciones sucesivas de moléculas de alqueno según un mecanismo catiónico:

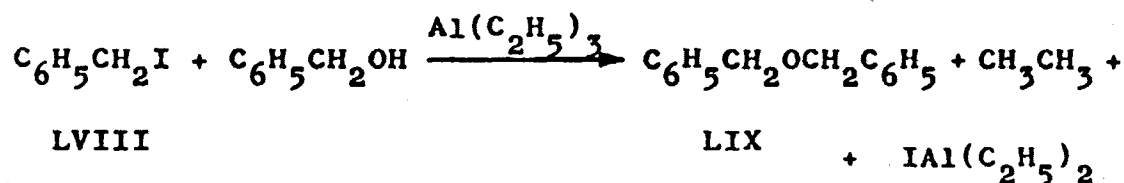
IV. ACCION DEL TRIETILALUMINIO SOBRE
OTROS SISTEMAS ORGANICOS.



El comportamiento de los sistemas derivado halogenado/trietilaluminio frente a moléculas nucleófilas -compuestos aromáticos y alquenos-, discutidas en los capítulos precedentes, permite considerarlos como agentes potenciales de alquilación de compuestos orgánicos que poseen centros de densidad electrónica elevada.

A título de investigaciones exploratorias en esta área de la síntesis orgánica, se ha estudiado el grado de aplicación de dicho sistema como reactivo alquilante de alcoholes y, por otra parte, se ha verificado asimismo su falta de actividad en el mismo sentido frente a enlaces múltiples esencialmente electrófilos como los presentes en los compuestos carbonílicos.

En el primero de los sentidos apuntados, el ioduro de bencilo (LVIII) reacciona con el par trietilaluminio-alcohol bencílico, en solución bencénica, con producción de éter dibencílico (LIX) como único producto no volátil.



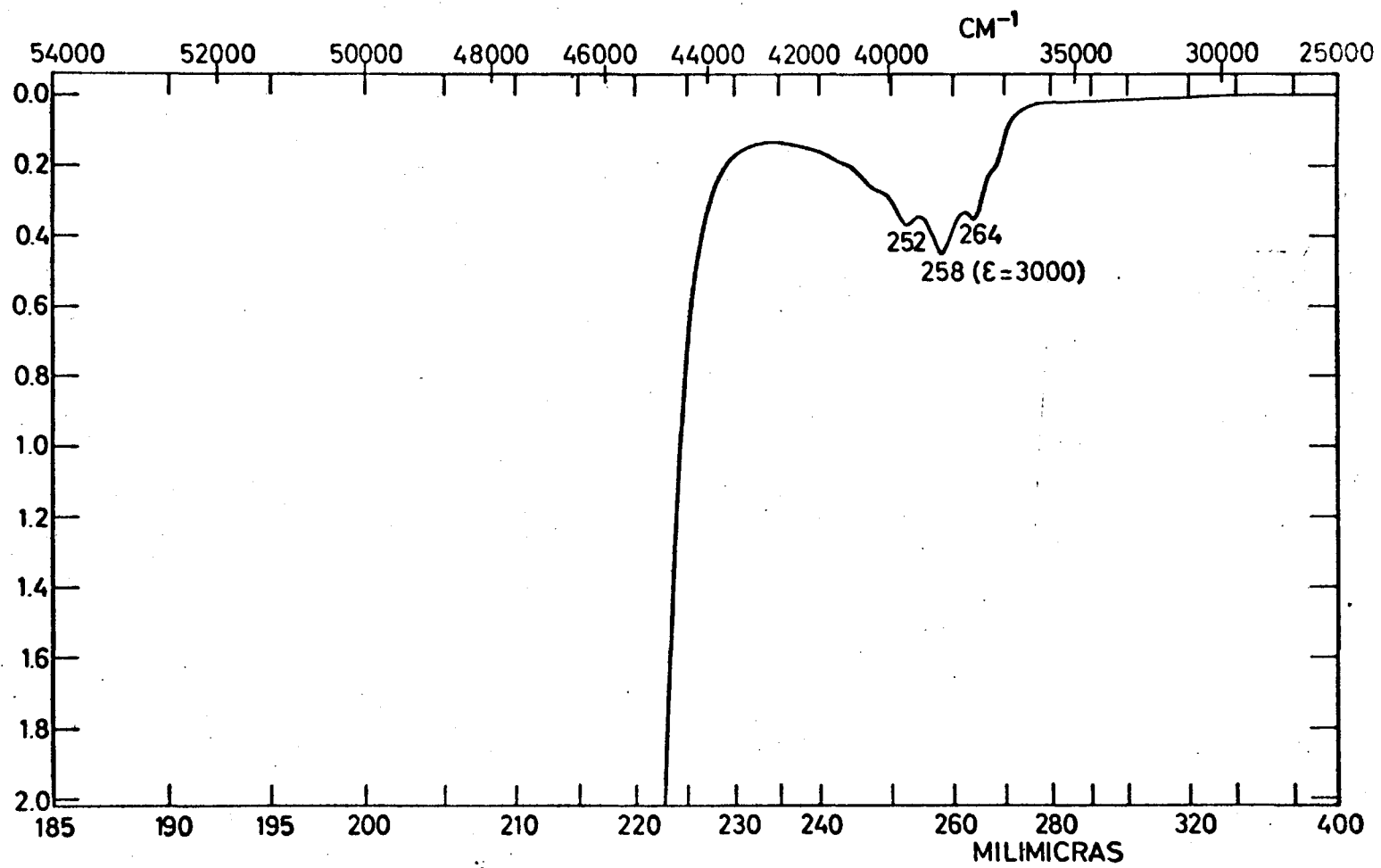


Fig. 45

Espectro UV del éter dibencílico.

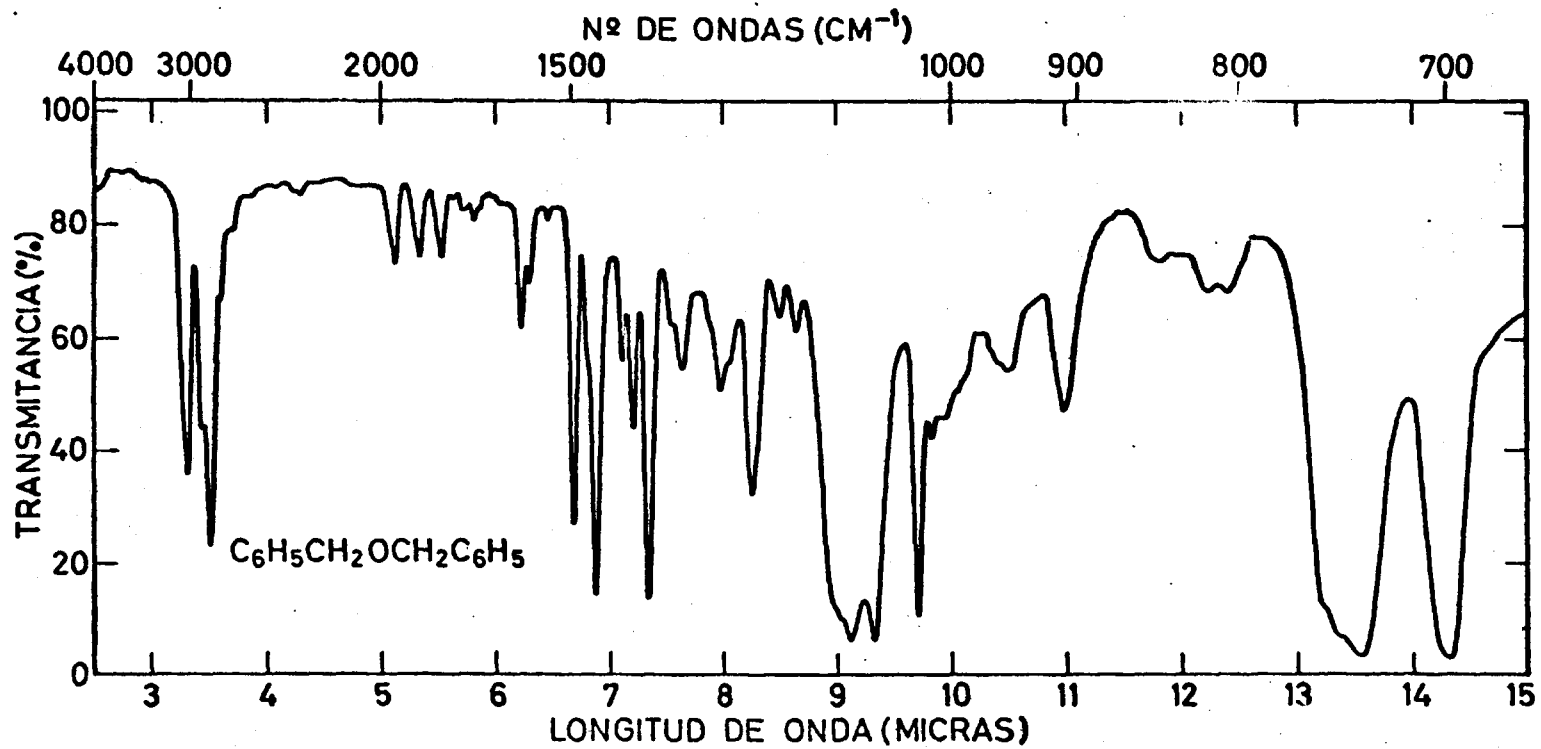


Fig. 46

Espectros IR del éter dibencílico.

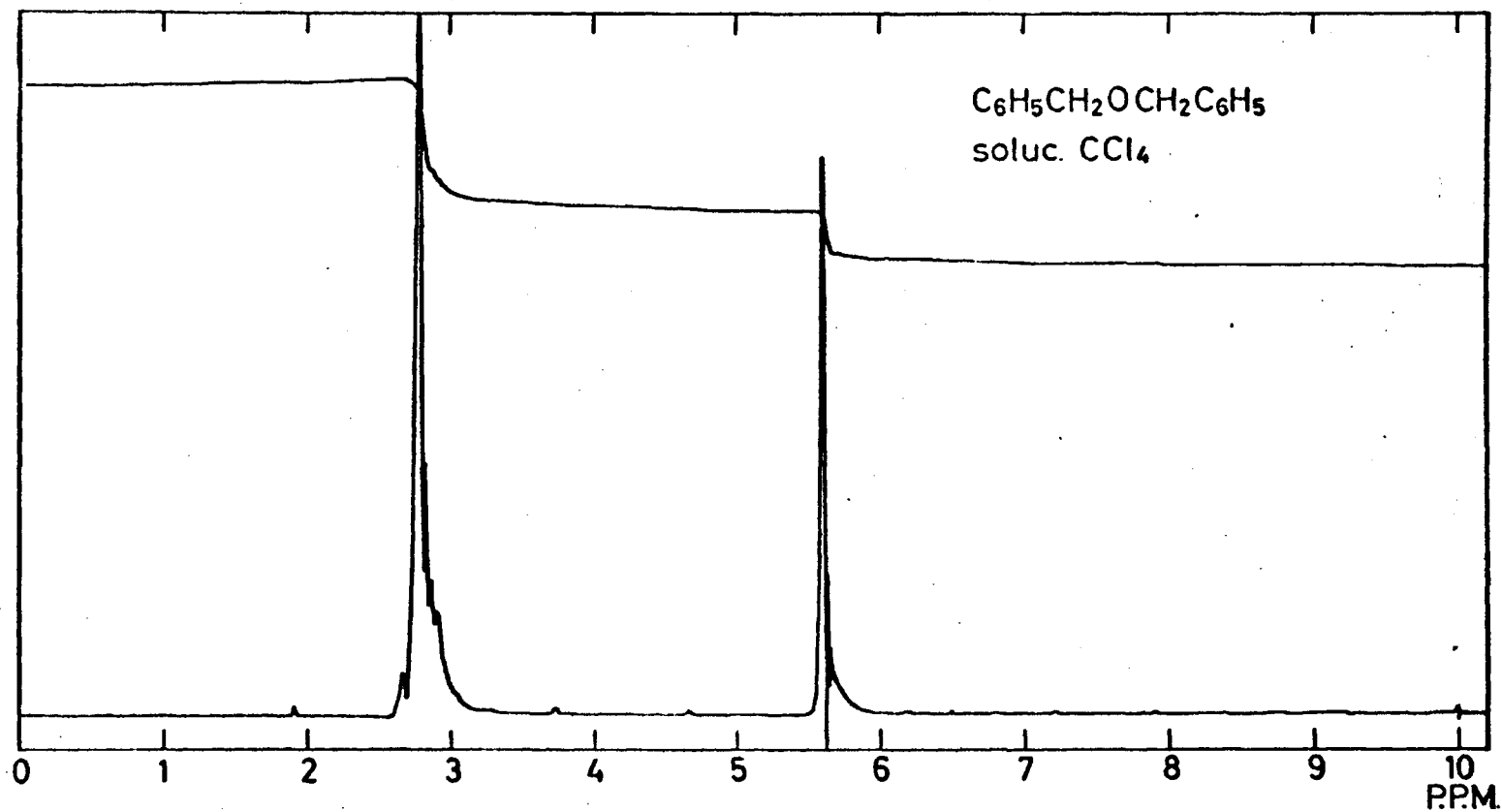
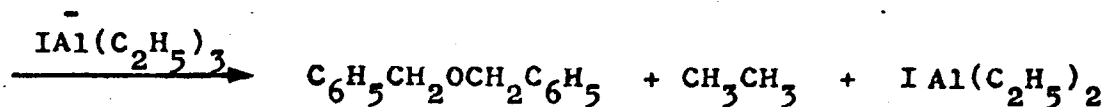


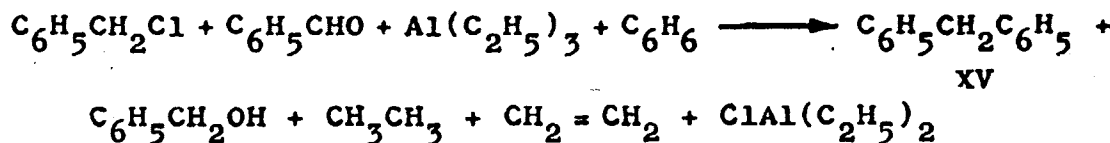
Fig. 47

Espectro RMN del éter dibencílico.

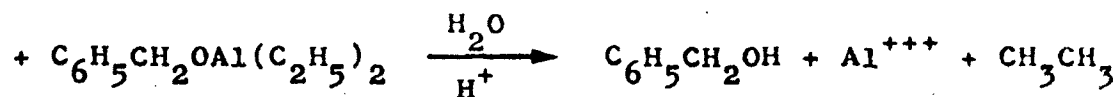


La eliminación de un protón por parte del catión oxonio intermediario - la base que actuaría en este caso es el anión complejo $\text{XAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^-$ - conduce al éter respectivo.

El mecanismo asignado al proceso anterior implica que el par halogenuro orgánico/trialquilaluminio actúa como generador de cationes carbonio que atacan ulteriormente centros de densidad electrónica elevada. La certeza de este supuesto implicaría que dicho sistema no actuaría en el sentido indicado sobre enlaces múltiples predominantemente electrófilos, como el existente en los oxo compuestos. Con el objetivo de verificar dicha hipótesis, se ha estudiado el comportamiento del sistema cloruro de bencilo/trietilaluminio, en benceno como disolvente: como productos de reacción no volátiles se aislan únicamente difenilmetano (XV) y alcohol bencílico (LX) - separables con facilidad por destilación fraccionada -, produciéndose, además, etano y etileno.



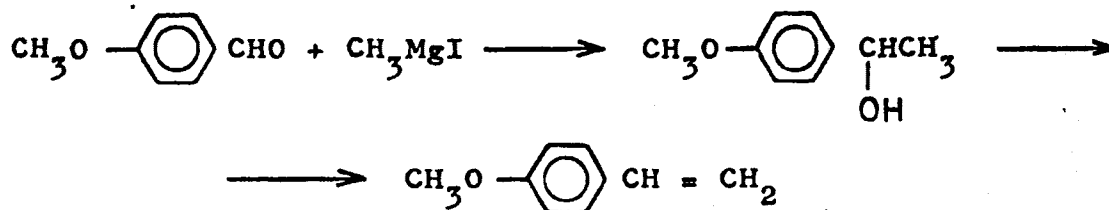
LX



La capacidad del sistema derivado halogenado/
 /trialquilaluminio como reactivo de alquilación de com-
 puestos orgánicos con centros de densidad electrónica ele-
 vada -carbonados o no carbonados- puede constituir un
 método de trabajo de grandes posibilidades en química or-
 gánica de síntesis.

Por último, se ha investigado la acción del sis-
 tema trietilaluminio/benceno sobre p-metoxiestireno, con
 objeto de determinar la posible actividad de dicho par so-
 bre un enlace etilénico fenil-conjugado. En las experien-
 cias realizadas no se obtiene ningún compuesto definido o
 sino únicamente un material de naturaleza polimérica.

La síntesis de la olefina inicial ha sido rea-
 lizada de acuerdo con el siguiente esquema :



V. ACILACION ANOMALA DE BROMOBENCENO
POR EL METODO DE FRIEDEL-CRAFTS.

En relación con el estudio de la síntesis de alcoholes asimétricamente sustituidos, necesarios en nuestras investigaciones acerca del mecanismo de acción del trietilaluminio sobre derivados halogenados, se ha estudiado la síntesis de diarilcetonas por reacción de cloruros de ácidos aromáticos con bromobenceno en presencia de aluminio anhidro.

Ya en 1948, Sulzbacher y Bergmann (46) observan anomalías en la acilación de bromobenceno con distintos cloruros de ácido. Así, en la síntesis de la p-bromofenilheptilcetona y de p-bromofenil-(2-etil) hexilcetona a partir de los cloruros acilo correspondientes observan la formación de fenilheptilcetona y de fenil (2-etil) hexilcetona, respectivamente, junto a los compuestos esperados. Más tarde Bardone (47), da cuenta de sus investigaciones sobre acilación de bromobenceno con cloruro de 3,5-dinitrobenzoilo, en nitrobenceno, que permiten identificar 3,5-dinitrobenzofenona además de la esperada 4-bromo-3,5-dinitrobenzofenona; si la reacción se realiza en el seno de sulfuro de carbono, se obtiene 4'-bromo-3,5-dinitrofenona como único producto.

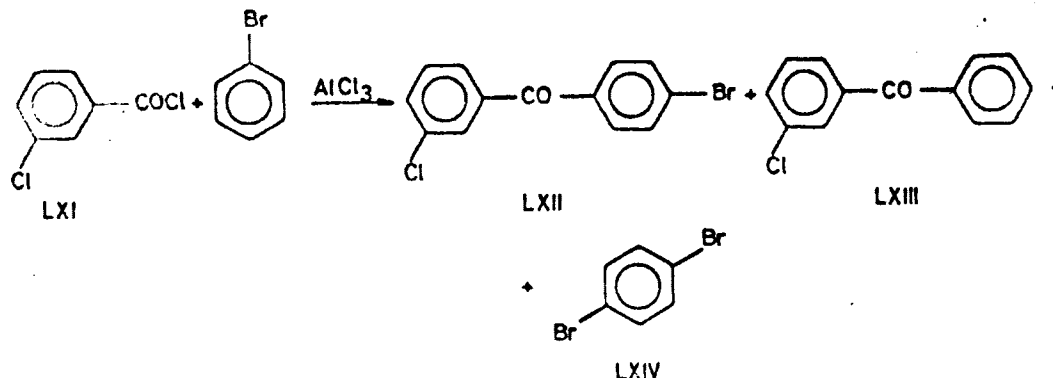
Pese a la evidente deshalogenación que tiene lu

gar en los casos citados, no se ha conseguido aislar pro
ducto alguno con un grado de bromación superior a los com
puestos de partida o a las cetonas monohalogenadas. Con
objeto de aportar nuevos datos sobre el conocimiento de
la reacción entre bromobenceno y cloruros de acilo aromá
ticos, se ha investigado la acción de distintos compues
tos de este tipo (cloruro de los ácidos m-clorobenzoico,
p-clorobenzoico, o-toluico, m-toluico, y o-metoxibenzoi
co) sobre bromobenceno, en presencia de cloruro de alumi
nio anhidro.

El planteamiento de nuestras investigaciones
obedece a un doble propósito: (a) poner de manifiesto la
formación de alguna sustancia polibromada que justifique
la deshalogenación evidente de las cetonas que se aislan;
(b) comprobar la generalidad del proceso en los más varia
dos tipos de cloruros de arilo aromáticos.

En presencia de cloruro de aluminio anhidro y
operando en el seno de bromobenceno - sin disolvente adi
cional alguno -, el cloruro de m-clorobenzoilo (LXI) ori
gina una mezcla de 4'-bromo-3-clorobenzofenona (LXII), p.
f. 116°C, 3-clorobenzofenona (LXIII), p.f. 82°C y p-di
bromobenceno (LXIV), p.f. 89°C, separables por fraccio
namiento a presiones ordinaria y reducida (IV), seguido
por cromatografía en columna de gel de sílice y repeti -

das cristalizaciones de etanol de los sólidos obtenidos (LXII y LXIII).



La naturaleza de las sustancias resultantes de la reacción anterior, ha sido establecida inequívocamente por vía espectroscópica. En el espectro RMN de LXII (fig.48) se registran un multiplete centrado a $\tau = 2.08$ pmm mientras que su espectro IR (fig.49) muestra bandas a 1.640 cm^{-1} ($\nu \text{ CO}$), 1.580 cm^{-1} y 1.475 cm^{-1} ($\nu \text{ C-C aromática}$), a 835 cm^{-1} (m-disustitución) y a 800 y 700 cm^{-1} (m-disustitución). Por otra parte, el espectro RMN de LXIII (fig.50) consta de un multiplete centrado en $\tau = 2.43$ ppm

(protones aromáticos) y su espectro IR (fig.51) presenta a 1.650 cm^{-1} la vibración de tensión característica del grupo oxo. Por último, el espectro RMN de LXIV (fig.52) muestra una banda única a $\tau = 2.66$ ppm (singlete) y sus constantes físicas coinciden con las descritas (48) para el p-dibromobenceno.

De modo análogo, el cloruro de p-clorobenzoylo (LXV) da lugar a una mezcla de 4-bromo-4-clorobenzofeno-

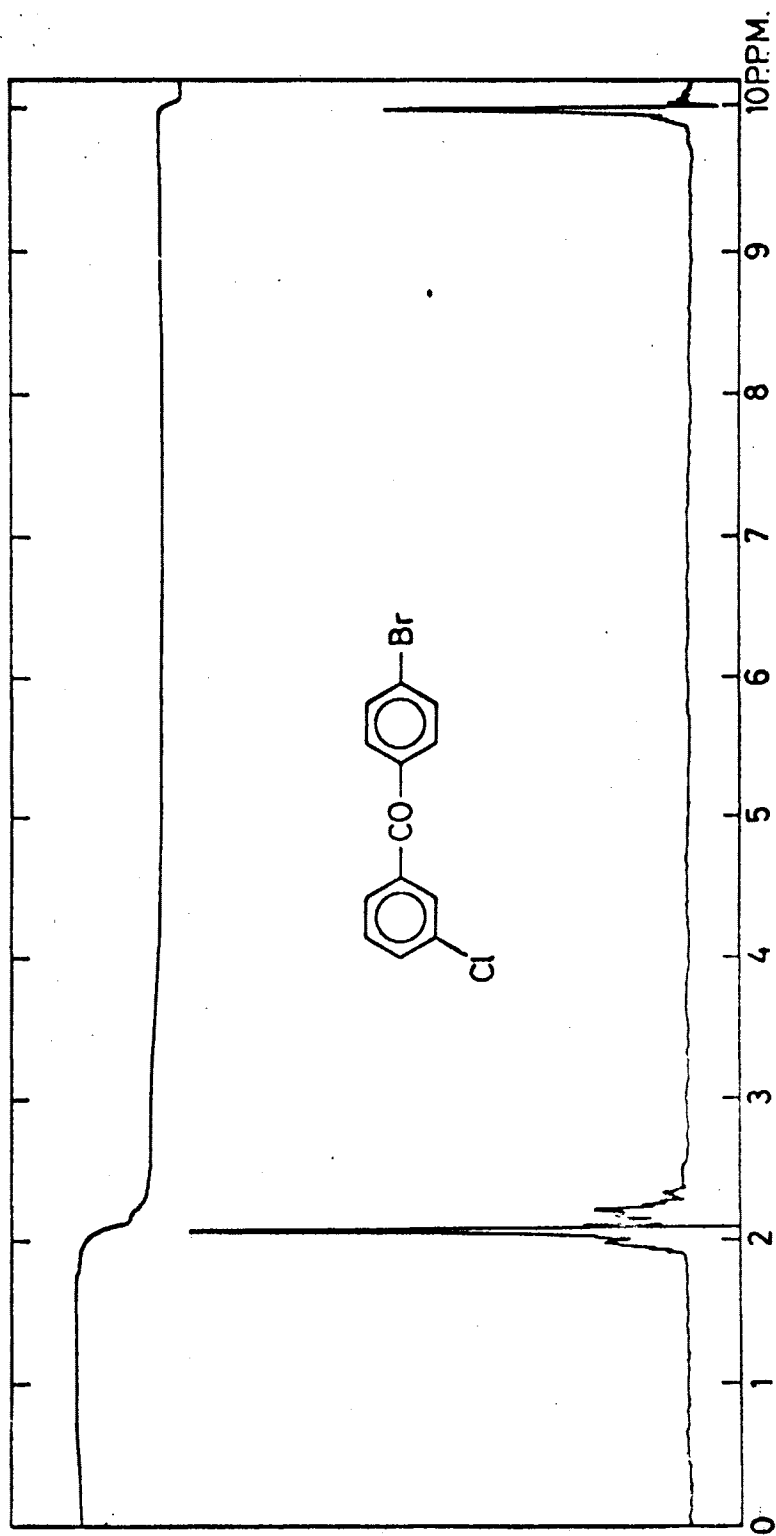


Fig. 48

Espectro RMN de 4'bromo 3 clorobenzofenona.

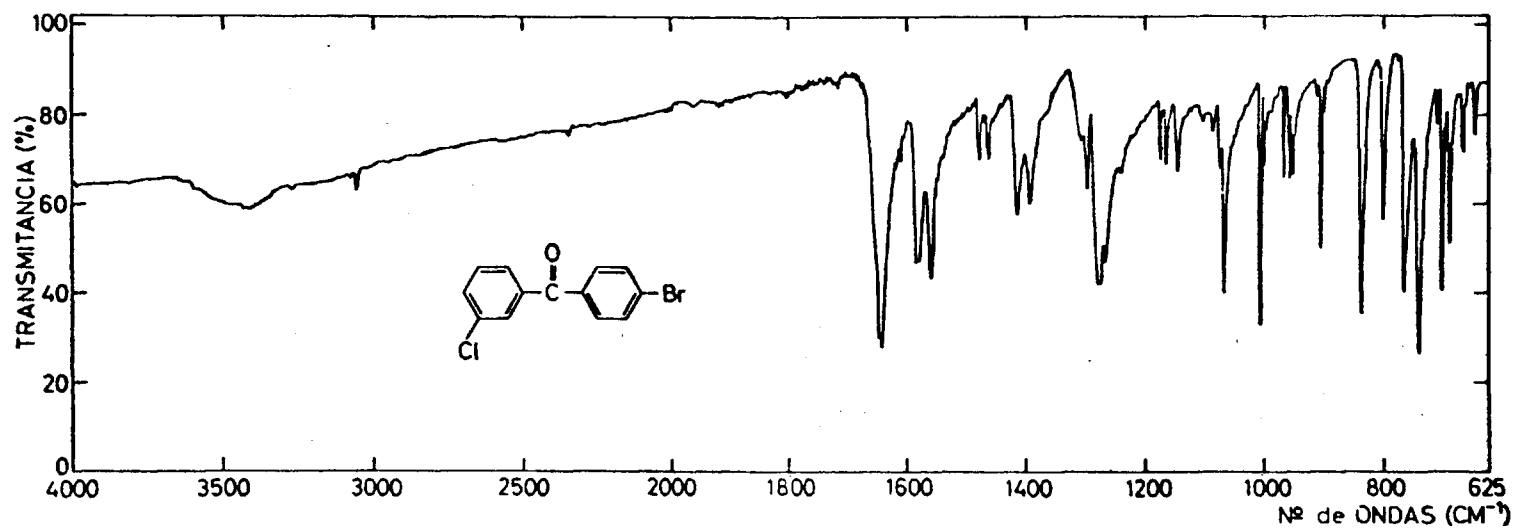


Fig. 49

Espectro I.R. de 4'bromo 3 clorobenzofenona.

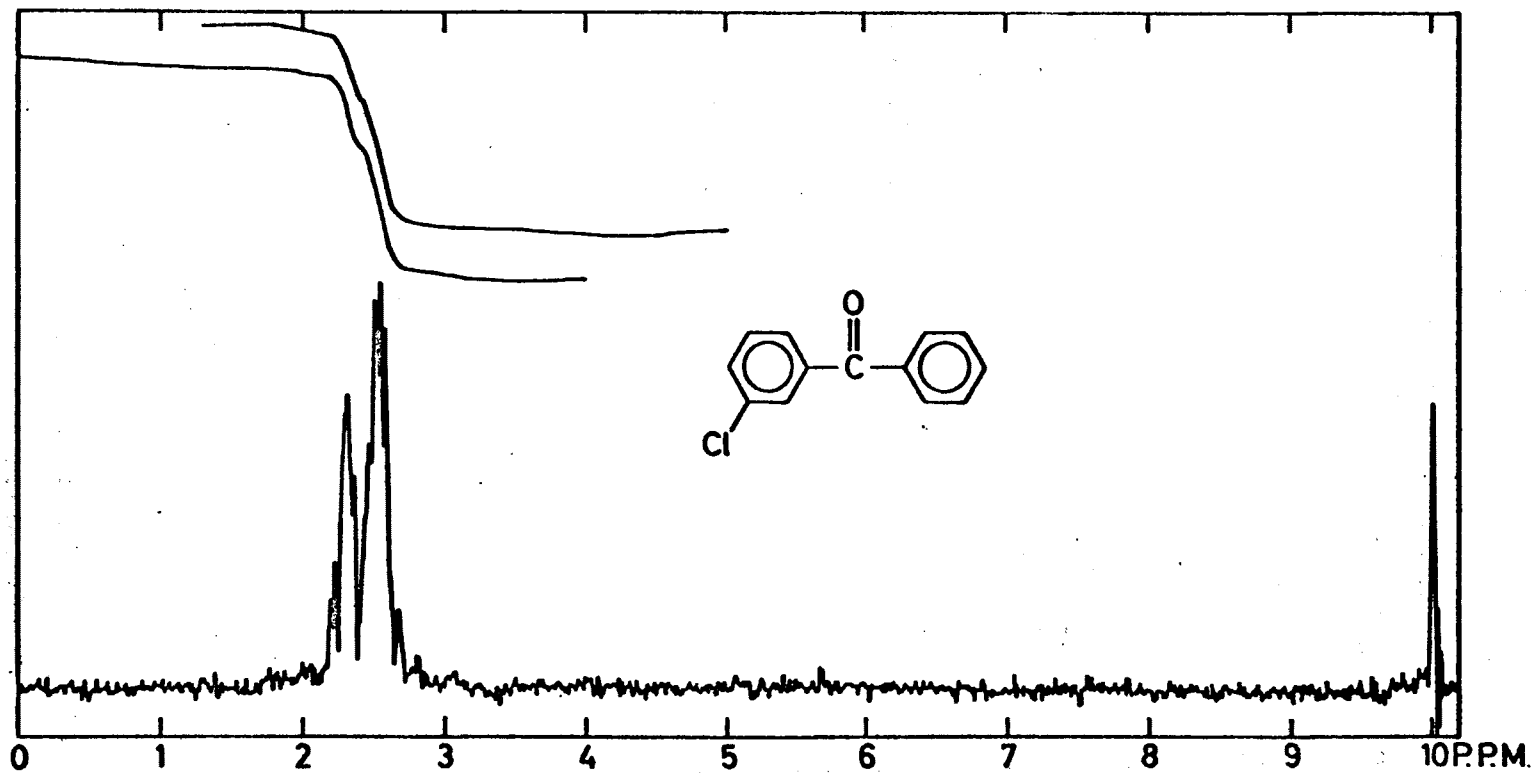


Fig. 50

Espectro RMN de 3 clorobenzofenona.

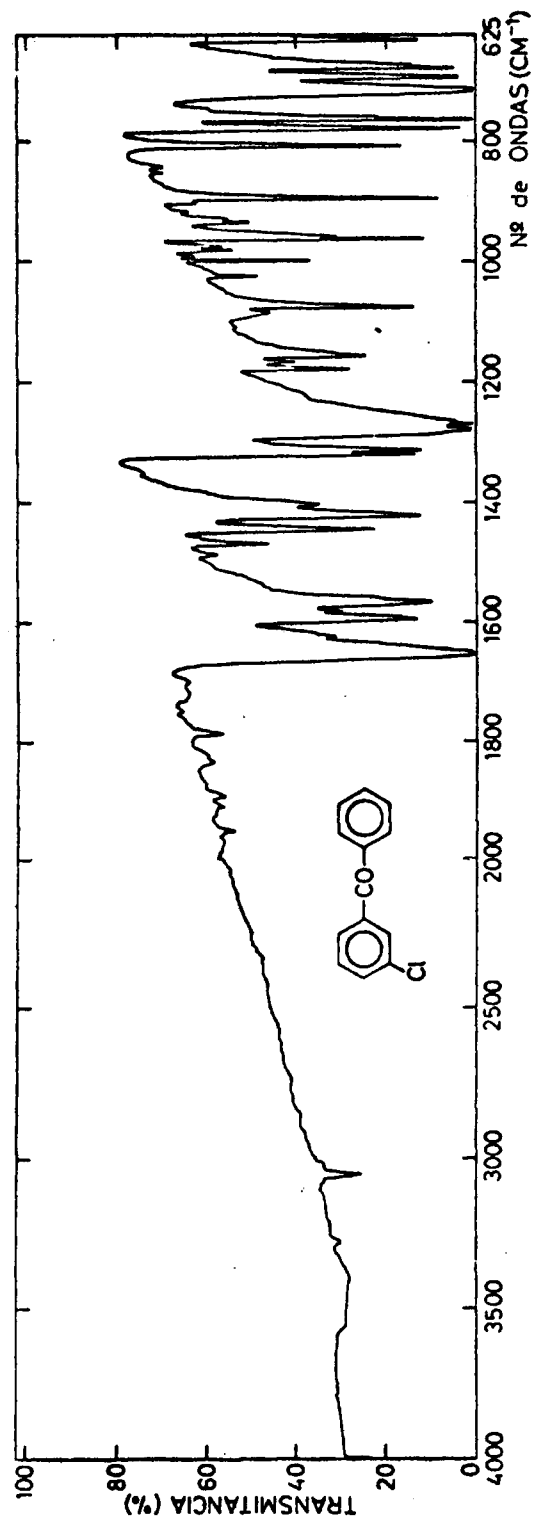


Fig. 51

Espectro IR de 3 clorobenzofenona .

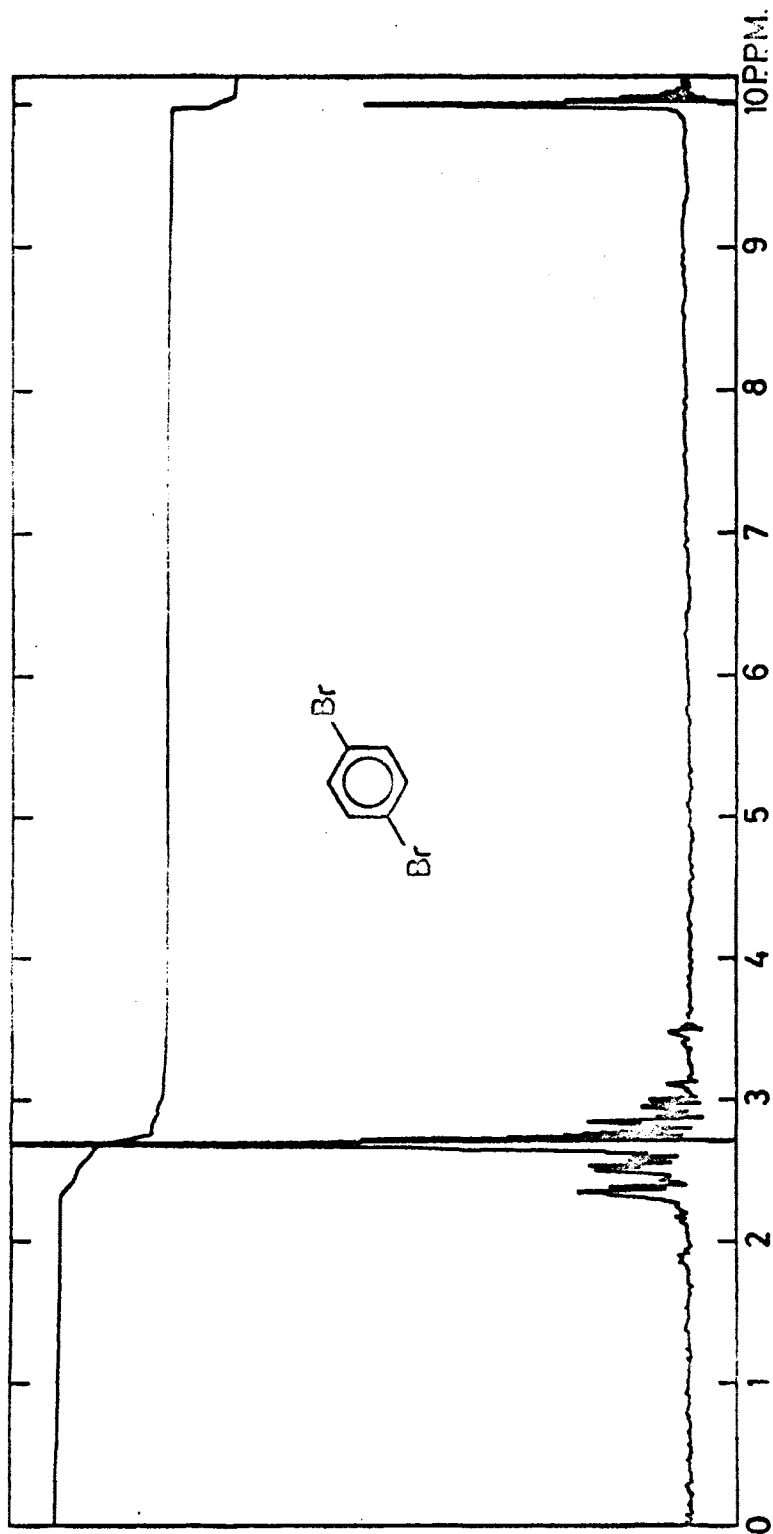


Fig. 52

Espectro RMN de p-dibromobenceno.

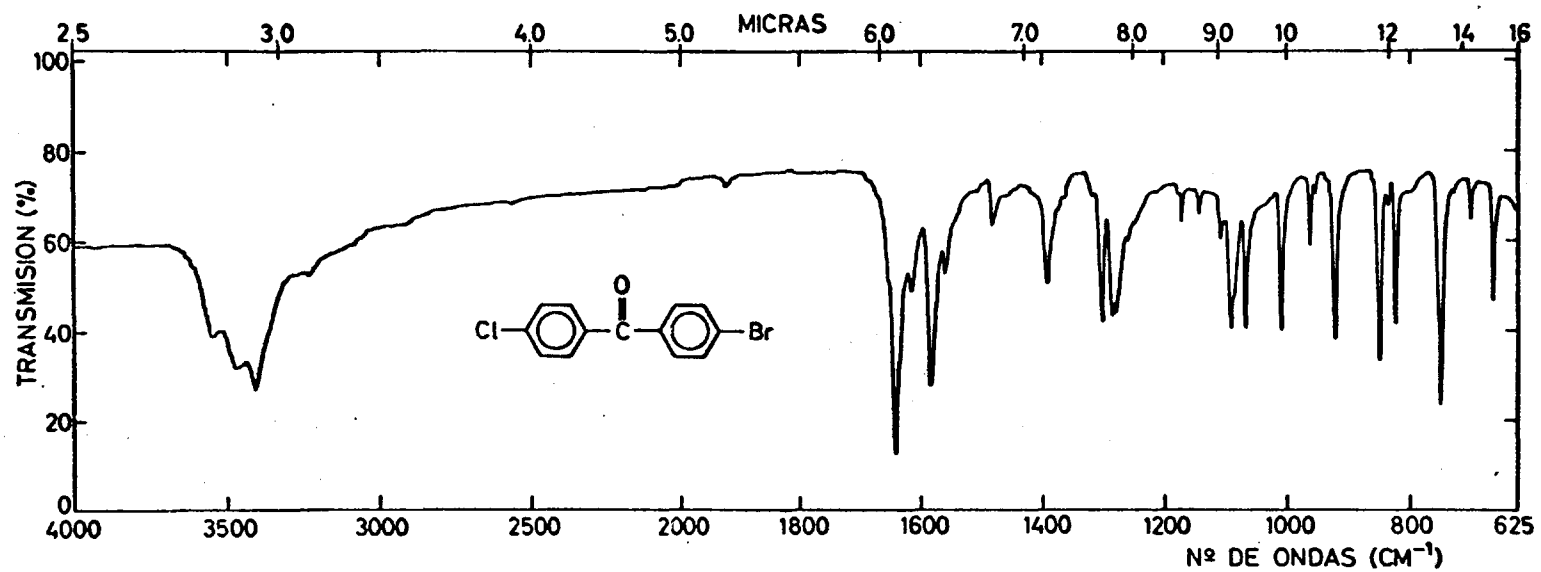


Fig. 53

Espectro IR de 4-bromo 4 clorobenzofenona.

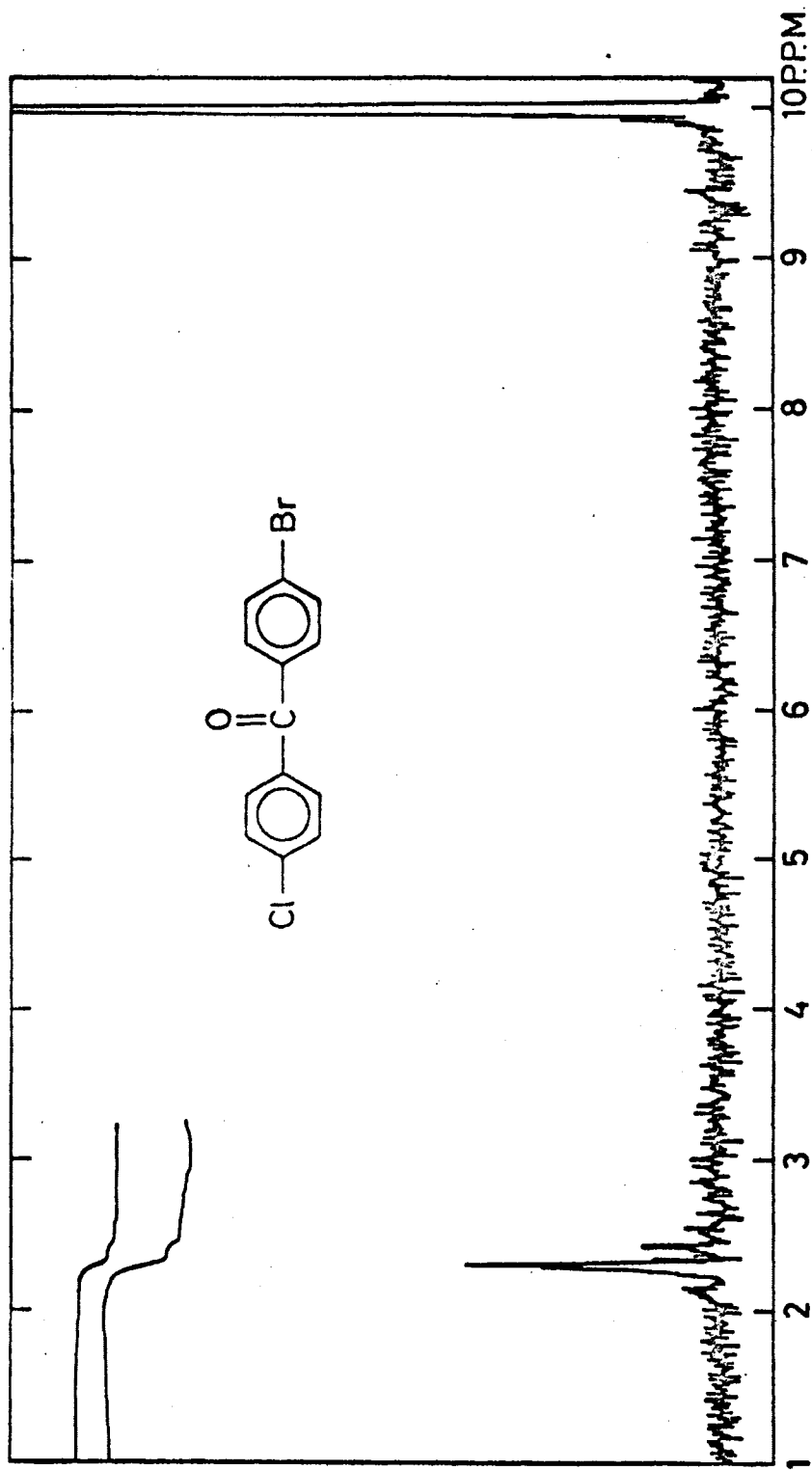


Fig. 54

Espectro RMN de 4'bromo 4 clorobenzofenona.

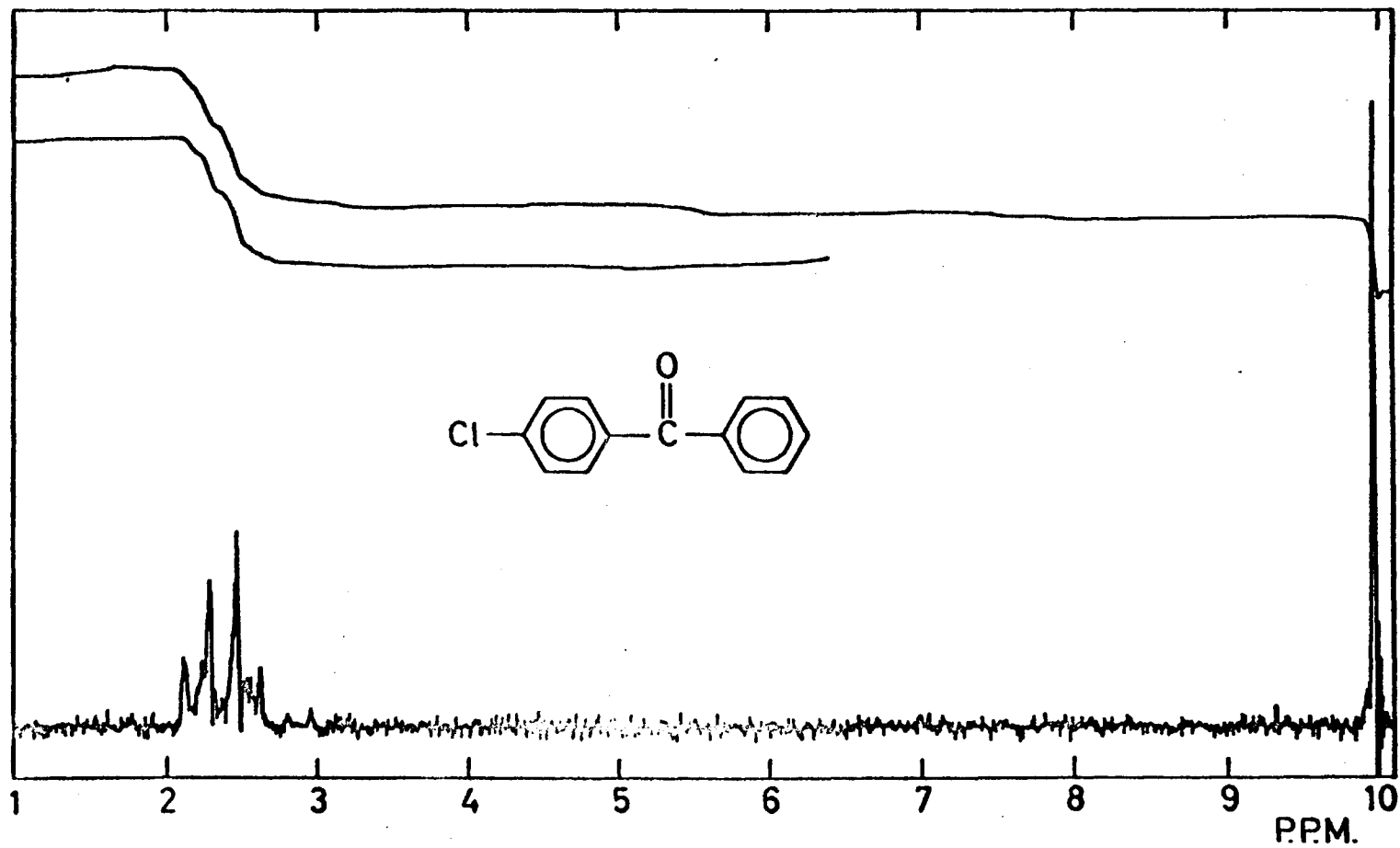


Fig. 55

Espectro RMN de 4 clorobenzofenona.

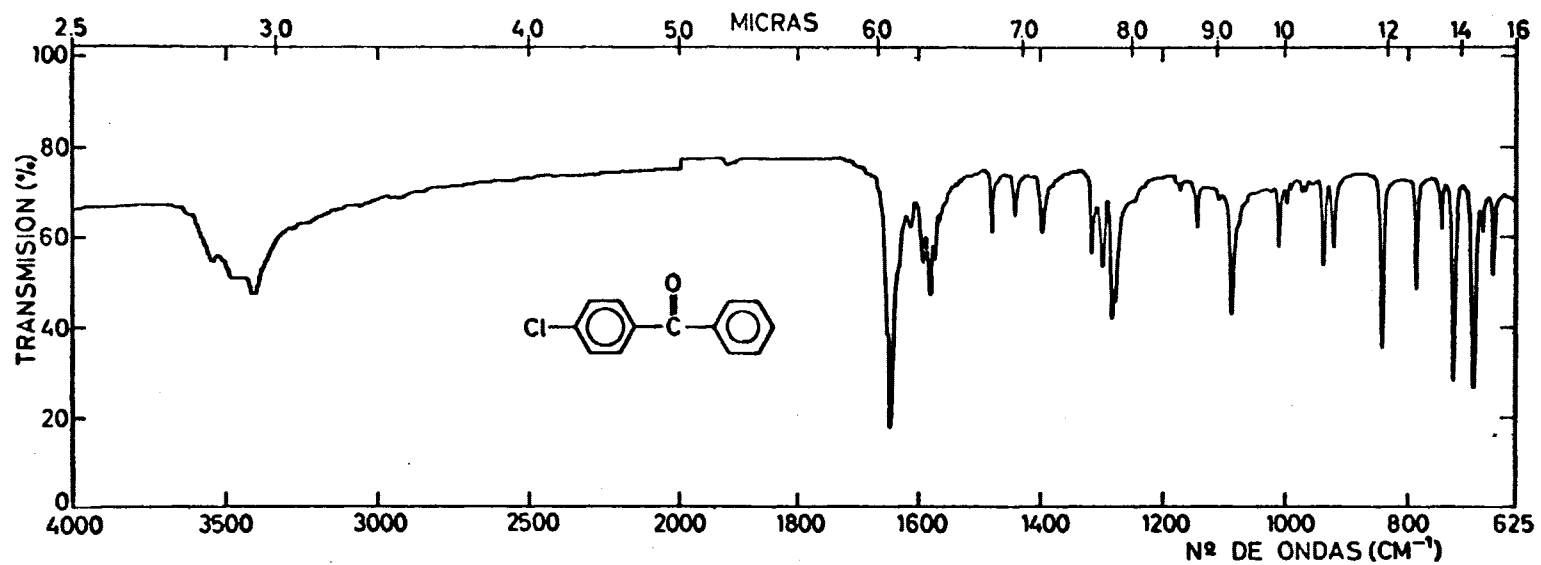


Fig. 56

Espectro IR de 4 clorobenzofenona.

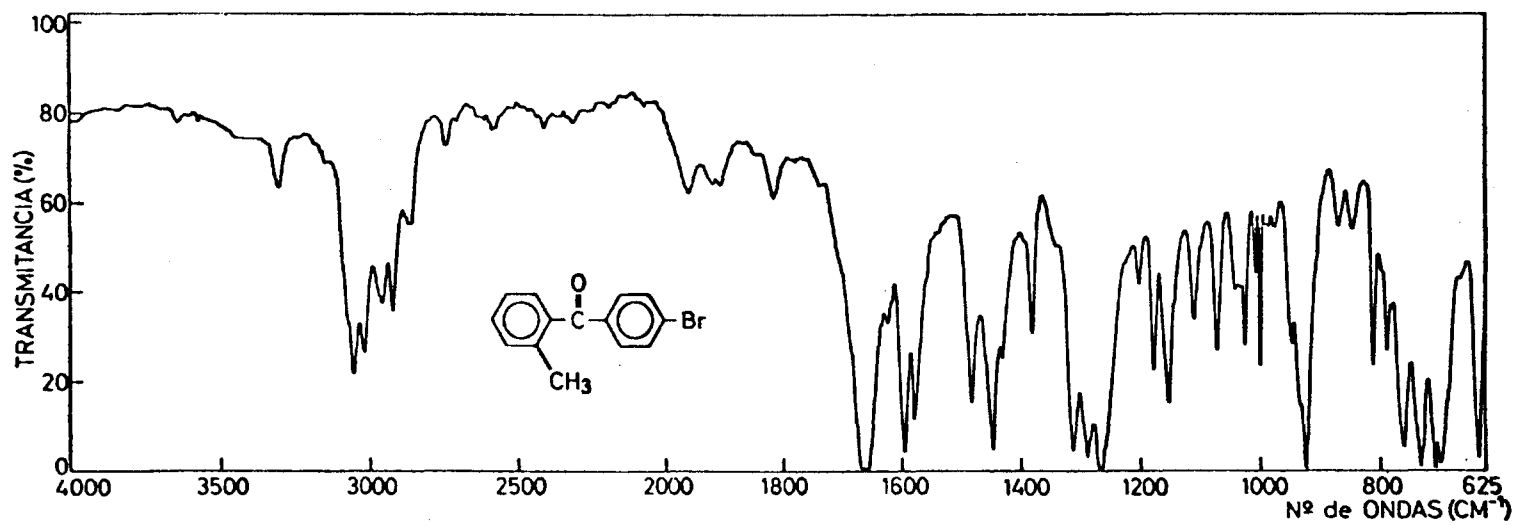
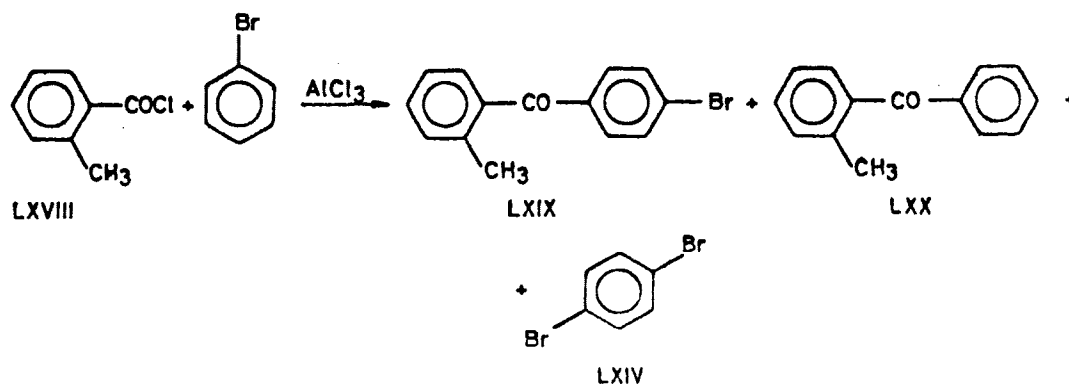


Fig. 57

Espectro I.R. de 4'bromo 2 metilbenzofenona.

el caso anterior.

La generalidad de la reacción alcanza también a cloruros de acilo con sustituyentes donadores de electrones. Así, el cloruro de o-tolilo (LXVIII) produce 4'-bromo-2-metilbenzofenona (LXIX), p.f. 140°/2 mm, 2-metilbenzofenona (LXX) p.f. 18° C. junto con el bromobenceno (LXIV) habitual.

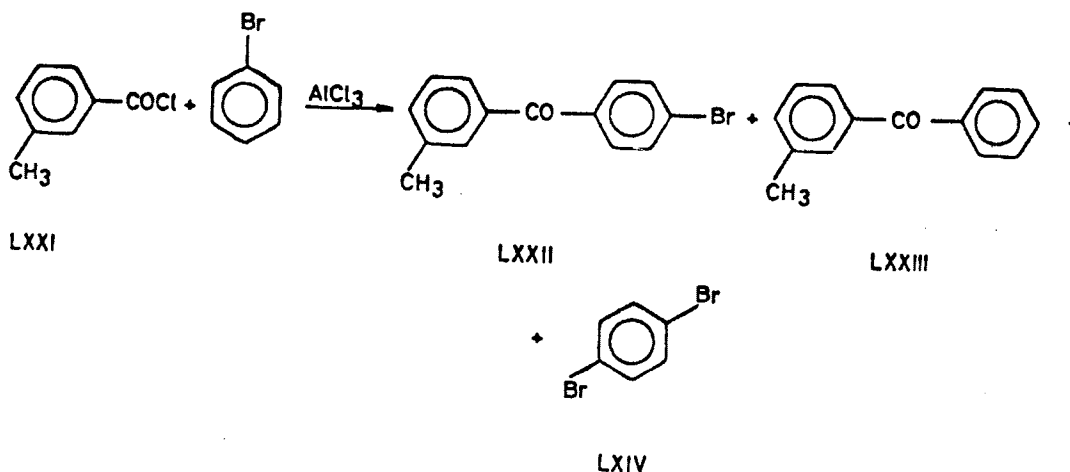


La identidad de LXIX queda confirmada por su espectro IR (fig.57), que presenta bandas a 1.660 cm^{-1} (ν CO), 1.580 y 1.475 cm^{-1} (ν CC aromático), y por su espectro RMN (fig.58) con un singlete a $\tau = 7.71$ ppm atribuible al grupo metilo y un multiplete a $\tau = 2,55$ ppm correspondiente a los protones aromáticos. La relación entre los hidrógenos aromáticos y alifáticos corresponde a la estructura asignada.

La 2-metilbenzofenona (LXX) se ha identificado concluyentemente por el mismo procedimiento. Así, su espectro RMN (fig.59) registra una señal única a $\tau = 7.66$

ppm asignable a los protones metilénicos y un multiplete con centro a $\tau = 2.50$ ppm propio de los hidrógenos aromáticos. La relación protones aromáticos/protones alifáticos está asimismo de acuerdo con la estructura asignada. Por otra parte, sus constantes físicas coinciden también con las descritas en la bibliografía (50).

Las experiencias llevadas a cabo con el isómero m-sustituido (LXXI) da lugar a 4'-bromo-3-metilbenzofenona (LXXII), p.f. 109^o C., y 3-metilbenzofenona (LXXIII), p.f. 113^o C., junto con el habitual p-dibromobenceno (IV)



La estructura de LXXII se deduce inequívocamente de sus constantes físicas y de su espectro IR (fig.60), bandas a 1.648 cm^{-1} ($\nu \text{ CO}$) 1.585 cm^{-1} ($\nu \text{ CC aromático}$), $841,790$ y 700 cm^{-1} (m-disustitución). Asimismo, el espectro RMN (fig.61) registra un singlete $\tau = 7.60$ ppm correspondiente al grupo CH_3 , y bandas a $\tau = 2.65$ y a $\tau = 2.41$ pmm atribuibles a los protones aromáticos. Del mismo modo, la identidad de LXXIII se establece concluyentemente

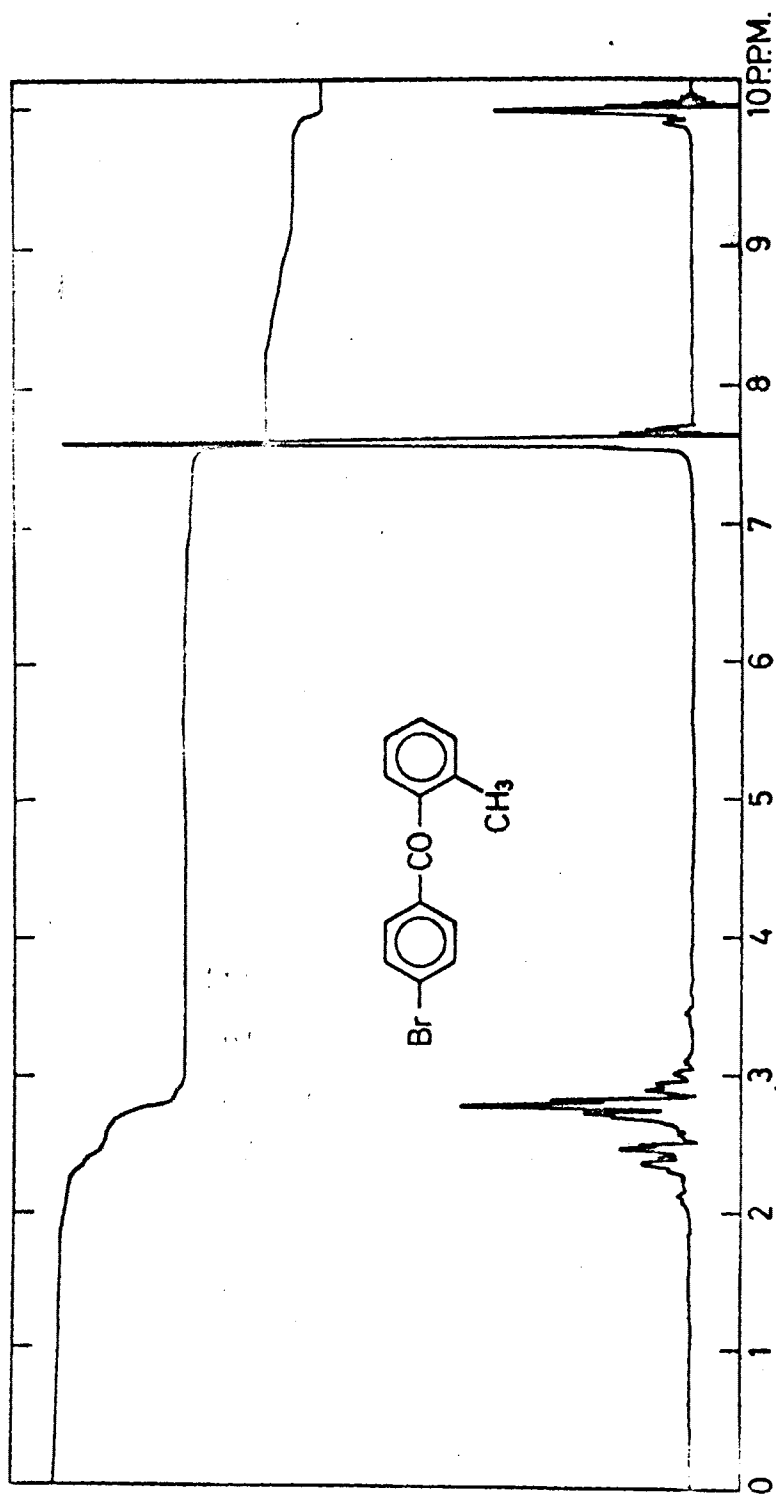


Fig. 58

Espectro RMN de 4'bromo 2 metilbenzofenona.

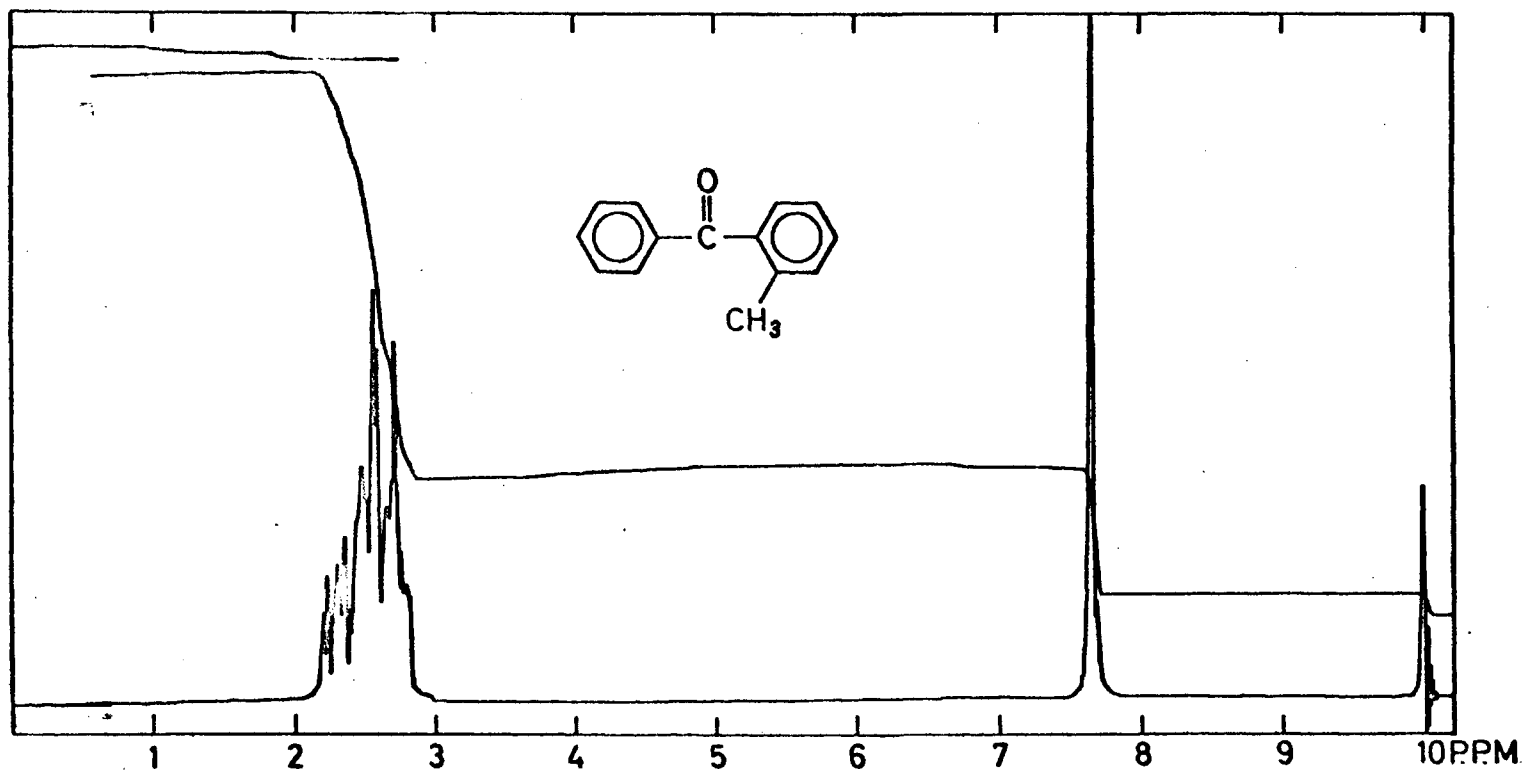


Fig. 59

Espectro RMN de 2 metil benzofenona.

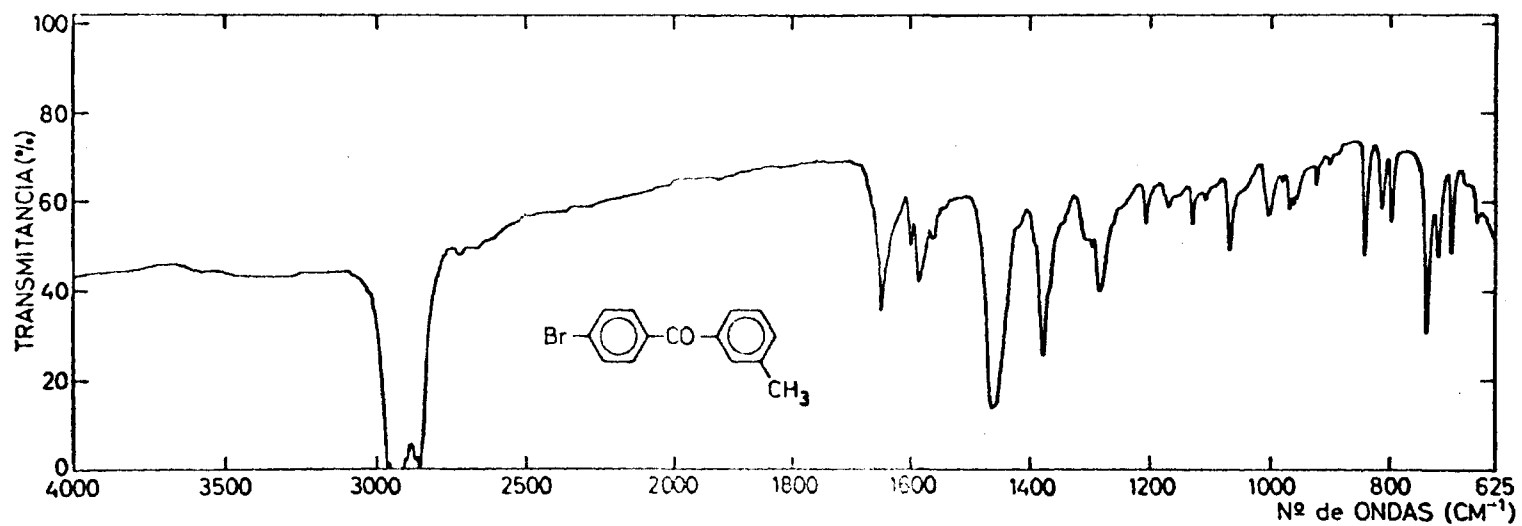


Fig. 60

Espectro IR de 4'bromo 3 metil benzofenona.

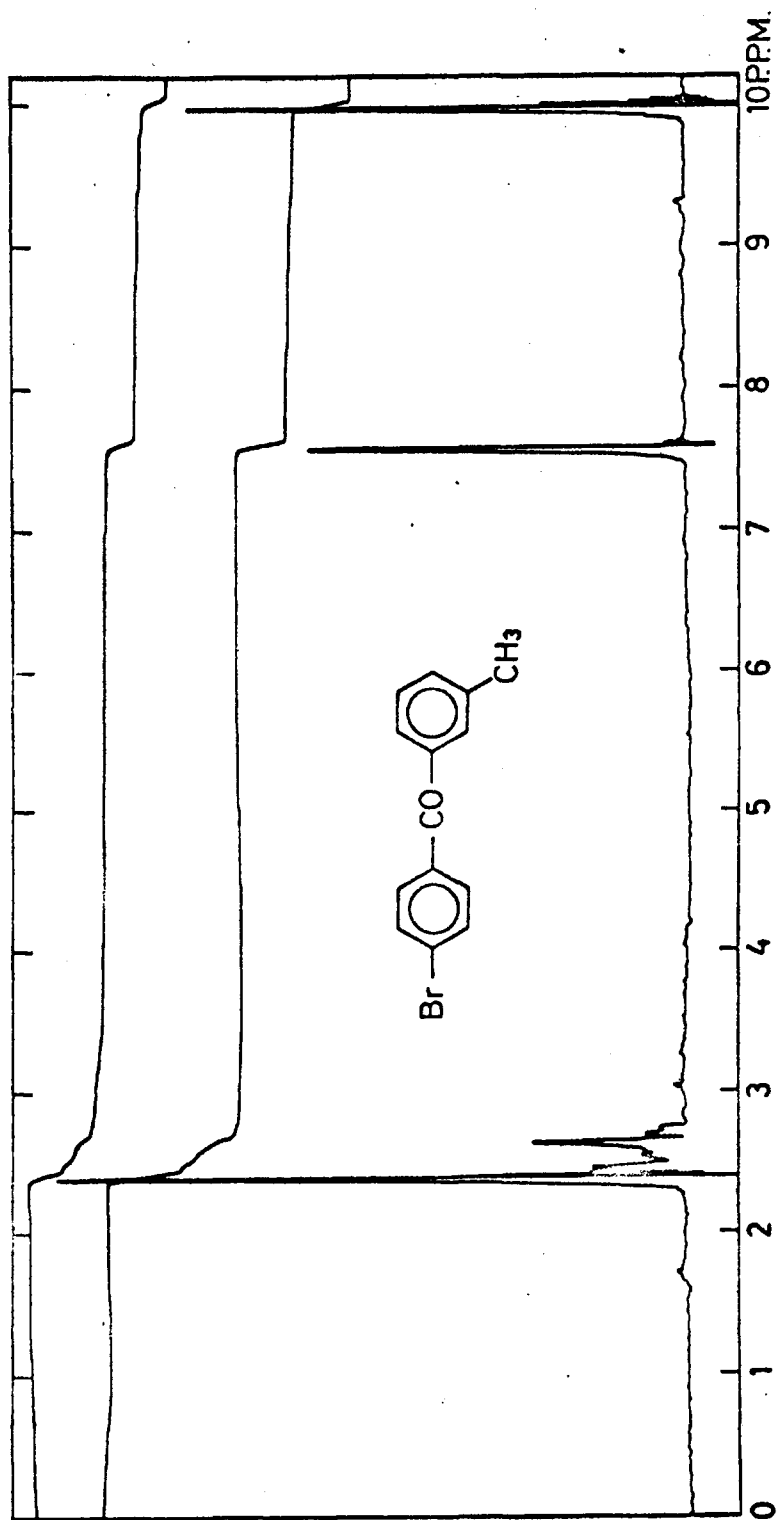


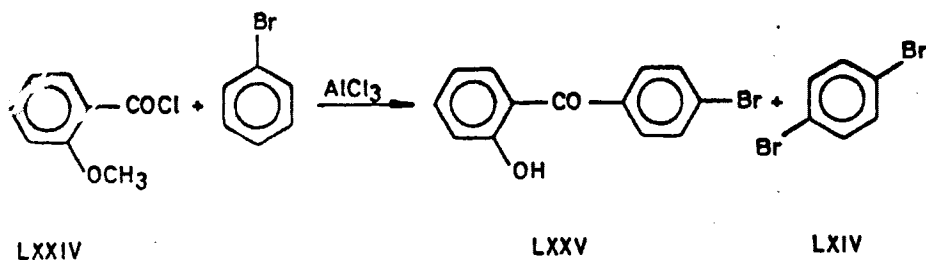
Fig. 61

Espectro RMN de 4'bromo 3 metilbenzofenona.

con base en datos espectrales: su espectro IR (fig. 62) presenta bandas a 1.660 cm^{-1} ($\nu\text{ CO}$), 1.595 y 1.480 cm^{-1} ($\nu\text{C-C}$ aromático), 780 cm^{-1} (m-disustitución), 720 y 700 cm^{-1} (monosustitución). El espectro RMN (fig.63) presenta un singlete a $\tau = 7.66$ ppm correspondiente a los protones metilénicos y un multiplete centrado $\tau = 2.55$ atribuible a los protones aromáticos.

Desde el punto de vista químico, LXXIII forma una oxima de p.f. 132° C (de etanol); descrita (51) p. f. = 100° C .

Las experiencias llevadas a cabo con cloruro de o-metoxibenzoilo (LXXIV) son menos concluyentes, porque conducen a mezclas complejas de sustancias de difícil separación. En todo caso se aíslan únicamente en estado puro la correspondiente 4'-bromo-2-hidroxibenzofenona (LXXV), p.f. 98° C ., y p-dibromobenceno (LXIV). El análisis cromatográfico en capa delgada y los espectros IR de las fracciones intermedias revelan la presencia en ellas de benzofenonas parcialmente desmetiladas.

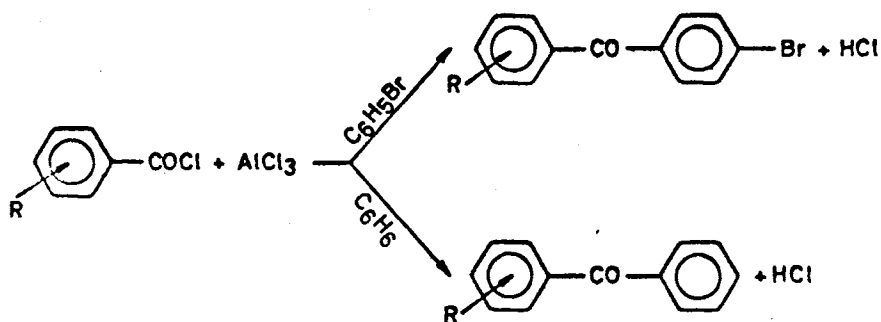


Por reacción de LXXV con yoduro de metilo en medio alcalino se transforma en la correspondiente 4'-bromo-2-metoxibenzofenona (LXXVI), p.f. 41°C (52) que completa su caracterización. Los espectros IR y RMN de los compuestos anteriores son consistentes con las estructuras asignadas.

En efecto, el espectro IR (fig.64) de LXXV presenta bandas a 3.300 cm^{-1} (ν OH), 1.630 cm^{-1} (ν CO), 1.600 y 1.480 cm^{-1} (ν CC aromático). Su espectro RMN (fig. 65) muestra un multiplete correspondiente a los protones aromáticos centrado en $\tau = 3.10$ ppm. Por otra parte, sus características físicas coinciden con las descritas (53). Asimismo el espectro IR LXXVI (fig.66) muestra bandas a 1.645 cm^{-1} (ν CO) y 1.260 cm^{-1} (ν OCH₃) muestras que en su espectro RMN (fig.67) se registran, un singlete a $\tau = 6.30$ ppm debido a los protones metílicos y un multiplete centrado en $\tau = 2.68$ ppm correspondiente a los hidrógenos aromáticos.

Los resultados obtenidos permiten concluir que la deshalogenación observada en la reacción de cloruros de acilo con bromobenceno, en presencia de cloruro de aluminio, es un proceso completamente general. El estudio de los más variados tipos de cloruros de ácido y el aislamiento de p-dibromobenceno, completando las investigaciones de Sulzbacher y Bergmann (46), Bardone (47) y Amin

(54) en este área, establecen concluyentemente el alcance y el curso del proceso. Su interpretación mecanística puede realizarse mediante un esquema de reacción que se inicia en el propuesto por Dumreicher (55) -modificado más tarde por Copisarow (56) - y prosigue mediante el ataque normal del catión acilo al bromobenceno y al benceno originado en la primera fase del proceso::



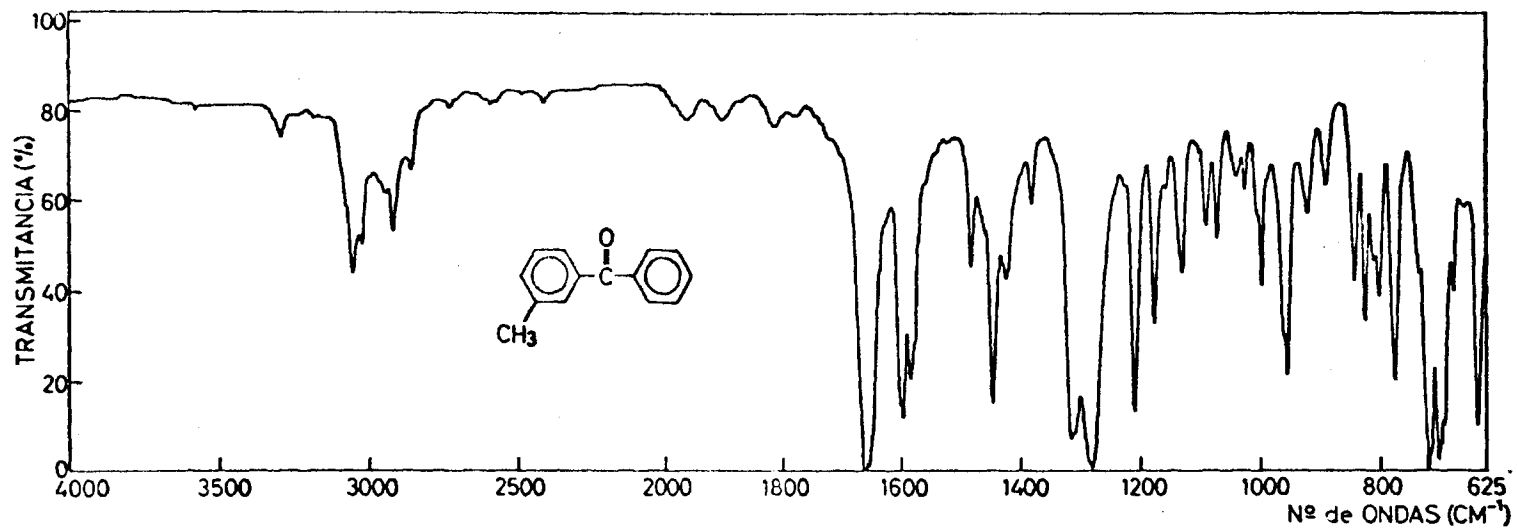


Fig. 62

Espectro IR de la 3 metil benzofenona.

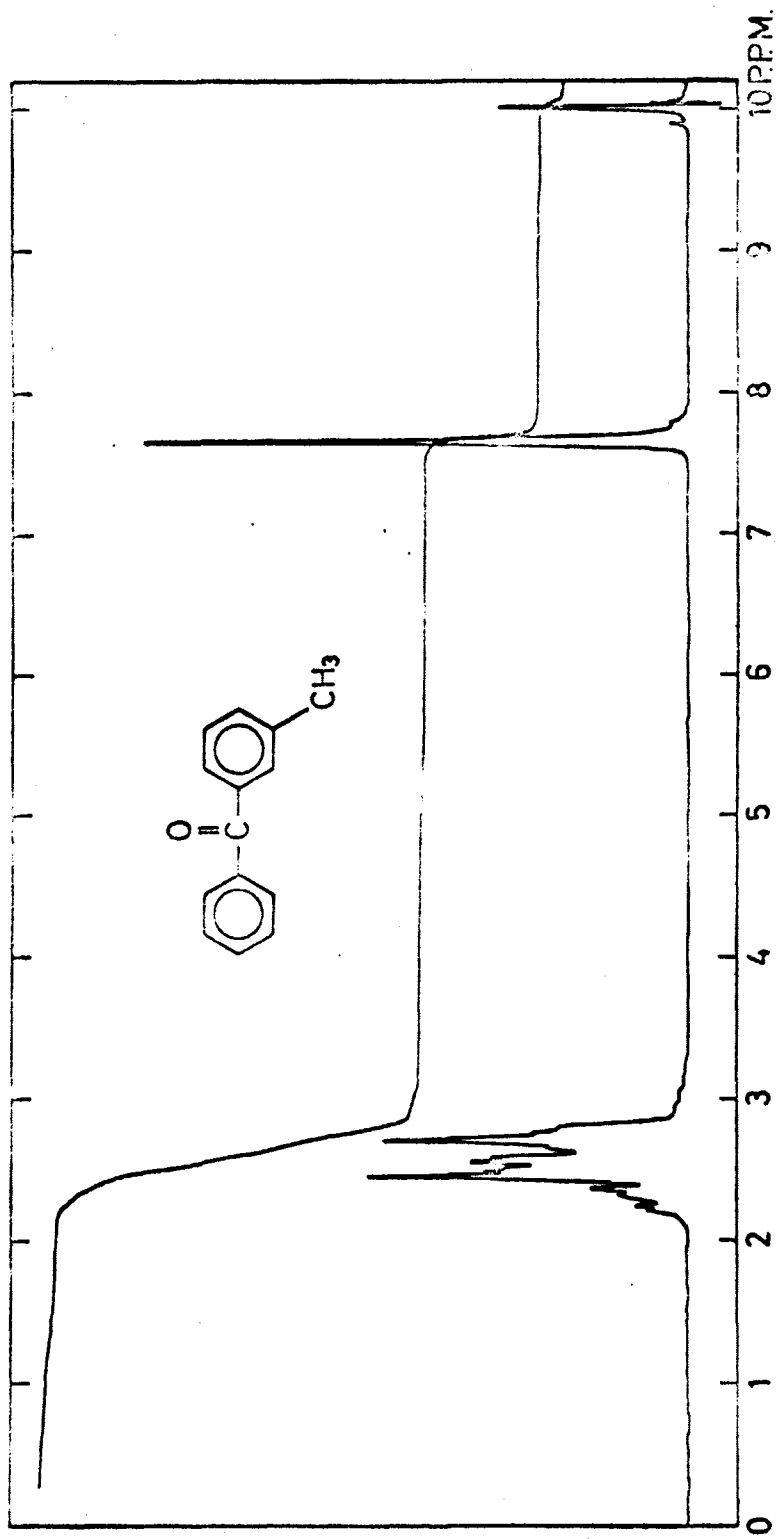


Fig. 63

Espectro RMN de la 3 metilbenzofenona.

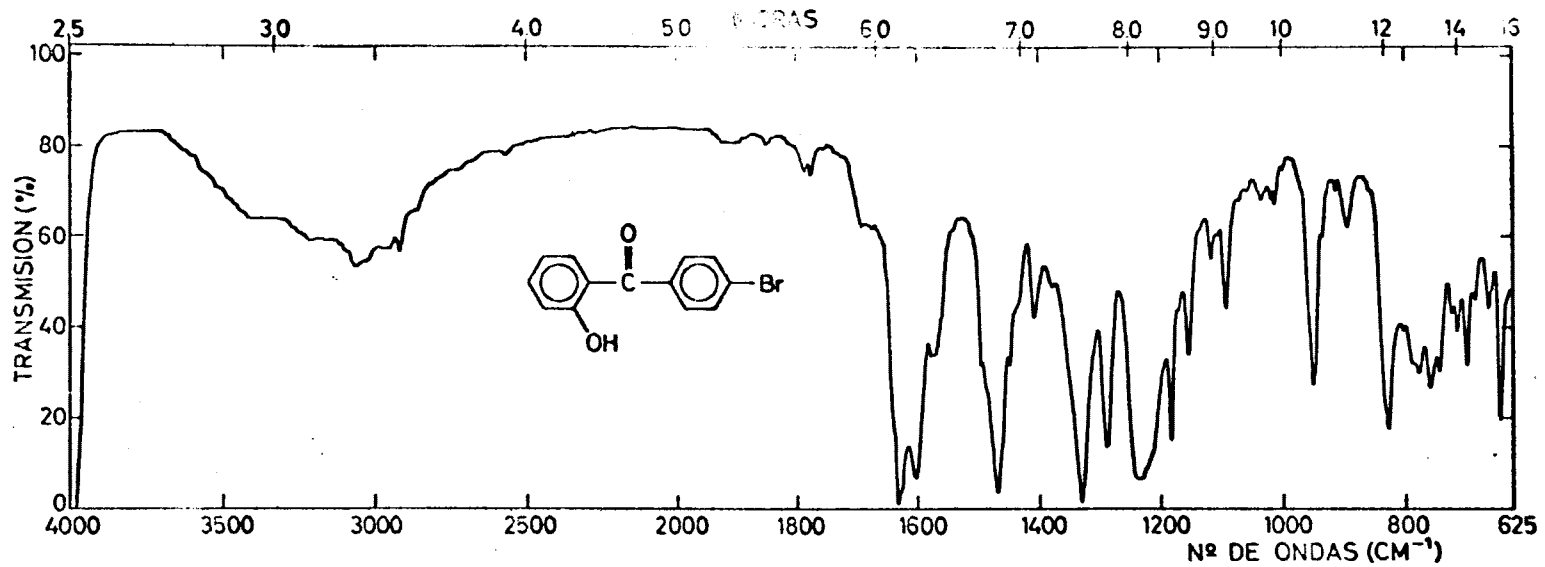


Fig. 64

Espectro IR de la 4'-bromo 2 hidroxibenzofenona.

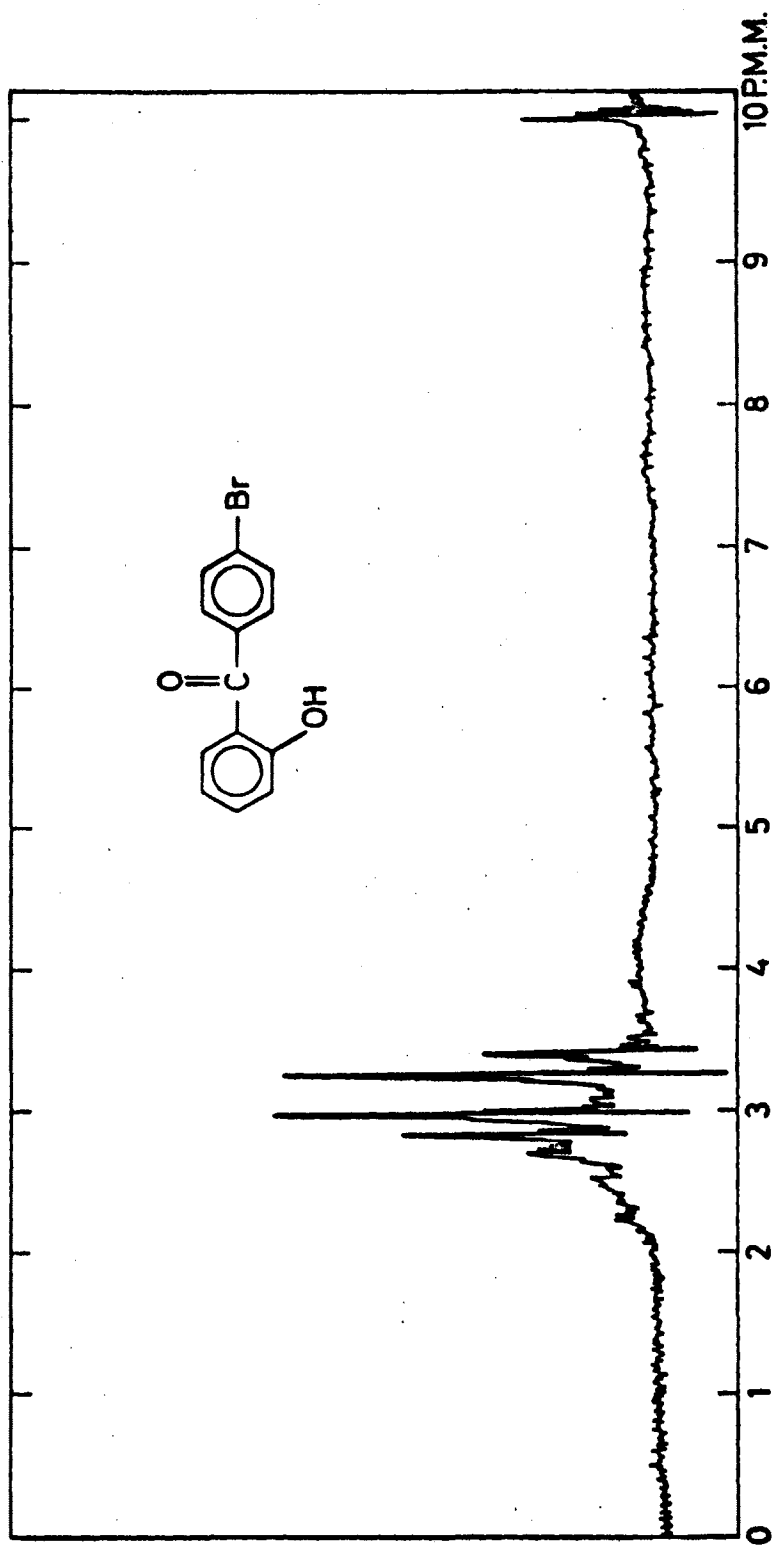


Fig. 65

Espectro RMN de 4' bromo 2 hidroxibenzofenona.

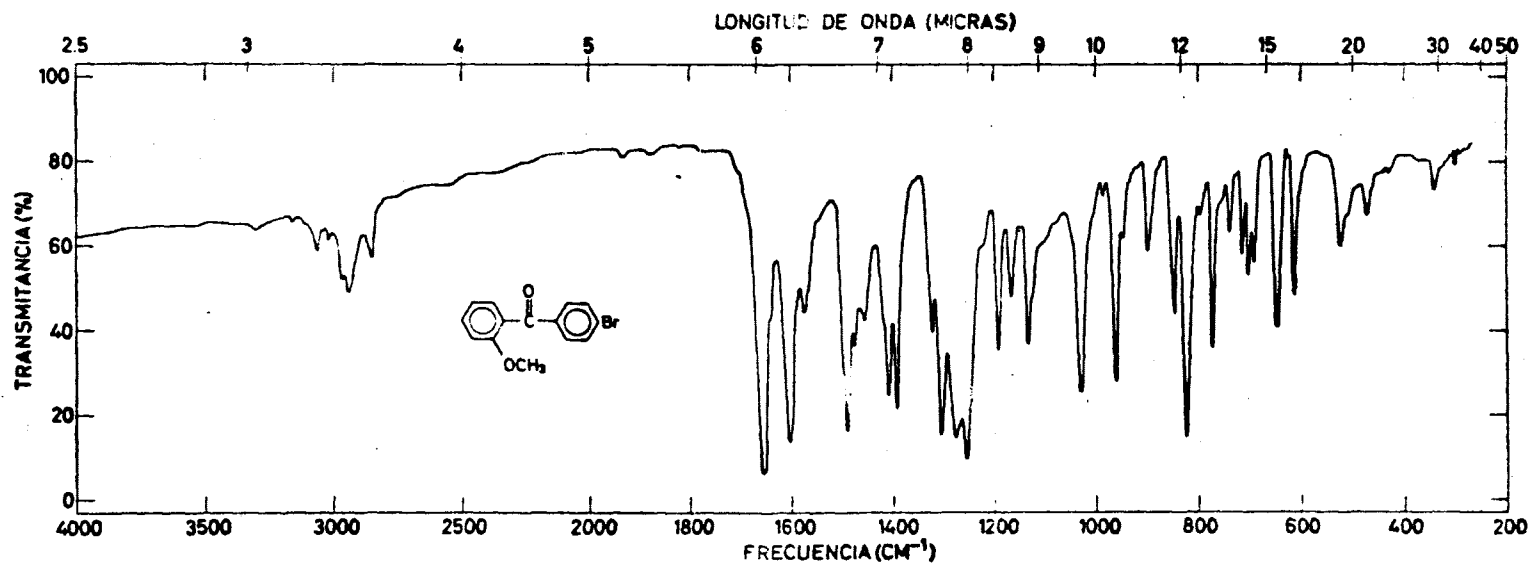


Fig. 66

Espectro IR de 4'bromo 2 metoxi benzofenona.

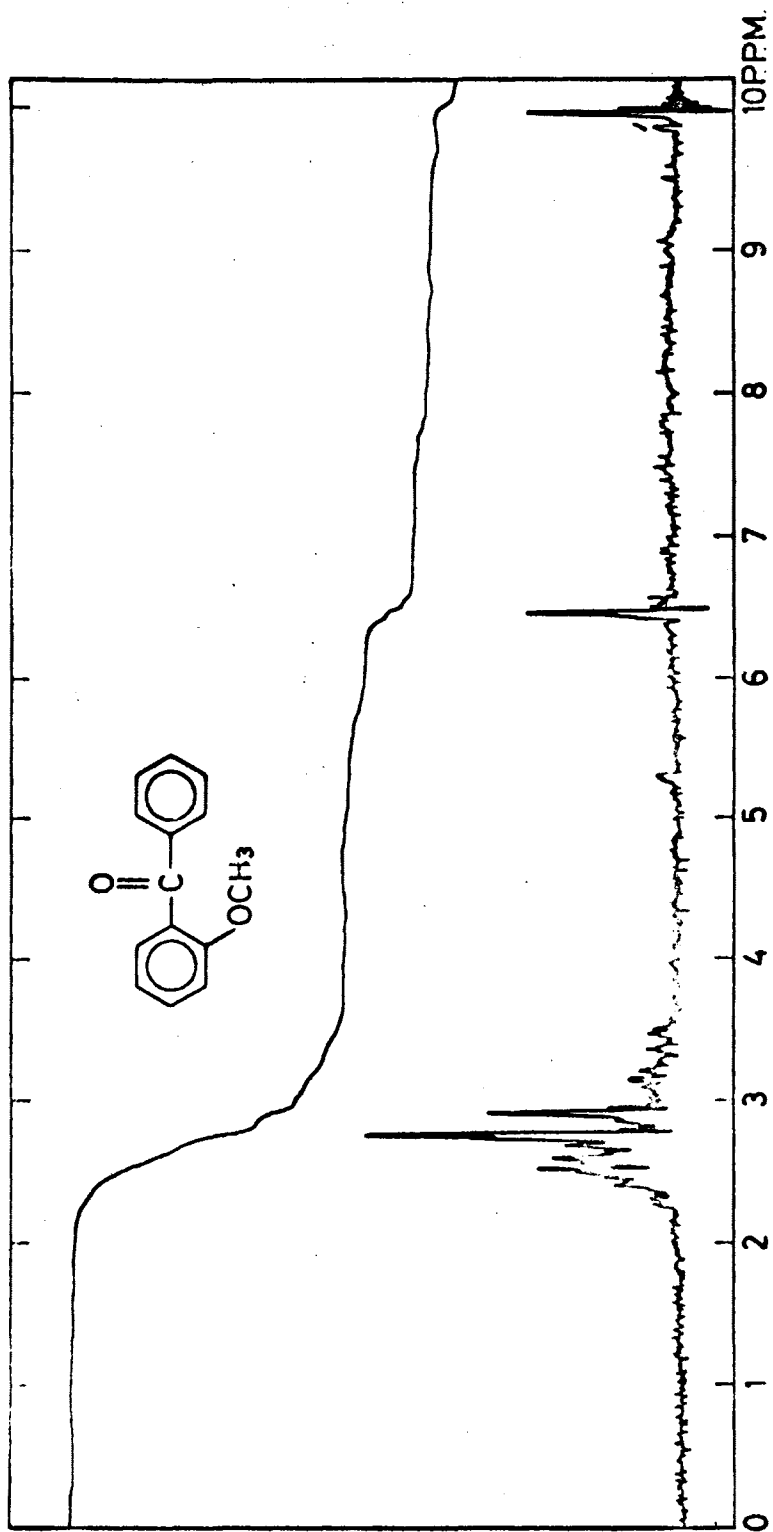


Fig. 67

Espectro RMN de metoxi 4' bromobenzofenona.

VI. DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS.

VI Discusión general de resultados

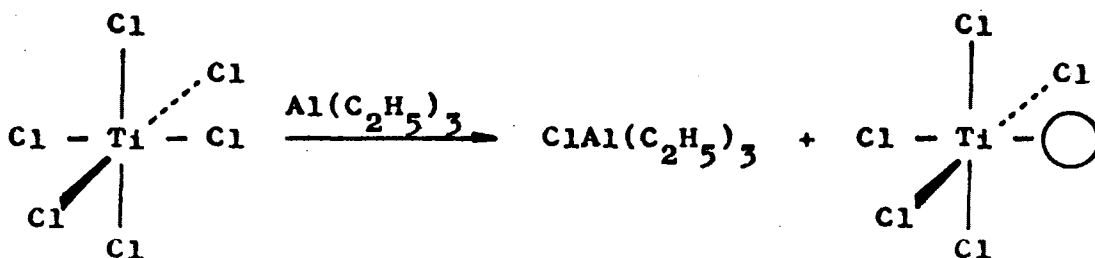
Los resultados obtenidos en la reacción de distintos tipos de halogenuros orgánicos con el sistema trietilaluminio/benceno, interpretados ya en los capítulos precedentes, ponen de manifiesto tres características químicas de este tipo de compuestos organometálicos que permiten fundamentar el esquema propuesto por Cossee (57) para la formación de centros activos en los sistemas catalíticos heterogéneos que gobiernan la formación de polímeros estereoregulares.

En primer lugar, los trialquilaluminios compuestos fuertemente electrófilos, son capaces de escindir enlaces covalentes que poseen un marcado carácter iónico -carbono saturado/halógeno pero no carbono aromático/cloro-, con formación de un anión complejo y liberación del catión respectivo:



Este hecho constituye una evidencia de gran interés en relación con el supuesto esquema a través del cual, como se admite en nuestra hipótesis de trabajo, se

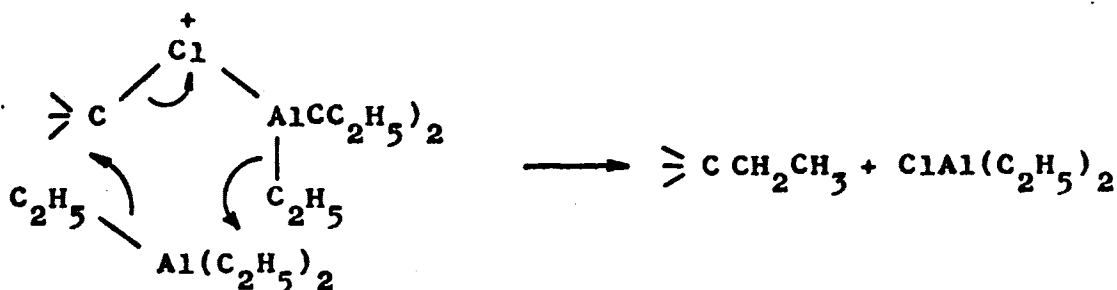
originan las especies catalíticas que actúan en los procesos de polimerización estereoespecífica de alquenos. La formación de los defectos reticulares superficiales que conducen a un centro activo (fig. 1, pag. 6) puede tener lugar a través de una reacción paralela a la anterior, en la que el compuesto organometálico actúa sobre los enlaces metal de transición/halógeno, en términos más generales, metal de transición/grupo electronegativo, del catalizador (fig. 68).



(fig. 68)

Reducción superficial del tricloruro de titanio

Por otra parte, se ha demostrado asimismo que el trialquilaluminio puede alquilar el átomo unido directamente al halógeno - en general, al grupo negativo -, que posee un marcado carácter electrófilo.



Refiriéndonos al sistema catalítico tricloruro de titanio/trietilaluminio, la etilación del ión titanio, necesaria para completar la formación del centro activo (fig. 1, pág. 6 ; fig. 3, pág. 8) puede transcurrir (fig. 69) a través de un mecanismo paralelo al discutido en los halogenuros orgánicos.

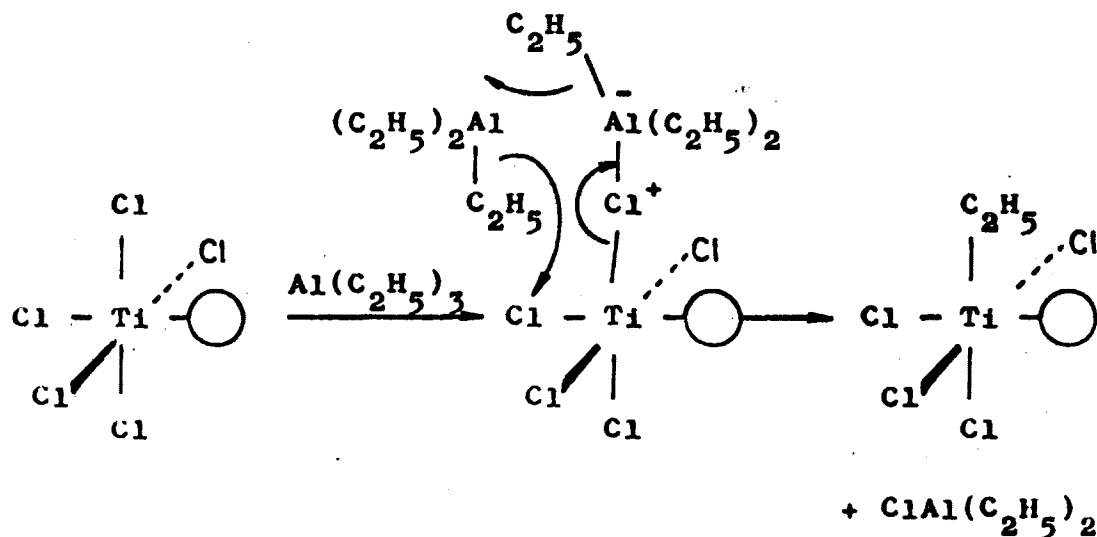
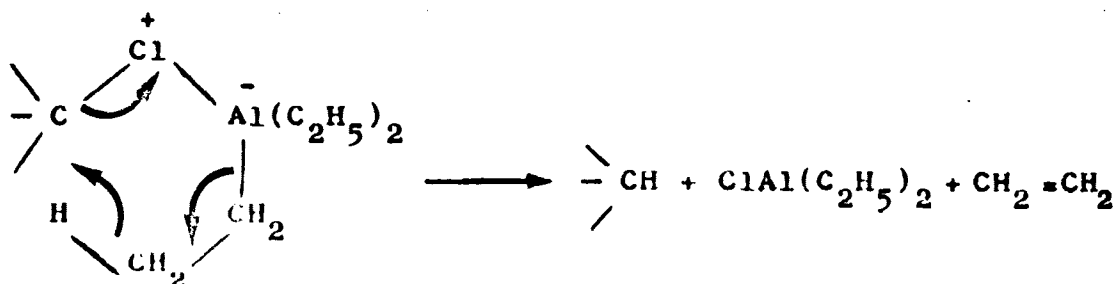


Fig. 69

Alquilación del catalizador en la formación de un centro activo.

Así pues, la gran probabilidad de que los procesos de polimerización estereoespecífica de olefinas se produzcan, de acuerdo con la hipótesis de Cossee (1), sobre el compuesto metálico de transición cuyos iones o cuasiones, han sido alquilados de hecho y formalmente oxidados por el co-catalizador, se deduce de nuestro estudio como una de sus consecuencias más inmediatas.

Existe, finalmente, un tercer aspecto de la química de trialquilaluminios que ofrece un indudable interés: su capacidad para transferir iones hidruro cuando el organometálico se halla al estado de complejo negativo.



El exámen crítico de esta cuestión en lo que se refiere a la polimerización estereoespecífica de alquenos permite interpretar dos hechos del máximo interés: de una parte el término de los procesos de crecimiento macromolecular; de otra la marcada influencia que la concentración de co-catalizador ejerce en la cantidad de polímero obtenida y en la masa molecular media del mismo.

Se ha hecho ya referencia a la hipótesis de Alberola y col. (43) en lo que se refiere a la interrupción espontánea del proceso de polimerización por bloqueo irreversible del centro activo al ocupar un ión hidruro el defecto reticular (fig.6). Las numerosas sustituciones de átomo de halógeno por iones hidruro de los que se da cuenta en este trabajo justifican dicha hipótesis y permiten establecer como muy probable el siguiente mecanismo de

inactivación por simple reducción formal del titanio o por traslado del defecto reticular a una posición no adyacente al macrorradical.

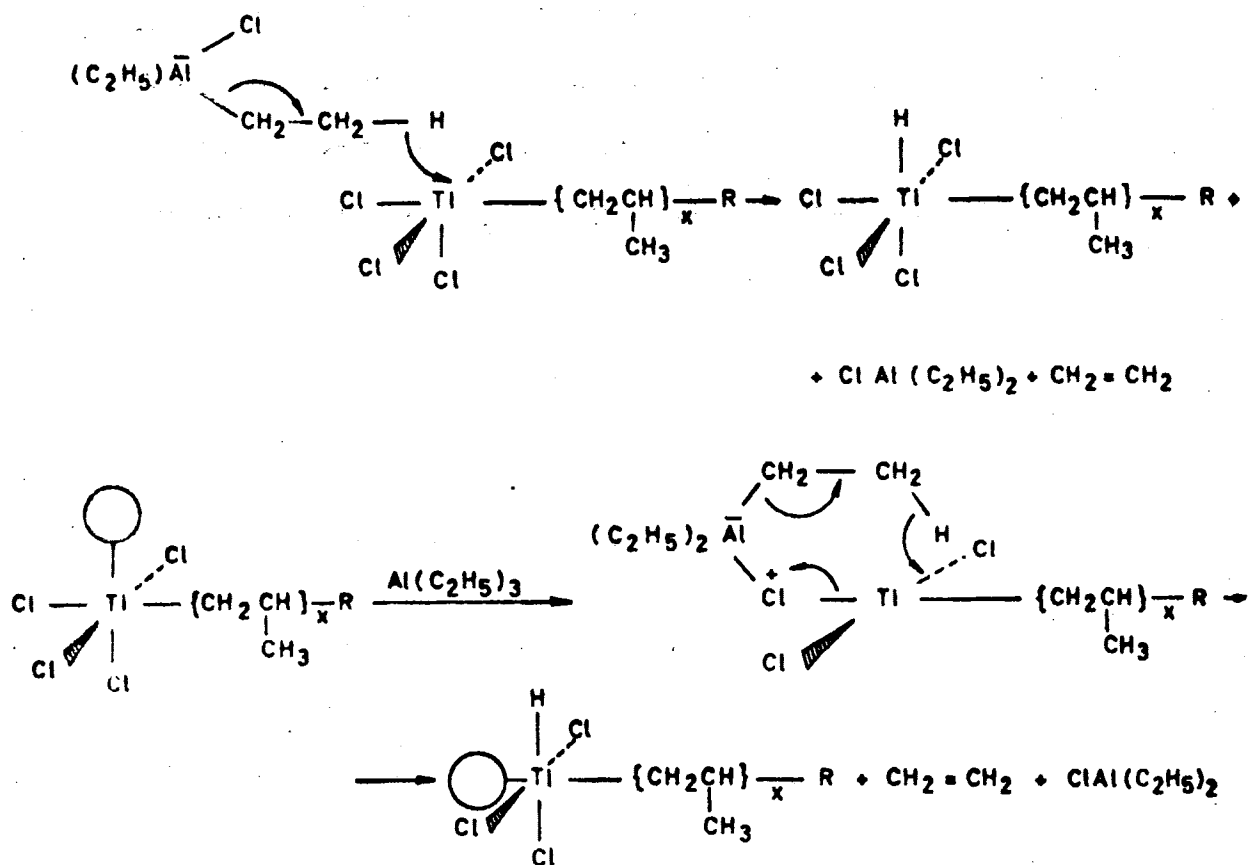


Figura. 70

Mecanismos de bloqueo de centros activos.

Por cuanto el catalizador y el trialquilaluminio permanecen en contacto mientras la polimerización tiene lugar, es previsible una variación constante en el número

mero y disposición espacial recíproca de los centros activos presentes. Las curvas que expresan la variación de la cantidad de polímero con el tiempo y con la relación molar tricloruro de vanadio/trietilaluminio obtenidas por Alberola y Márquez (57) en la polimerización de estireno, demuestran de modo muy concluyente las referidas mutaciones de la especie catalítica: el óptimo operacional se consigue en cada caso a concentraciones de Co-catalizador y tiempos bien determinados que dependen a su vez de la temperatura de trabajo.

VII. TECNICA EXPERIMENTAL.

VII TECNICA EXPERIMENTAL

Los espectros de infrarrojo se han registrado en espectrofotómetros PERKIN-ELMER modelos 137-E y 257 de doble haz y célula compensada; salvo indicación, la muestra se hallaba en forma de película entre cristales. Los espectros de resonancia magnética nuclear en un aparato de la misma firma, modelo R-10 (60 MC), en soluciones de tetracloruro de carbono y utilizando tetrametilsilano como referencia externa.

A. PURIFICACION DE DISOLVENTES Y PRODUCTOS

El tratamiento de reactivos y disolventes según los métodos que se detallan en este apartado han conducido a sustancias de gran pureza superior en todo caso a la exigida por la reactividad del trietilaluminio y, en general, por la propia naturaleza del trabajo.

Trietilaluminio.

El trietilaluminio fue suministrado por L. Light and Co. Ltd., Londres, en balas de acero inoxidable cerradas herméticamente en atmósfera inerte. El dispositivo re

presentado en la fig. 70 , permite trasvasarlo a un matraz con el margen de seguridad suficiente.

Se lava el matraz de tres bocas con nitrógeno procedente de la bala B, que se introduce por la llave 2 y se deja escapar por la 1. Se abren las válvulas 1 y 2 de la bombona que contiene el trietilaluminio y, mediante una corriente de nitrógeno (bala A), se hace pasar el líquido al matraz. La presión del nitrógeno en el interior de la bombona debe ser ligeramente superior a la que existe en el matraz colector. La bala B se utiliza solamente para regular el caudal de líquido y mantener el matraz en atmósfera inerte mientras dura la operación.

Para cortar el paso del líquido se cierra la bala A y, con las válvulas 1 y 2 abiertas y la llave 1 cerrada, se aumenta la presión de nitrógeno en el matraz (bala B); de este modo el trietilaluminio que queda en el tubo de conexión retorna a la bombona. Seguidamente se cierran las válvulas 2 y 1 y después la llave 2, cortando a continuación el paso de nitrógeno en la bala B.

El trietilaluminio se purifica posteriormente por destilación a vacío en atmósfera inerte. Para ello, el aparato de destilación - cabeza Claisen de 2 cm de diámetro interior que evita los sobresaltos, aislada con

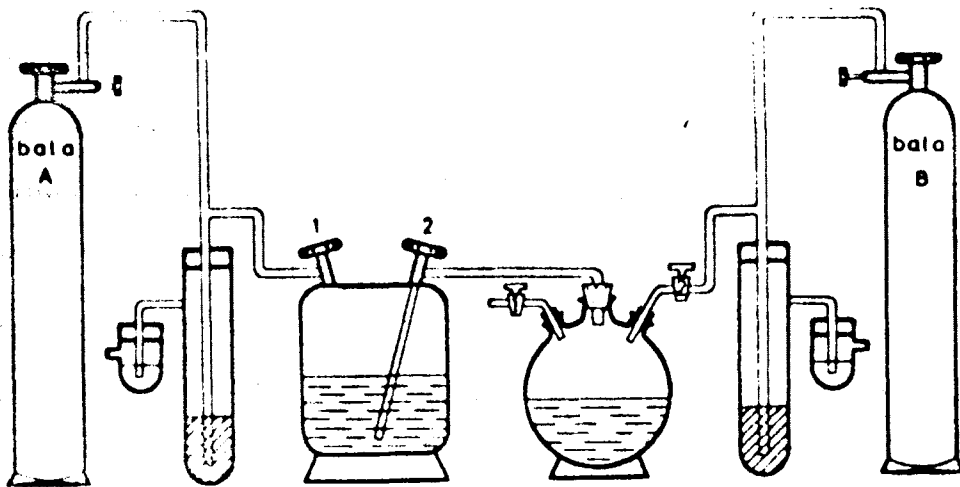
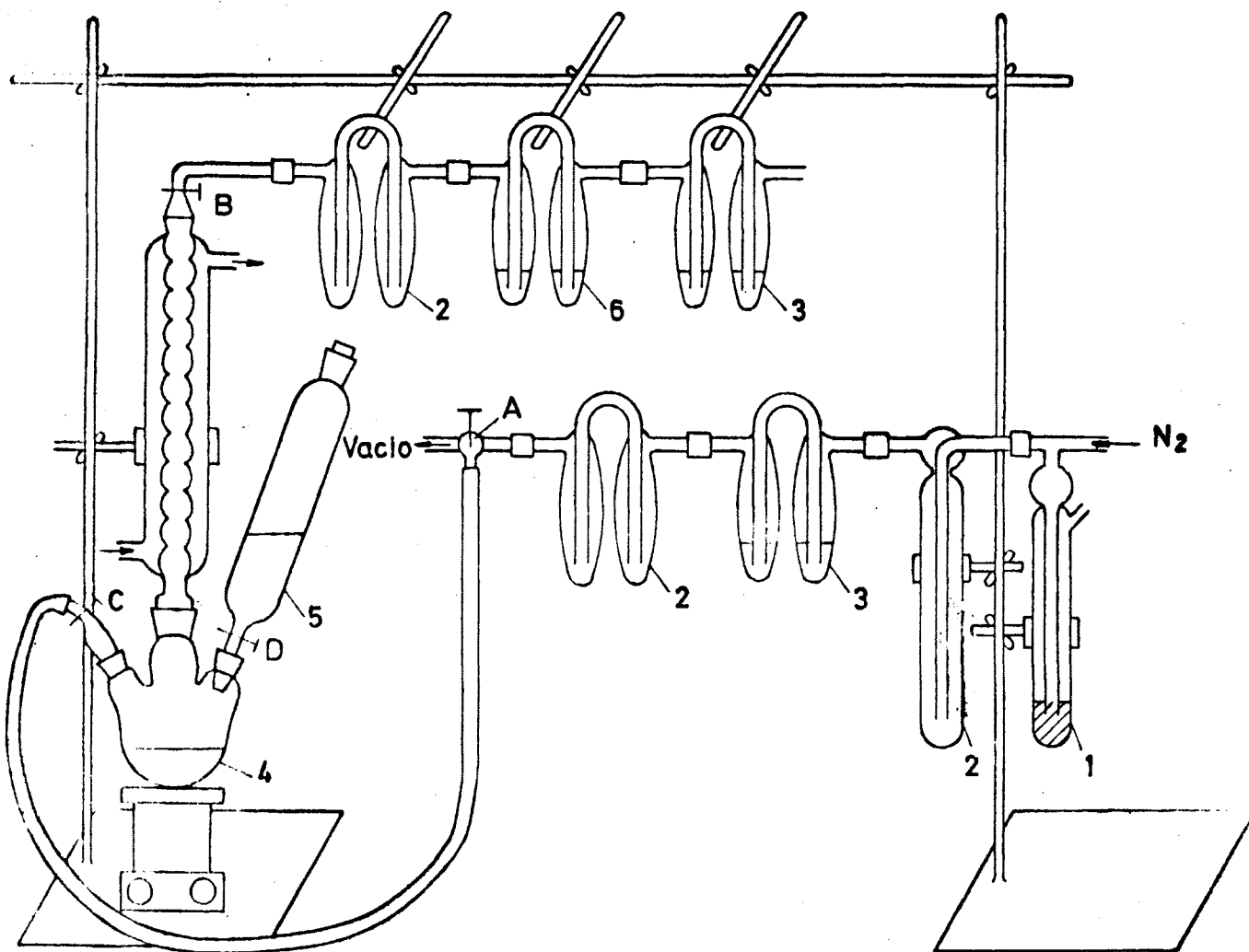


FIG. 70



Esquema de aparato para reacciones con trietilaluminio.

lana de vidrio y amianto y refrigerante de 30 cm de longitud - se purga con nitrógeno a través de la llave que el colector lleva en una boca B-14. Esta cabeza se conecta al matraz en atmósfera inerte; en éste se introduce el gas a través de un capilar conectado a la bala mediante una válvula de mercurio; en aquel, por la boca del colector, ya citada, unida asimismo a otra bala mediante una segunda válvula. El nivel de mercurio en ambas válvulas debe ser tal que el líquido no ascienda por el capilar.

Durante el montaje, hay que tener especial cuidado de lubricar todos los esmerilados con la cantidad justa de grasa de silicona para alto vacío.

La calefacción se realiza con un baño de silicona mantenido a unos 150°.

El trietilaluminio destila a 128-130°/50 mm siempre que el capilar no sea demasiado estrecho y la corriente de nitrógeno excesivamente viva, ésta última puede regularse en el tubo de entrada mediante una pinza de Mohor.

Benceno.

En un matraz de 10 l. de capacidad, -a cuyo fondo se ha adaptado una llave, para facilitar la decantación- se disponen 5 l de benceno y 2 Kg de ácido sul

fúrico concentrado. La mezcla se agita mecánicamente hasta que se observa un aumento progresivo de la temperatura. En este momento se detiene el motor, y se deja enfriar para evitar la sulfonación del producto. Cuando se alcanzan los 15° se prosigue la agitación, controlando la temperatura para que no exceda los 50°. Transcurridos 15 minutos se aumenta la velocidad del motor hasta conseguir una emulsión muy fina y la agitación se mantiene durante media hora más.

La mezcla se deja reposar hasta la separación completa de las dos fases, se decanta, la capa bencénica se lava repetidas veces con hidróxido sódico al 30 por ciento y agua, y por último, se seca con cloruro cálcico. El producto se destila sobre sodio en una columna de relleno de 1 m de longitud, (p.e. 79° C) y se conserva bajo nitrógeno en un matraz de dos bocas que contiene sodio hi lado.

Tolueno

En un matraz de 10 l de capacidad a cuyo fondo se ha adaptado una llave, para facilitar la decantación, se disponen 5 l de tolueno comercial y 2 Kg de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se agita mecánicamente cuidando que la temperatura no se eleve por encima de 30° C para evitar en lo posible la sulfonación, enfriand

do de vez en cuando si es necesario, transcurridos 15 minutos se aumenta la velocidad del motor hasta conseguir una emulsión muy fina y la agitación se mantiene media hora más. Terminada la agitación la mezcla se deja reposar hasta la separación completa de las dos fases, se decanta la capa orgánica y se procede de la misma forma que en el caso del benceno.

p-Xileno.

El p-xileno comercial suministrado por Fluka, se seca con sodio y destila p.e. 137° C. El p-xileno así tratado se fraccionó en un cromatógrafo de gases PERKIN-ELMER MOD.F-21 para asegurarse de la total ausencia de tolueno.

Eter de petróleo.

En un matraz Erlenmeyer de 6 l de capacidad, se disponen 3,5 l de éter de petróleo y se agregan 2 l de ácido sulfúrico concentrado.

La mezcla se agita mecánicamente durante 45 minutos a la velocidad necesaria para mantener una emulsión pero sin que la temperatura se eleve en exceso. Terminada esta operación se decanta la capa etérea, se lava dos veces con una solución acuosa de hidróxido sódico y se seca sucesivamente sobre cloruro cálcico y sodio hilado (2 días). El éter de petróleo anhidro se destila sobre sodio

hilado, recogién dose la fracción que pasa entre 50-70°.

Etanol.

A 300 ml de etanol absoluto del comercio (99,5 %) contenido en un matraz de 500 ml de capacidad, se agregan, poco a poco, 3 grs de sodio cortados en pequeños trozos. Una vez que todo el sodio se ha disuelto, se añaden 10 grs de ftalato de etilo, y se calienta a reflujo la mezcla sobre un baño de vapor durante unos treinta minutos.

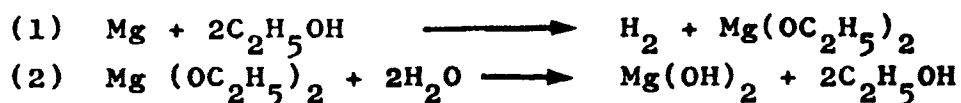
El etanol anhidro obtenido se destila en baño de aceite a la presión atmosférica; p.e., 78,3°.

Eter dietílico.

El éter dietílico comercial se deseca durante una noche con cloruro cálcico escoriforme, se filtra y se mantiene con sódio hilado que se renueva hasta que el metal conserva ya su brillo característico.

Por último, el producto anhidro se destila sobre pentóxido de fósforo y se conserva en presencia de sodio.

Etanol (Lund-Bjerrum).



La reacción (1) procede rápidamente si el magnesio se activa con iodo y el agua contenida no excede del 1%.

La reacción (2) entre el etóxido de magnesio y el agua produce un hidróxido altamente insoluble en agua.

En un matraz seco de 1,5 a 2 litros de fondo reondo, provisto de un refrigerante de reflujo con un tubo de cloruro cálcico, se disponen 5 g de magnesio seco y puro y 0,5 g de iodo a los que se añaden 50-75 ml de alcohol absoluto.

La mezcla se calienta hasta que el iodo ha desaparecido. Si no se aprecia desprendimiento de hidrógeno se añadirán 0,5 g de iodo más. Se continúa la calefacción hasta que todo el magnesio se convierte en etóxido, se añaden entonces 900 ml de alcohol absoluto y la mezcla se refluja durante treinta minutos más. El alcohol se destila directamente desde el matraz en que ha transcurrido la reacción.

La pureza del alcohol así obtenido excede del 99,95%.

Este alcohol que es altamente higroscópico, se mantendrá protegido de la atmósfera.

Bromobenceno.

El bromobenceno comercial se seca con cloruro cálcico y se purifica por destilación (p.e. = 155°C.). Se comprueba el grado de pureza por cromatografía gaseosa.

Cloruro de bencilo.

En un matraz de 5 l de capacidad provisto de agitador mecánico, se dispone una solución de 1,5 l de cloruro de bencilo en 500 CC de alcohol etílico y 500 CC de solución saturada de bisulfito sódico. La mezcla se agita durante 5 horas hasta precipitación total de la composición bisulfitica del benzaldehído que impurifica el cloruro de bencilo. Se filtra y elimina el disolvente por destilación. El cloruro de bencilo se seca con sulfato de magnesio y se rectifica por destilación ; p. e. = 176°C.

Cloruro de tionilo.

En un matraz de 1 litro se disponen 10 gr de azufre en polvo y se agregan 300 gr (180 CC de $d=1,665$) de cloruro de tionilo. La mezcla se calienta a reflujo durante tres horas. Terminada la calefacción se adapta a la boca del matraz una cabeza Claisen y se destila el cloruro de tionilo, recogién dose la fracción que pasa entre 74-76°C y que debe ser incolora.

B. SINTESIS DE DERIVADOS HALOGENADOS

Algunos de los halogenuros orgánicos utilizados son productos del comercio purificados por nosotros según los métodos convencionales. La síntesis de los reactivos se ha realizado como se indica a continuación.

Ioduro de bencilo. (58)

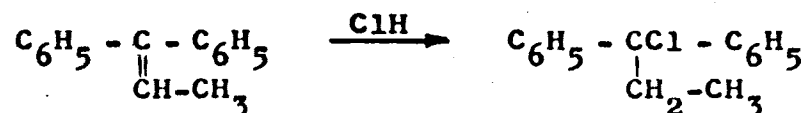
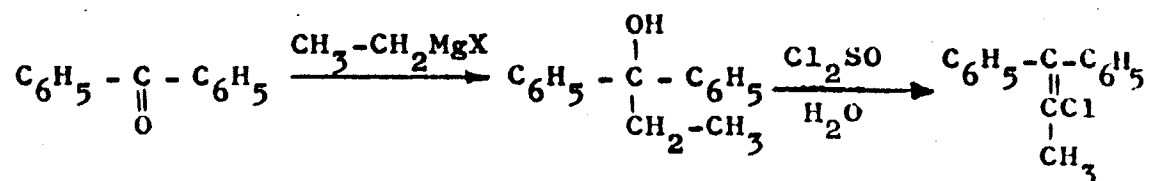


A una solución de 50 grs (0,39 moles) de cloruro de bencilo en 250 CC de acetona pura, se le agregan 97,68 grs (0,59 moles) de ioduro potásico.

Al matraz se le adapta un refrigerante de reflujo, y se calienta en baño de aceite hasta reflujo suave durante 2 horas una vez terminada la calefacción, se deja enfriar la mezcla y se extrae dos veces con éter sulfúrico.

La solución etérea se seca con sulfato magnésico; el disolvente se elimina por destilación y el producto así obtenido se rectifica en vacío (p.e. = 93^o/10 mm.). El rendimiento en ioduro de bencilo es prácticamente del 90 por ciento.

1,1-Difenil-1-cloropropano .



a) Difeniletilcarbinol. (59)

En un matraz de 1 litro provisto de refrigerante de reflujo protegido por un tubo de cloruro cálcico, agitador mecánico y embudo de llave, se colocan 25 grs (1 mol) de magnesio cubierto por éter anhidro. Se pone en marcha la agitación y se agregan lentamente 135,5 grs (0,9 moles) de ioduro de etilo disueltos en su volumen de éter, terminada la adición se calienta a reflujo durante una hora, se deja enfriar y se incorpora una solución de 155 grs (0,9 moles) de benzofenona en igual volumen de éter; la reacción se completa por calefacción a reflujo durante una hora más. La masa resultante se hidroliza con solución de cloruro amónico y hielo; la capa etérea se decanta, se seca sobre cloruro cálcico y se destilan sucesivamente el disolvente y el carbinol, éste a presión reducida (p.e. 175 - 80°/17 mm.). Rendimiento 111 grs.

El líquido inicial cuaja en un sólido blanco que se recristaliza de etanol, p.f. 84-86°.

b) 1,1-Difenilpropeno.

En un matraz de 500 CC se mezclan 111 g de difeniletilcarbinol con 11 g de bisulfato potásico recién fundido; se adapta al matraz una cabeza Claisen especialmente diseñada para romper espumas y se destila a presión reducida. El 1,1-difenilpropeno se seca con cloruro cálcico y se fracciona a vacío (p.e., 149° C/11 mm.) por enfriamiento cuaja en un sólido blanco de p.f. 52°. Rendimiento, 70 grs.

c) 1-Cloro-1,1-difenilpropano. (60)

La olefina obtenida se disuelve en éter anhidro y se enfría hasta 0° C. En estas condiciones se la somete al paso de una corriente de ácido clorhídrico seco durante 19 horas, obtenida a partir de cloruro sódico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

Una vez eliminado el disolvente por destilación, el producto sólido que resulta se recristaliza en alcohol se identifica como la olefina de partida sin reaccionar.

d) 2 Cloro-1,1,difenil 1 propano . (61)

En un matraz de fondo redondo de 500 CC provisto con un embudo de bromo y un refrigerante de bolas se colocan 15 grs de 1,1 difenil etil carbinol 16 CC de piridina pura y seca. Por el embudo de bromo y en el transcurso de 4 horas se añaden 29 CC de cloruro de tionilo purificado. Durante la adición se observa la aparición de un sólido blanco cristalino que se redisuelve parcialmente según transcurre la reacción. La mezcla se calienta hasta reflujo suave durante 45 minutos, durante los cuales el sólido se disuelve completamente.

Una vez terminada la reacción, la mezcla se deja enfriar y se decanta la capa superior. Se extrae dos veces con éter sulfúrico, los extractos se reúnen con la anterior y se lavan prudentemente con agua y se dejan secar durante una noche con cloruro cálcico.

El producto así obtenido, una vez eliminado el disolvente por destilación, se rectifica por destilación a vacío (p.e. 140°/1 mm.).

1,1,1 Trifenil cloro metano. (62)



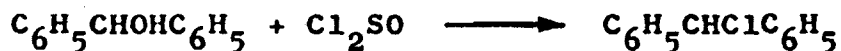
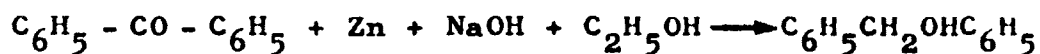
En un matraz de fondo redondo de 1 l provisto

de refrigerante de bolas con un tubo de cloruro cálcico, se coloca una disolución de 250 gr de trifenilcarbinol puro (p.f. = 161°C) en benceno. Se calienta la solución en baño de agua y se añaden 50 CC de cloruro de acetilo, recientemente destilado por el refrigerante. Se continúa la calefacción mientras la mezcla se agita vigorosamente. A los 5 minutos de terminada la adición el trifenilcarbinol sólido desaparece y resulta una solución clara, a la cual se le añaden 100 CC de cloruro de acetilo en porciones de 10 CC, durante diez minutos.

La solución se hierve a reflujo durante 1 hora y media o más: se enfría la solución sacudiendo el matraz debajo de una corriente de agua y durante la operación se añaden 200 CC de éter de petróleo por la boca del refrigerante. El trifenilclorometano se separa en cristales. La mezcla se enfría en baño de hielo durante 1 ó 2 horas y el producto se filtra y lava con 100 - 150 CC de éter de petróleo, la filtración debe ser rápida porque el trifenilclorometano se hidroliza en el aire. El sólido incoloro, después de secarse en un desecador sobre aluminio o parafina, pesa 212 - 224 gr (79 - 83% del teórico) y funde a 111 - 112°C con un previo y ligero reblandecimiento. Se pueden obtener 30 - 37 gr de cristales incoloros si concentramos el filtrado hasta 75 CC. Para este propósito el éter de petróleo y el cloruro de acetilo se desti-

lan a presión ordinaria y el ácido acético a presión reducida. La solución caliente se trata con 2 gr de carbón activo y se filtra, se repite la operación una vez más. La mezcla se filtra, se lava con 50 CC de éter de petróleo y la solución se enfría en baño de hielo. Los cristales de cloruro de trifenilmetano se filtran y lavan con 70 CC de éter de petróleo. Esta segunda cosecha de material es puro como el primero. El rendimiento total 249 - 254 gr (93% del teórico), se puede recrystalizar en benceno caliente y enfriar añadiendo 200 CC de éter de petróleo.

1-Cloro-1,1-difenilmetano.



a) 1,1-difenilcarbinol. (63)

En un matraz de fondo redondo de 3 litros y 3 bocas provisto de un agitador mecánico y un refrigerante de reflujo se disponen 200 gr (5 moles) de sosa pura en 2 litros de alcohol al 95% y 200 gr (1,1 mol) de benzofenona. Se calienta la solución a ebullición con agitación continua hasta que toma un color marrón fuerte, unos 20 minutos, entonces se añaden 200 gr de polvo de zinc en un intervalo de unos 20 minutos manteniendo la agita-

ción hasta la desaparición total del color pardo, lo que supone alrededor de una hora.

Se filtra la solución y se lava el residuo dos veces con 100 CC de alcohol caliente. El filtrado se vierte sobre 500 CC de agua fría acidificada con 425 CC de ClH concentrado. El bencidrol se separa en forma de cristales blancos que se filtran. El rendimiento del producto bruto es de 192 a 200 gr (95 - 99 % del teórico) p.f. = 65° C.

El bencidrol así obtenido se recristaliza en 200 CC de alcohol hirviendo. El filtrado se mete en una mezcla frigorífica y el producto obtenido se filtra y se ca. Se obtiene unos 140 a 145 gr de bencidrol de p.f. = 68° C.

El resto del producto se puede recuperar añadiendo agua a las aguas madres.

b) Cloruro de difenilmetano. (64)

En un matraz de 500 CC y tres bocas se añade una solución de 60 gr de bencidrol en 150 CC de tolueno seco. Se incorporan lentamente y agitando 40 gr de cloruro de tionilo purificado.

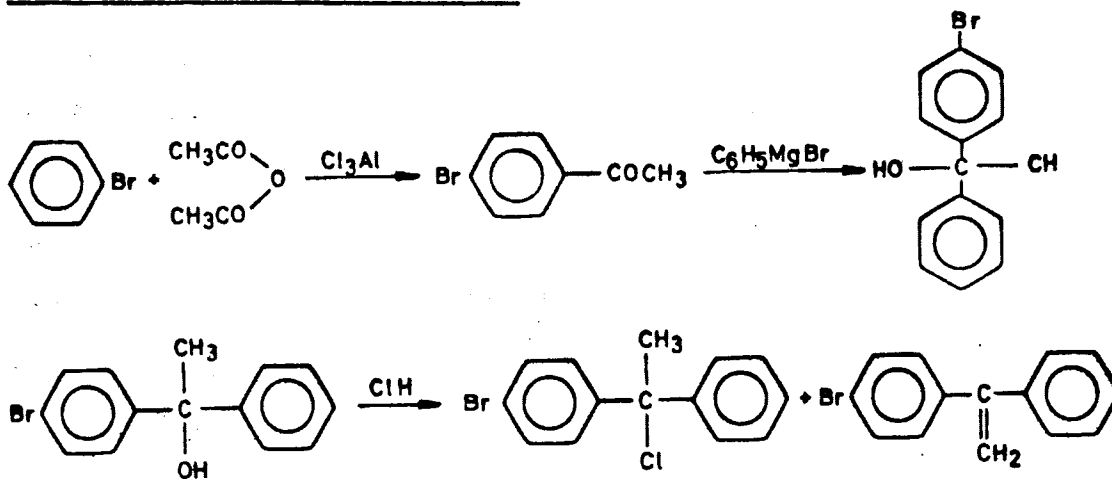
La mezcla se calienta a reflujo suave hasta que

cesa el desprendimiento de clorhídrico y sulfuroso, alrededor de dos o dos horas y media.

Se elimina entonces el tolueno y el exceso de cloruro de tionilo por destilación.

El cloruro de difenilmetano se rectifica a vacío con una columna de fraccionamiento p.e.=161-162°C. / 13 mm.

Cloro-4-bromodifenilmetano.



a) p-Bromoacetofenona. (65)

A un matraz de 3 bocas de fondo redondo y 5 l de capacidad, provisto de agitador mecánico, embudo de separación y refrigerante de reflujo conectado a un dispositivo de adsorción de gases para retener ClH se añade 392 g (2,5 moles) de bromobenceno disueltos en 1 litro de sulfuro de carbono seco ;

A esta disolución se incorporan 750 gr (5,6 moles) de Cl_3Al anhidro. La mezcla se calienta en baño de vapor hasta que se inicia un reflujo suave y entonces se añade lentamente por medio del embudo de llave 204 gr (2 moles) de anhidro acético. La incorporación total se hace en una hora. Después de la adición se mantendrá el reflujo suave durante una hora más. El desprendimiento de ClH es continuo y abundante, incluso después de la suave calefacción.

Se empalma un refrigerante a una de las bocas laterales y se destila el sulfuro de carbono sin quitar el matraz del baño de vapor. Después de eliminar el disolvente se deja que se enfríe algo y aún templado, se vierte lentamente con agitación sobre hielo machacado al que se adiciona cloruro amónico hasta saturación, de este modo sólo queda en el matraz una pequeña cantidad del producto el cual se descompone con una mezcla de hielo y cloruro amónico y se incorpora a la fracción principal.

Cada fracción de 2 l se extrae dos veces con 300 y 200 CC de benceno o éter respectivamente. Se reúnen los extractos y se lavan 2 veces más con agua. Las últimas aguas de lavado deben ser prácticamente incoloras y separarse limpiamente permitiendo que de existir algún precipitado éste se separe con el agua.

El extracto se deseca una hora con 30 gr de clo

ruro cálcico y se filtra. El disolvente se destila en baño de vapor. El residuo se destila a presión reducida utilizándose una columna corta.

La primera fracción destila a baja temperatura, después ésta se eleva rápidamente y si al efectuar la descomposición con agua se ha conseguido apartar todas las sales de aluminio, el producto destila incoloro y cristaliza en un sólido blanco que funde a 49 - 50,5° C. Rendimiento 340 - 395 gr (69 - 79% del teórico) de un producto que hierve entre límites de 3° C.

Por redestilación, el p.e. del producto es 117°/7

mm.

b) 4-Bromodifenilmetilcarbinol. (66)

A una solución de bromuro de fenil magnesio obtenida del modo habitual a partir de 129,2 gr de bromobenceno se adicionan lentamente 164 gr de p-bromo acetofenona disueltos en éter anhidro. Se calienta a reflujo durante cuatro horas, se deja enfriar y se hidroliza con una solución acuosa de cloruro amónico y hielo. La capa etérea se decanta, el residuo se extrae con éter, se reúnen los extractos y se secan sobre sulfato sódico anhidro. El disolvente se elimina por destilación y el residuo se fracciona a presión reducida.

c) Cloruro de 4-bromodifeniletilo.

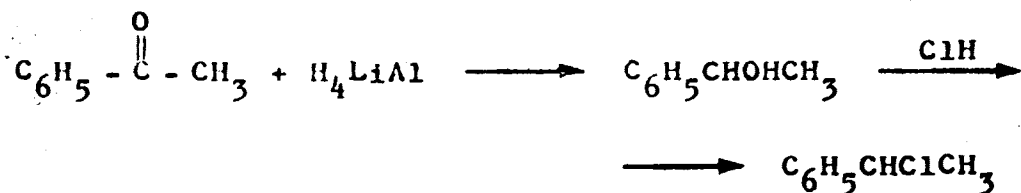
A un matraz de 500 CC de fondo redondo se añade una solución de 28 gr (0,1 mol) de 4-bromodifenilmetilcarbinol en 140 g de ClH concentrado y puro. La mezcla se agita vigorosamente por medios mecánicos durante 36 horas a temperatura ambiente. Finalizada la agitación, se decanta la capa orgánica y se lava primero con solución de bicarbonato y después dos veces con agua.

El producto se seca con sulfato magnésico y filtra. No se rectifica por destilación para evitar en lo posible la deshidrohalogenación.

d) 1-(p-bromo)fenil-1-feniletileno. (67)

A una solución de 27,7 gr (0,1 mol) de 4-bromodifenilmetilcarbinol en benceno seco contenidos en un matraz de 500 ml provisto de agitador mecánico embudo de bromo y refrigerante de reflujo con dispositivo de adsorción de gases, se añaden 10,8 gr (0,1 mol) de PCl_5 disueltos en benceno. Se mantiene la agitación de la mezcla durante 24 horas, terminada ésta se decanta la capa bencénica que se lava con 100 CC de agua y secan con sulfato magnésico. El disolvente se elimina por destilación y el cloruro se fracciona por destilación a presión reducida p.e. 135 - 140° C./0,9 mm.

1-Cloroetilbenceno.



a) Fenilmetilcarbinol . (68)

En un matraz de tres bocas provisto de agitador mecánico, embudo de llave y refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, se coloca una suspensión de 20,2 grs (0,4 moles) de hidruro de litio y aluminio en éter anhidro.

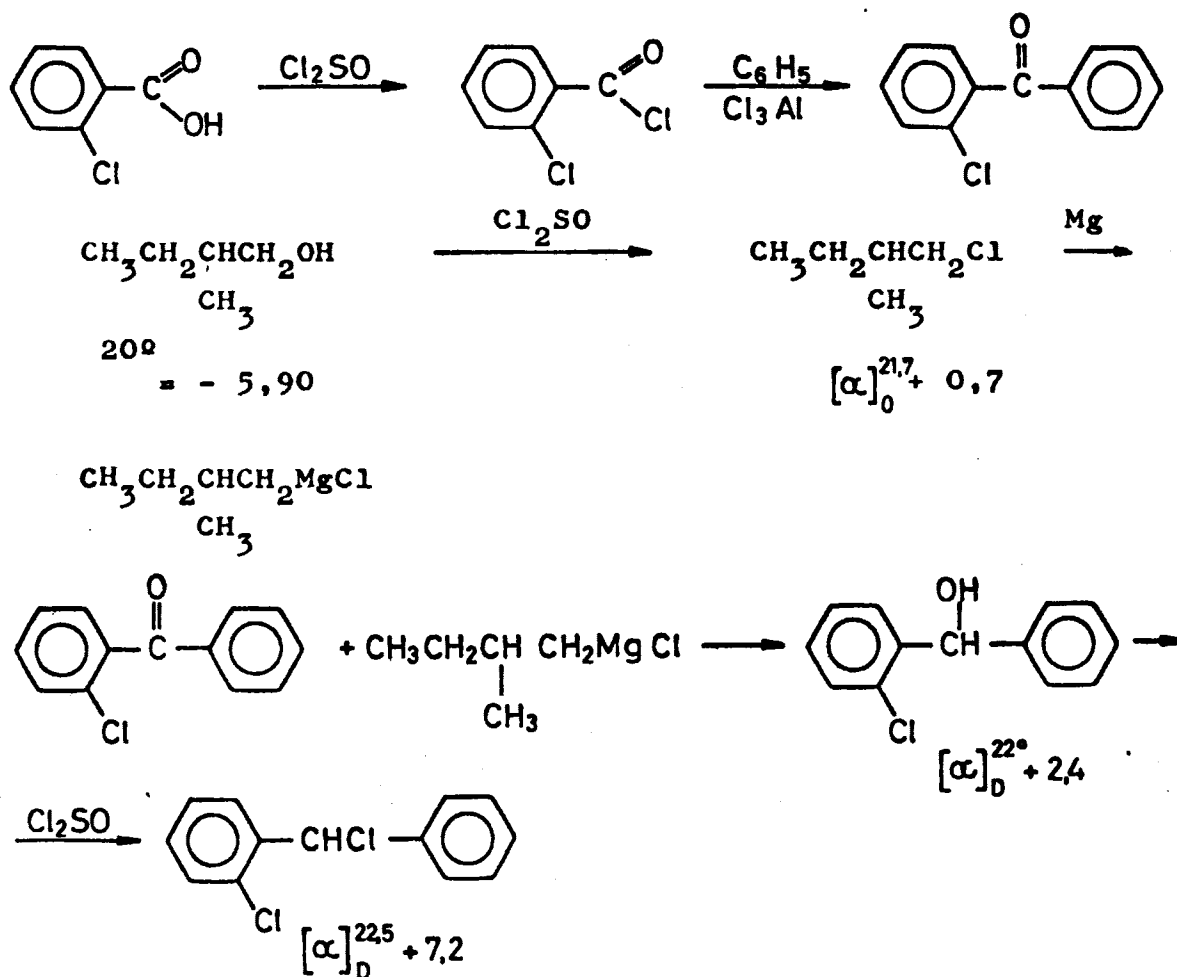
Por el embudo se gotea una solución de 200 grs (1,6 moles) de acetofenona en éter anhidro, mientras se mantiene una agitación vigorosa, terminada la adición se calienta la mezcla a reflujo suave por un periodo de dos horas.

Terminado éste se hidroliza la masa de reacción con una solución saturada de sulfato amónico. Se separa la capa orgánica y la solución acuosa se extrae dos o tres veces con éter. Se reúnen los extractos y secan con sulfato magnésico anhidro. El disolvente se elimina por destilación y el residuo se fracciona a presión reducida p. e. = 93°C./14 mm.; rendimiento 90%.

b) 1-cloroetilbenceno. (39)

A 10 gramos de fenilmetilcarbinol, se añaden 75 gramos de ácido clorhídrico concentrado y la mezcla se agita vigorosamente durante diez minutos. Esta agitación debe realizarse a temperatura ambiente, para evitar la deshidratación del alcohol. El producto se separa por decantación, y se purifica por destilación a presión reducida (p.e., 90 - 91°/33mm.). Rendimiento, 75%.

Cloruro de 2-clorodifenilmetilo.



a) Cloruro de o-clorobenzoilo. (69)

En un matraz de dos bocas provisto de un condensador de reflujo cerrado con un tubo de cloruro cálcico y embudo de bromo se disponen 5 grs (0,030 moles) de ácido o-clorobenzoico comercial (p.f.= 137°C.). Por el embudo se añade gota a gota 6 grs (0,05 moles) de cloruro de tionilo. La mezcla se calienta en baño de agua hasta que prácticamente cesa el desprendimiento de ácido clorhídrico.

El cloruro de o-clorobenzoilo resultante se rectifica por destilación a presión reducida; p.e.=87°C/9 mm. Rendimiento 87% del teórico.

b) o-Clorobenzofenona. (70)

En un matraz de tres bocas equipado con embudo de bromo, agitador mecánico y condensador de reflujo con tubo de cloruro cálcico se disponen 45 grs (0,35 moles) de tricloruro de aluminio y 100 ml de benceno. Por el embudo y con agitación continua se añaden gota a gota 56,3 grs (0,35 moles) de cloruro de o-clorobenzoilo, terminada la adición se calienta la mezcla en baño de agua hasta el cese de desprendimiento de vapores de cloruro de hidrógeno.

La mezcla caliente se vierte sobre un vaso de

precipitado que contiene 1 kilo de hielo machacado y 500 CC de ácido clorhídrico.

Se separa la capa bencénica y seca con sulfato magnésico.

La o-clorobenzofenona se purifica por destilación p.e. = 129-133^o/4 mm. El destilado al enfriar cristaliza p.f. = 44,2 - 46,5^o C. Rendimiento = 65%.

c) 1,Cloro 2,metilbutano. (71)

Se colocan cuatro moles (149 CC) de 2 metil butanol ópticamente activo comercial y cuatro moles (109 CC) de piridina en un matraz de dos litros enfriado exteriormente con un baño de hielo y sal, provisto de refrigerante de reflujo, embudo de bromo y agitador mecánico.

Se añaden los dos primeros moles (70 CC) de cloruro de tionilo en sesenta minutos y el resto rápidamente. La mezcla se deja que alcance la temperatura ambiente durante la noche. Se calienta después la mezcla en baño de agua durante veinticuatro horas. Terminado el periodo de calefacción se separa la capa inferior y la superior se trata con hielo, para descomponer el exceso de cloruro de tionilo, se lava primeramente con agua varias veces, después con solución saturada de carbonato sódico y por último nuevamente con agua.

El producto así obtenido se seca con cloruro cálcico y se destila recogiendo la fracción que pasa entre 98 y 102°C.

Esta se rectifica redestilando con una columna de 40 cm. x 2,9 cm rellena de anillos de helice, p.e. = 40°C/320 mm. $(\alpha)_D^{21,7} = +0,7$.

d) Cloruro de 2-metilbutilmagnesio. (44)

El reactivo de Grignard se prepara a partir de 18 grs (0,17 moles) de (+) cloruro 2-metil butano obtenido anteriormente y 5,6 grs (0,23 moles) de limaduras de magnesio en 200 ml de éter anhidro. La reacción se hace por el método habitual en atmósfera inerte y cuidando de mantener la temperatura por debajo de los 25°C.

e) 2,Clorodifenilcarbinol. (44)

A un matraz de tres bocas provisto de agitador mecánico, condensador de reflujo con tubo de cloruro cálcico y embudo de bromo se filtra el reactivo de Grignard obtenido anteriormente en atmósfera inerte. Por el embudo se añade una solución de o-clorobenzofenona en 16 ml de éter seco a temperatura ambiente. Se mantiene la agitación toda la noche y después se refluje en baño de vapor setenta y cinco minutos.

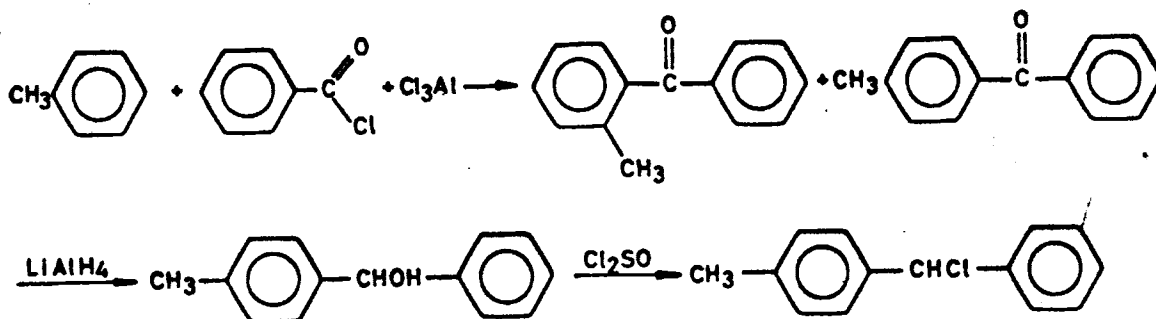
La masa de reacción se hidroliza añadiendo una

solución de 15 grs de cloruro amónico en 150 grs de agua de hielo. Se separa la capa orgánica y seca con sulfato magnésico. Una vez eliminado el éter, se rectifica el alcohol por destilación a presión reducida 140^o C./1 mm.; $\left\{ \alpha \right\}_D^{22} + 2,4$.

f) Cloruro de 2-clorodifenilmetilo. (40)

Se colocan 4,5 grs de o-clorodifenilcarbinol en un matraz de 1 litro provisto de refrigerante de reflujo, sobre el alcohol se vierten lentamente 50 CC de cloruro de tionilo y se agita la mezcla durante dos horas. Se elimina el exceso de cloruro de tionilo por destilación y el residuo se rectifica p. e. = 134^o C./2 mm. $\left\{ \alpha \right\}_D^{22,5} + 7,2$.

Cloruro de 4-metildifenilmetilo.



a) 4-Metilbenzofenona. (72)

En un matraz de tres bocas y tres litros que lleva agitador mecánico, embudo de bromo y refrigerante

de reflujo con tubo de cloruro cálcico se colocan una sus
pensión de 250 grs de tricloruro de aluminio en 350 ml
de tolueno.

Por el embudo se añaden 245 grs de cloruro de
benzoilo comercial.

La masa de reacción se calienta a reflujo sua-
ve manteniendo la agitación tres horas, terminada ésta la
mezcla se vierte sobre hielo y ácido clorhídrico hasta di
solver todo el precipitado formado. Se separa la capa or
gánica y seca con cloruro cálcico.

Se elimina el exceso de tolueno por destilación
y se rectifica el residuo por destilación a presión re-
ducida; p.e. = 140°C/2,3 mm.

b) Fenil-p-tolilcarbinol. (73)

A un matraz de un litro y dos bocas provisto de
embudo de bromo refrigerante de reflujo con tubo de clo-
ruro cálcico y agitador magnético, que contiene 4 grs de
 H_4LiAl en 50 CC de éter anhidro se añade gota a gota 55,4
grs de fenil tolil cetona en 30 CC de éter anhidro. La
mezcla se calienta a reflujo suave nueve horas. El exce-
so de hidruro se destruye añadiendo agua de hielo gota a
gota cuidadosamente. Se elimina el disolvente y el a l -

cohol se purifica por destilación a presión reducida p. e. = 135°C/0,4 mm.

c) Cloruro de 4-metildifenilmetilo. (40)

5 gramos de fenil tolil carbinol disueltos en benceno anhidro se colocan en un matraz de dos bocas con embudo de bromo y refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico. Se añaden 50 grs de cloruro de tionilo gota a gota. Terminada la adición se calienta la mezcla ocho horas a reflujo suave, ultimada la calefacción se elimina el exceso de cloruro de tionilo y el residuo se rectifica a presión reducida; p.e. = 130°C/0,4 mm.

9,10-Dibromoantraceno. (74)

En un matraz de 5 litros, provisto de un embudo de llave, de agitador y de refrigerante de reflujo, se prepara una suspensión de 300 grs (1,35-1,43 moles) de antraceno de 80-85% de pureza en 3 litros de tetracloruro de carbono; a esta suspensión se incorporan lentamente 507 grs (182 CC, 3,55 moles) de bromo. La bromación tiene lugar en frío, con separación del 9,10-dibromoantraceno, que es difícilmente soluble; para evitar que el antraceno aún no disuelto resulte recubierto por el producto que se separa, es necesario mantener una agitación vigorosa durante la reacción. Un tubo acoplado a la parte alta del refrigerante conduce el bromuro de hidrógeno

a un recipiente con agua fría, en la que se absorbe. La adición de bromo requiere aproximadamente media hora; su velocidad se regula de modo que el bromuro de hidrógeno arrastre un mínimo de bromo. Cuando se haya añadido todo el bromo la mezcla se temple suavemente en baño de vapor con agitación continua, cuidando de no calentar tan rápidamente que se ocasione una pérdida indebida de bromo por arrastre. Se continúa la calefacción hasta que la mezcla hierva suavemente durante una hora. La mezcla se deja enfriar durante algunas horas sin agitación, y el dibromo-antraceno crudo se separa por filtración. Se lava con un poco de tetracloruro de carbono frío y se seca. Así se obtienen unos 270-425 grs de un producto amarillo claro que funde a 218-219°. Para purificar el producto, se extrae con tetracloruro de carbono en caliente p.f. = 221 - -222°C.

9-Bromofenantreno. (42)

Se colocan en un matraz de tres bocas de 2 litros de capacidad, provisto de agitador mecánico, refrigerante de bolas y embudo de bromo, 1 mol de fenantreno puro disuelto en tetracloruro de carbono comercial y se añade a la solución enfriada un mol de bromo seco disuelto en el mismo disolvente, con la ayuda del embudo de goteo.

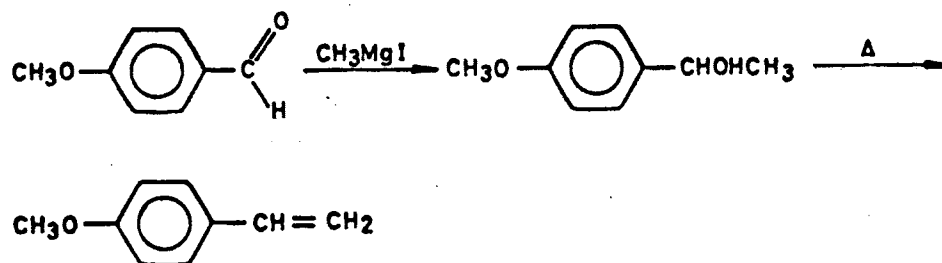
Terminada la adición se continúa la agitación

hasta que el 9-10, dibromofenantreno comienza a cristalizar como un sólido amarillo. Se destila el exceso de disolvente y el residuo se transfiere a un vaso, donde inmediatamente se funde por calefacción en baño de agua, hasta que haya cesado el desprendimiento de vapores de BrH.

El 9-bromofenantreno así obtenido, queda como un aceite que solidifica al enfriar, en una masa de cristales amarillos. Se recrystaliza en éter de petróleo p. f. = 64 °C. El rendimiento fue del 43%.

C. SINTESIS DE OLEFINAS

p-Metoxiestireno. (75)



a) 1-(p-metoxi)feniletanol.

En un matraz de 1 litro y tres bocas provisto de agitador mecánico, refrigerante de reflujo cerrado por un tubo de cloruro cálcico y embudo de llave, se disponen 29 grs (1,2 moles) de limaduras de magnesio y 170

CC de éter anhidro. Después de poner en marcha el agitador, se gotea desde el embudo una solución de 165 grs (1,1 moles) de ioduro de metilo en 160 CC de éter anhidro, a una velocidad tal que se mantenga en todo momento un reflujo suave. Cuando se ha añadido todo el ioduro de alquilo se completa la reacción por calefacción a reflujo de la mezcla durante media hora. El matraz se enfría exteriormente con hielo y se añaden gota a gota, 106 grs (0,77 moles) de anisaldehído en volumen igual de éter, abandonándose después en reposo durante toda la noche. La masa de reacción se descompone del modo habitual con solución saturada de cloruro amónico, se decanta la capa etérea, se lava con un poco de agua y seca con sulfato magnésico anhidro. Por evaporación del éter queda un residuo de carbinol bruto que se destila a presión reducida, p.e. = 127 - 129°/14 mm.

b) p-Metoxi-estireno

El carbinol obtenido en la operación anterior se deshidrata por simple destilación a la trompa aumentando muy lentamente la temperatura de calefacción. A 85-95°/11 mm pasa una mezcla de p-metoxi-estireno y agua, de la cual se separa ésta última por tratamiento con sulfato sódico anhidro. El destilado se rectifica cuidadosamente después de seco recogándose la fracción que pasa a 89-96°/11mm. Rendimiento 68 g.; 65% referido al anisaldehído.

D. REACCION ENTRE HALOGENUROS ORGANICOS Y
SISTEMAS TRIETILALUMINIO / ARENO

En un matraz de dos bocas, provisto de embudo de bromo y refrigerante de reflujo con una llave en su extremo superior que permite hacer vacio en el sistema o conectarlo a una fuente de un gas inerte, se introducen 40 CC de benceno anhidro. Se sustituye el aire del sistema por nitrógeno haciendo vacio hasta una presión de 12-15 mm e introduciendo posteriormente dicho gas puro y seco; este proceso de purga se repite 3-4 veces. En corriente de nitrógeno y con ayuda de una jeringa hipodérmica, se agregan 2,17 CC (0,16 moles) de trietilaluminio y, posteriormente, con agitación magnética continua, se incorporan, también en atmósfera rigurosamente inerte, 0,032 moles de derivado halogenado. El matraz se refrigera exteriormente durante la adición si la reacción es excesivamente viva y se calienta después a reflujo, para completar el proceso, el tiempo que se indica en cada caso. Ya a la temperatura ambiente, la masa resultante se hidroliza por adición sucesiva, gota a gota, de 50 CC de metanol-ácido clorhídrico-agua (1:1:1), la capa bencénica se decanta, se lava con agua, se seca con cloruro cálcico y la solución resultante se fracciona a presión reducida.

Los resultados obtenidos se resumen en las tablas.

TABLA I

REACTIVIDAD DE HALOGENUROS DE ALQUILO FRENTE A TRIETILALUMINIO

DERIVADO HALOGENADO			TRIETILALUMINIO		BENCENO	CONDICIONES DE REACCION		PRODUCTOS (%)
NATURALEZA	g.	moles	g.	moles	ml	t(°C)	horas	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	15,1	0,100	6,21	0,054	130	80	8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (3) + $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (10)
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	15,1	0,100	6,21	0,054	130	80	8	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (33) + $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (11)
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	17	0,170	9,6	0,085	212	90	0,5	
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	13,25	0,13	7,4	0,065	130	60	18	
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$	14	0,12	6,84	0,06	180	80	18	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (10) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (5) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (25)

TABLA I

DERIVADO HALOGENADO			TRIETILALUMINIO		BENCENO	CONDICIONES DE REACCION		PRODUCTOS (%)
NATURALEZA	g.	moles	g.	moles	ml	t (°C)	horas	
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \backslash \text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	21,4	0,154	9,2	0,081	220	80	2	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (8%) + $\text{C}_6\text{H}_5-\text{HC}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$ (2%) (1%) + polimero

TABLA II
 REACTIVIDAD DE HALOGENUROS DE FENILALQUILO FRENTE A TRIETILALUMINIO

DERIVADO HALOGENADO			TRIEFILALUMINIO		BENCENO	CONDICIONES DE REACCION		PRODUCTOS (%)
NATURALEZA	g.	moles	g.	moles	ml	t (°C)	horas	
$C_6H_5CH_2Cl$	20	0,158	9,0	0,079	197	80	2	$C_6H_5CH_2C_6H_5$ (77)
$C_6H_5CH_2Br$	27	0,158	9,0	0,079	200	80	6	$C_6H_5CH_2C_6H_5$ (61)
$C_6H_5CH_2I$	24,4	0,158	9,0	0,079	200	80	6	$C_6H_5CH_2C_6H_5$ (42)
$C_6H_5CHCl_2$	8,0	0,05	3,0	0,026	100	80	5	$(C_6H_5)CH_2C_6H_5$ (60) $(C_6H_5)_2CHCH_2CH_3$ (2)
$C_6H_5CCl_3$	9,77	0,05	3,0	0,026	100	80	5	$C_6H_5CH_2C_6H_5$ (60) $(C_6H_5)_2CHCH_2CH_3$ (1) $(C_6H_5)_3CH$ (2)
$(C_6H_5)_3CCl$	11,4	0,05	3,0	0,026	100	80	2	$(C_6H_5)_3CH$ (60)

TABLA II

DERIVADO HALOGENADO			TRIETILALUMINIO		BENCENO	CONDICIONES DE REACCION		PRODUCTOS (%)
NATURALEZA	g.	moles	g.	moles	ml	t (°C)	horas	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	10,1	0,050	3,0	0,026	100	30	1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (48) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (1) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ (2)
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	10,0	0,071	4,0	0,037	87	80	2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ (50) $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \backslash \\ \text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_3$
$(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHClC}_6\text{H}_5$	20,6	0,1	5,7	0,05	6,7	80	8	$(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$ $(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH-C}_6\text{H}_5$ $ $ C_6H_5

TABLA II

DERIVADO HALOGENADO			TRIETILALUMINIO		BENCENO	CONDICIONES DE REACCION		PRODUCTOS (%)
NATURALEZA	g.	moles	g.	moles	ml	t(°C)	horas	
$(O)ClC_6H_4CHClC_6H_5$	22,5	0,1	5,7	0,05	6,7	80	8	$(O)ClC_6H_4CH_2C_6H_5$ $(O)ClC_6H_4CHC_6H_5$ CH_2CH_3 $(O)ClC_6H_4CHC_6H_5$ C_6H_5

TABLA III

ESTUDIO DE LA REACCION CLORURO DE BENCILO FRENTE AL SISTEMA TRIETILALUMINIO / BENCENO. (*)

CLORURO DE BENCILO		TRIEFILALUMINIO		CONDICIONES DE REACCION		PRODUCTOS OBTENIDOS		
g.	moles	g.	moles	t(°C)	horas	Difenil- metano g.	Cloruro de Plata g.	Residuo polimerico g.
25,30	0,2	0,22	0,002	80	2	2,039	1,852	0,865
25,30	0,2	0,44	0,004	80	2	7,804	9,148	2,311
25,30	0,2	0,88	0,008	80	2	20,940	24,078	3,9004
25,30	0,2	1,14	0,01	80	2	23,701	25,376	5,2303

(*) En todas las experiencias realizadas se empleó como disolvente 195 ml de benceno.

TABLA IV

REACTIVIDAD DE HALOGENUROS AROMATICOS Y OLEFINICOS FRENTE A TRIALQUILALUMINIO

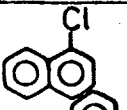
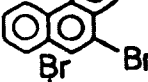
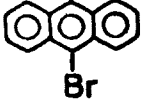
DERIVADO HALOGENADO			TRIIETILALUMINIO		BENCENO	CONDICIONES DE REACCION		PRODUCTOS (%)
NATURALEZA	g.	moles	g.	moles	ml	t(°C)	horas	.
	15,5	0,1	5,7	0,05	6,7	100	8	_____
	25,7	0,1	5,7	0,05	6,7	100	8	_____
	16,8	0,05	2,8	0,025	3,4	100	8	_____
$(C_6H_5)_2-C=CCl-CH_3$	2,97	0,013	0,79	0,007	40	100	23	_____
$C_6H_5C=CHCl$ $C_6H_5Br(p)$	4,18	0,014	0,79	0,007	40	100	40	_____

TABLA V
 REACCION DE DERIVADOS HALOGENADOS AROMATICOS CON TRIETILALUMINIO EN EL SENO DE HIDROCARBUROS DISTINTOS DE BENCENO

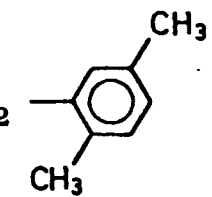
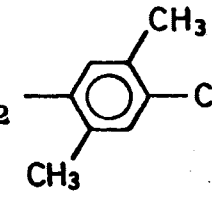
DERIVADO HALOGENADO			TRIEFILALUMINIO		DISOLVENTE		CONDICIONES DE REACCION		PRODUCTOS (%)
NATURALEZA	g.	moles	g.	moles	Naturaleza	ml	t(°C)	horas	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	25	0,182	10,3	0,091	tolueno	40	100	3	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (p) () $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (o) ()
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	22,4	0,182	10,3	0,091	(p)xileno	120	130	3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 

TABLA VI

REACTIVIDAD DE COMPUESTOS HALOGENURO ORGANICO / TRIETILALUMINIO SOBRE COMPUESTOS OLEFINICO


DERIVADO HALOGENADO			TRIETILALUMINIO		DISOLVENTE		CONDICIONES DE REACCION		PRODUCTOS (%)
NATURALEZA	g.	moles	g.	moles	Naturaleza	ml	t(°C)	horas	
$C_6H_5 \begin{array}{c} CHCH_3 \\ \\ Cl \end{array}$	10,0	0,071	4,0	0,037	Ciclohexeno	80	60	2	$C_6H_5 \begin{array}{c} CH \\ \\ CH_3 \end{array}$  + $C_6H_5 \begin{array}{c} CHCH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$ + $C_6H_5 \begin{array}{c} CH_2CH_3 \end{array}$
CH_3-CH_2-Br	19,5	0,18	10,3	0,09	Ciclohexeno	130	60	2	Polimero
$CH_3(CH_2)_3CH_2-Br$	15,1	0,10	6,21	0,054	Ciclohexeno	130	60	8	Polimero
$CH_3 \begin{array}{c} CHCH_2CH_2Br \\ \\ CH_3 \end{array}$	15,1	0,10	6,21	0,054	Ciclohexeno	130	60	8	Polimero
$CH_2 \begin{array}{c} Cl-CCl-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	22,8	0,18	10,3	0,09	Ciclohexeno	130	60	8	Polimero
$CH_2=CH-Br$	19,2	0,18	10,3	0,09	Ciclohexeno	130	60	2	Polimero
$C_6H_5CH_2Cl$	20	0,158	9,0	0,079	Ciclohexeno	197	80	2	Polimero
$C_6H_5-CH_2-CH_2Cl$	10,0	0,071	4,0	0,037	Ciclohexeno	87	80	2	Polimero

TABLA VII

REACTIVIDAD DE COMPUESTOS HALOGENURO ORGANICO / TRIISOBUTILALUMINIO SOBRE COMPUESTOS OLEFINIC

DERIVADO HALOGENADO			TRIISOBUTILALUMINIO		DISOLVENTE		CONDICIONES DE REACCION		PRODUCTOS
NATURALEZA	g.	moles	g.	moles	Naturaleza	ml	t(°C)	horas	
$C_6H_5CH(Cl)CH_3$	10,0	0,071	6,9	0,035	Ciclohexeno	80	60	2	Polímero
CH_3CH_2Br	19,5	0,08	17,8	0,09	Ciclohexeno	130	60	2	Polímero
$CH_3(CH_2)_3CH_2Br$	15,1	0,10	10,6	0,054	Ciclohexeno	130	60	2	Polímero
$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br$	15,1	0,10	10,6	0,054	Ciclohexeno	130	60	2	Polímero
$CH_2Cl-CCl(CH_3)-CH_3$	22,8	0,18	17,8	0,09	Ciclohexeno	130	60	2	Polímero
$CH_2=CHBr$	19,2	0,18	17,8	0,09	Ciclohexeno	130	60	2	Polímero
$C_6H_5CH_2Cl$	20	0,158	15,6	0,079	Ciclohexeno	130	60	2	Polímero
$C_6H_5CH_2CH_2Cl$	10,0	0,071	7,3	0,037	Ciclohexeno	130	60	2	Polímero

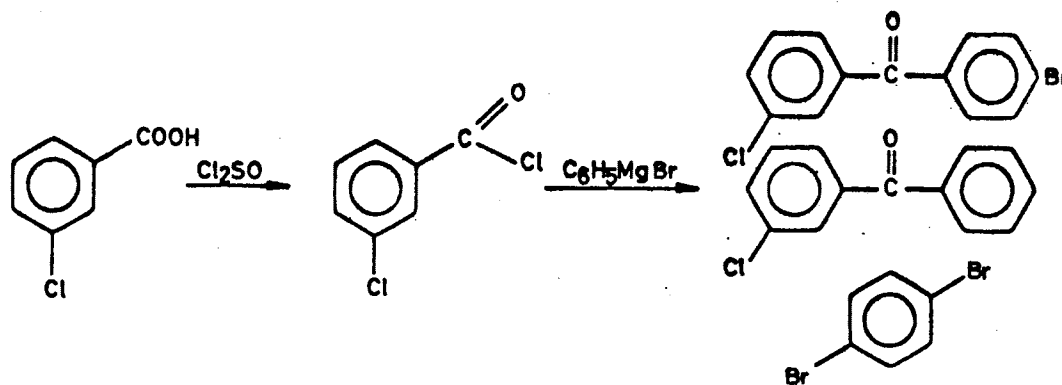
TABLA VIII

ACCION DEL TRIETILALUMINIO SOBRE OTROS SISTEMAS ORGANICOS

COMPUESTO AROMATICO			TRIEFILALUMINIO		BENCENO	CONDICIONES DE REACCION		PRODUCTOS (%)
NATURALEZA	g.	moles	g.	moles	ml.	t(°C)	horas	
$C_6H_5CH_2OH$ + $C_6H_5CH_2I$	9,7 19,6	0,9 0,9	10,3	0,091	227	6	80	$C_6H_5CH_2OCH_2C_6H_5$ (8)
$C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$ + $C_6H_5CH_2Cl$	7,4 8,85	0,14	7,9	0,07	195	80	2	$C_6H_5CH_2OH$ + $C_6H_5CH_2C_6H_5$
$(p)CH_3OC_6H_5CH=CH_2$	20	0,148	8,4	0,074	153	80	1,5	$(p)CH_3OC_6H_5CH=CH_2$ + polimero

E. REACCION DE CLORUROS DE ACIDO CON BROMOBENCENO
CATALIZADA POR CLORURO DE ALUMINIO .

m-Clorobenzofenona.



a) Cloruro de m-clorobenzoylo.

En un matraz de 500 ml y tres bocas provisto de refrigerante de bolas con tubo de cloruro cálcico, embudo de bromo y agitador mecánico, se colocan 157 grs (1 mol) de ácido m-clorobenzoico. Sobre él se dejan caer gota a gota y agitando, continuamente, 142 grs (1,2 moles) de cloruro de tionilo y se mantiene la mezcla a reflujo suave durante cuatro horas.

El producto de reacción se purifica por destilación a presión reducida $110^\circ\text{C}/15$ mm. Rto. 79,1%.

b) 3,Cloro 4'bromobenzofenona y 3,clorobenzofenona. (50)

En un matraz de 1 litro con agitador mecánico, embudo de separación y refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico se colocan 57,5 grs (0,33 moles) del ácido m-clorobenzoico y 56,7 grs (0,5 moles) de tricloruro de aluminio. Sobre ellos se añade gota a gota y con agitación, 144 cc de bromobenceno. Cuando se ha terminado la adición se calienta la mezcla a reflujo cien horas hasta el cese total de desprendimiento de vapores de cloruro de hidrógeno.

Se vierte la mezcla con agitación a un vaso de precipitado que contenga hielo y ácido clorhídrico. Terminada la hidrólisis se separa la capa orgánica y se extrae con éter repetidas veces. La solución orgánica se seca con cloruro cálcico y se destila a presión reducida.

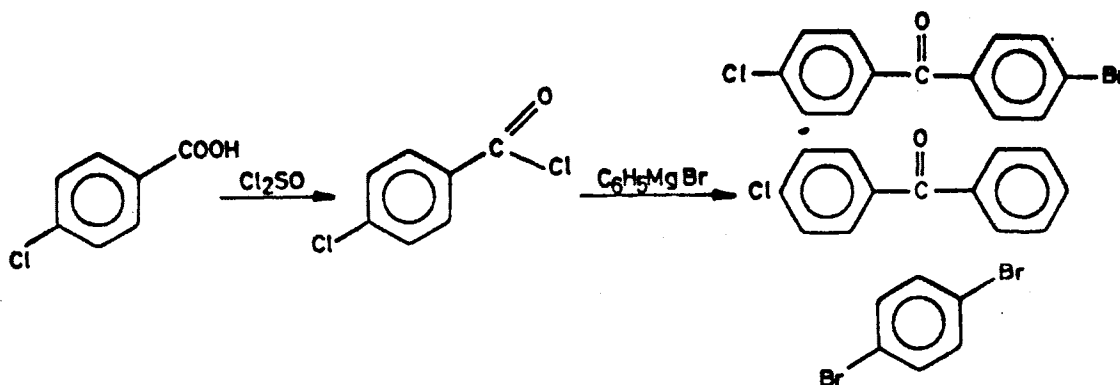
En primer lugar pasa el exceso de bromobenceno, p.e. 155°C/760 mm seguido de una fracción a 77°C/4,5 mm que se identifica mediante sus espectros IR y RMN como p-dibromobenceno.

A 140-160°C/2 mm se recoge un producto que solidifica en forma de láminas rosadas. Su cromatografía en capa fina, empleando benceno - éter de petróleo (1:1) revela que lo constituyen dos compuestos diferentes. Para su separación se utiliza una columna de 50 cm de altu-

ra por 6 cm de diámetro rellena de gel de sílice (0.002-0,05 μ), y como eluyente mezcla benceno-éter de petróleo (40-60° C) (1:1).

El aislamiento y purificación de las cetonas obtenidas se completa recristalizando en alcohol. Rto. 40% para 3,cloro benzofenona y 12% para la 3,cloro 4'bromobenzofenona.

p-Clorobenzofenona.



a) Cloruro de p-clorobenzoilo.

En un sistema análogo al empleado en la obtención de su isómero metasustituido, se colocan 157 grs (1 mol) de ácido p-clorobenzoico. Sobre él se añaden gota a gota 142 grs (1,2 moles) de cloruro de tionilo, terminada la adición se calienta a reflujo 4 horas.

Realizada la hidrólisis y extracción como en el caso anterior, el cloruro de ácido se purificó por desti

lación a presión reducida p.e. = 131-133°C/39 mm.

b) 4 cloro 4' bromobenzofenona y 4 clorobenzofenona.

La obtención se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Gomberg (52) para la 3,4'dibromobenzofenona.

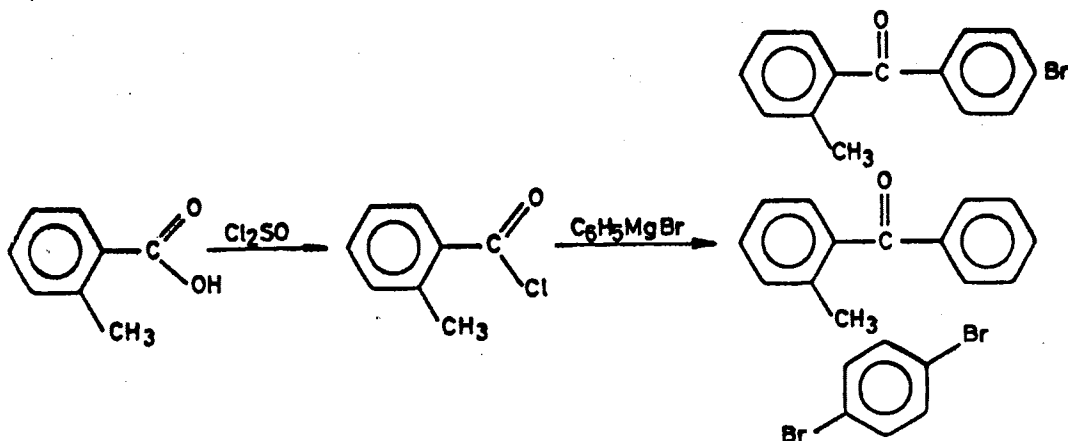
El dispositivo usado fue análogo al del caso anterior. Se emplearon 60 grs de Cl_3Al sobre el que se añadió 160 CC de bromobenceno de una vez y después gota a gota y con agitación, el cloruro de ácido obtenido en el paso anterior. Se calentó y agitó la mezcla 5 horas. Una vez terminada la adición y ultimado el periodo de calefacción se procedió a su hidrólisis, del modo habitual. La masa de reacción se destiló a presión reducida, obteniéndose una primera fracción consistente en bromobenceno seguida de otra que pasa a 145-155°C. a 140 mm: y que se identificó como p-dibromobenceno.

El residuo se fraccionó y purificó por cromatografía en columna de iguales características a la empleada en el caso anterior. El eluyente fue una mezcla benceno-éter de petróleo de p.e. = (40-60°C) (3:1).

Los productos eluidos de la columna se recrystalizaron de alcohol. El Rto. fue comparable al de su isó

mero metadisustituido.

2-Metil 4'bromo benzofenona y 2 metilbenzofenona.



a) Cloruro de o-tolilo. (76)

En un matraz de fondo redondo de un litro de ca pacidad provisto de un refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico, se colocan 133 grs (1 mol) de ácido o-toluico. Se calienta hasta conseguir su fusión y a con tinuación se le incorpora durante el curso de una hora 143 grs (1,2 moles) de cloruro de tionilo, mediante un embudo de separación adaptado al cuello del matraz.

Una vez terminada la adición, se calienta la mez cla durante media hora y a continuación se destila el ex ceso de cloruro de tionilo. El cloruro del ácido crudo así obtenido se purifica por destilación p.e. = 125°C/660 mm.

b) 2 Metil 4' bromobenzofenona y 2 metilbenzofenona.(77)

Se empleó un procedimiento análogo al de los casos anteriores: un matraz de tres bocas, de fondo redondo, de un litro de capacidad provisto de agitador mecánico, embudo de separación y refrigerante de reflujo se introducen 224,2 ml de bromobenceno y se incorporan 66,1 grs de cloruro de aluminio anhidro.

La mezcla se calienta en baño de vapor hasta que se inicia un reflujo suave, y entonces, se añaden lentamente, por medio del embudo de llave, 69,6 grs de cloruro de o-tolilo. La incorporación total debe efectuarse en el periodo aproximado de una hora. Debe mantenerse un reflujo suave, mientras se incorpora el cloruro del ácido y durante una hora más. La reacción va acompañada de un desprendimiento abundante de cloruro de hidrógeno, que no cesa por completo aún después de la calefacción subsiguiente.

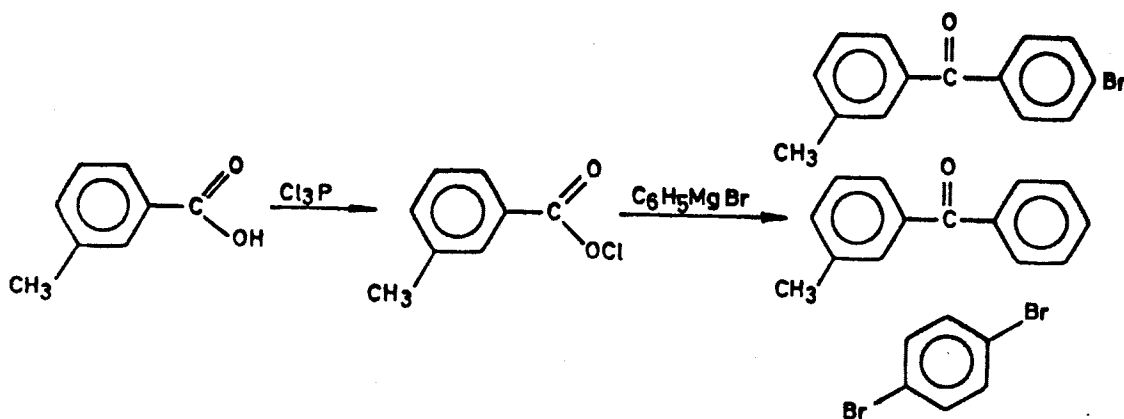
Se deja que la mezcla reaccionante se enfríe un poco, pero estando aún templada, se vierte lentamente y con agitación sobre hielo machacado al que se ha adicionado ácido sulfúrico. De este modo, se descompone el producto de adición del cloruro de aluminio.

El producto de reacción se extrae con éter en pequeñas porciones, por dos veces, y se reúnen los extractos.

El disolvente se separa por destilación y el residuo se destila a presión reducida con columna de fraccionamiento, obteniéndose una primera fracción que solidifica, constituida por p-dibromobenceno, una segunda de 2-metilbenzofenona p.f. = 28° C, seguida de otra p.e. = 140°/2 mm constituida por 4'-bromo 2 metilbenzofenona.

Se purifican por recristalización en alcohol.

3-Metil 4'-bromobenzofenona y 3 metilbenzofenona.



a) Cloruro de m tolilo.(78)

133 grs. (1 mol) del ácido se colocan en un matraz de Wurtz, en una de cuyas bocas laterales se pone un condensador. El matraz se calienta a 110°. Una vez alcanzada la temperatura se añaden gradualmente 165 grs (1,2 moles) de PCl₃ mediante un embudo. Hay desprendimiento abundante de ClH.

Terminada la adición se calienta hasta 170° una hora y media.

Se destila el exceso de Cl₃P y el residuo se pu

rifica por destilación a presión reducida p.e. =
= 109° C/8 mm.

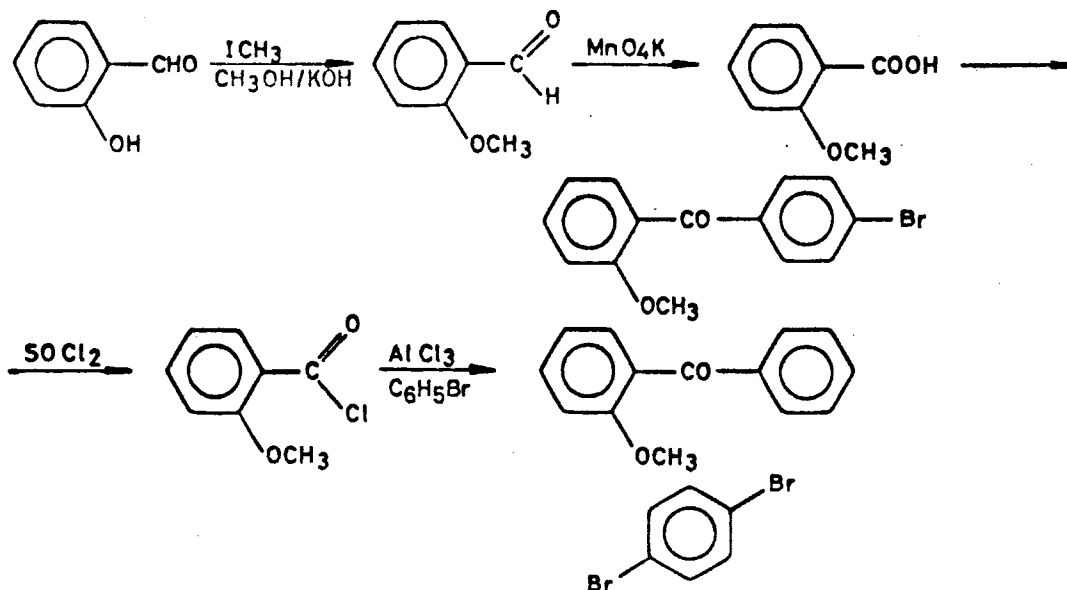
b) 3-Metil 4'-bromobenzofenona y 2 metilbenzofenona.

Se mezclan en un matraz bien seco, 250 CC de bromobenceno con 70 grs de Cl_3Al purísimo con agitación. Se añaden mediante un embudo de bromo 73,7 grs (0,4 moles) de cloruro de p-tolilo, poco a poco manteniendo un reflujo suave. Terminada la adición, se calienta a 80° C un periodo de 3 horas, hasta que cesa el desprendimiento de ClH .

Terminada la adición se destruye el Cl_3Al del modo habitual. Se extrae con éter.

El producto orgánico una vez eliminado el éter, y el exceso de bromobenceno se fracciona por destilación a presión reducida, se obtienen así tres fracciones constituidas por p-dibromobenceno p.f. = 115° C., 3 metilbenzofenona p.e. = 310° C. y 4'-bromo 3 metilbenzofenona p.f. = 109° C.

2-Metoxi 4-bromobenzofenona y 2 metoxibenzofenona .



a) o-Metoxibenzaldehido.

Se calienta a reflujo en un baño de vapor, durante ocho horas, una mezcla equimolecular de aldehído salicílico, yoduro de metilo e hidróxido potásico con 350 ml de metanol. Se separan por destilación el metanol y el yoduro de metilo en exceso y el aldehído se arrastra en corriente de vapor. Se extrae dos veces con éter, se lavan los extractos con solución diluida de hidróxido sódico para eliminar el aldehído no metilado, se seca con sulfato sódico anhidro y se elimina el disolvente por destilación. El o-metoxibenzaldehído así obtenido se purifica por destilación p.e. = 243° C.

b) Acido o-metoxibenzoico.

Se disponen en un matraz de 2 litros, provisto de refrigerante de reflujo, embudo de bromo y agitador mecánico, doce grs de o-metoxibenzaldehído disueltos en 500 ml. de sosa 2N; se añaden 100 grs permanganato potásico en solución acuosa en un intervalo de media hora. Se continúa la agitación hasta que persista el color rosa de la solución, entonces se destruye el exceso de permanganato por adición de una gota de alcohol etílico y se calienta la mezcla de reacción en baño de vapor hasta unos 60-70° C.

Se filtra el bióxido de manganeso y el filtrado se concentra hasta la mitad de su volúmen, precipitando entonces el ácido o-metoxibenzoico por adición de ácido clorhídrico diluido.

Se obtienen 29,2 grs de un sólido blanco de difícil purificación, que se recrystaliza en mezcla de alcohol-agua p.f. = 101° C.

c) Cloruro de o-metoxibenzoilo.

En un matraz de tres bocas, provisto de agitador mecánico, refrigerante de reflujo y embudo de llave, se coloca una disolución de 29,2 grs de ácido o-metoxibenzoico en benceno, al que se añade una gota de piridina. Se añade a la mezcla gota a gota, 40 ml de cloruro

de tionilo. Terminada la adición se calienta la mezcla de reacción durante ocho horas a reflujo suave. Finalizado el periodo de calefacción se destila el exceso de cloruro de tionilo y el producto obtenido se purifica por destilación a vacío. P.e. = 110°C/0,5 mm., P.f. = 50°C.

d) 2-metoxi-4-bromo-benzofenona y 2 metoxibenzofenona.

1) En un matraz de tres bocas de fondo redondo, provisto de agitador mecánico, refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico y embudo de separación se introducen 24 grs de tricloruro de aluminio anhidro y se cubren con bromobenceno. La mezcla se calienta en baño de vapor hasta que se inicia un reflujo suave y entonces se añade lentamente, por medio del embudo de llave, 20 grs del cloruro de ácido disuelto en bromobenceno. La incorporación total debe efectuarse en el periodo aproximado de una hora. Se debe mantener un reflujo suave mientras se incorpora el cloruro de ácido y durante una hora más.

La reacción va acompañada de un desprendimiento abundante de cloruro de hidrógeno que no cesa por completo aún después de la calefacción subsiguiente. La mezcla reaccionante se enfría un poco, pero estando aún templada se vierte lentamente con agitación sobre hielo machacado al que se ha adicionado ácido sulfúrico; de este modo se descompone el producto de adición del cloruro de

aluminio.

El producto de reacción se extrae con éter en pequeñas porciones, por dos veces, y se reúnen los extractos. El disolvente se separa por destilación y el residuo se destila a presión reducida.

El producto de reacción se identificó como p-dibromobenceno la primera fracción y una mezcla de 2-hidroxí-4'bromo benzofenona y 2 hidroxí-benzofenona. Para su identificación se procedió a la metilación conjunta de las dos benzofenonas.

2) 2 metoxi 4'bromobenzofenona y 2 metoxibenzofenona

Se calienta a reflujo en un baño de vapor, durante ocho horas, una mezcla equimolecular de 2-hidroxí-4'bromobenzofenona, 2 hidroxibenzofenona, producto bruto de la reacción anterior, yoduro de metilo e hidróxido potásico con 350 ml de metanol. Se separan por destilación el metanol y el yoduro de metilo en exceso. El producto de reacción se extrae con éter y se lava con solución diluida de hidróxido sódico, se seca con sulfato sódico anhidro y se elimina el disolvente por destilación. El producto obtenido se purifica por destilación a vacío y se identifica como 2-metoxi 4'bromo benzofenona y 2 metoxibenzofenona.

F. TÉCNICA CROMATOGRÁFICA

La separación de algunas de las cetonas obtenidas se hizo por cromatografía según se indicó en cada caso.

La separación se hizo mediante una columna de vidrio de 50 cm de altura por 6 cm de diámetro, rellena con grano de gel de sílice de tamaño comprendido entre 0,002 - 0,05 m μ .

El análisis de las distintas fracciones eluidas se hizo por cromatografía en capa fina.

Preparación de las placas:

Se pesan exactamente 25 grs de gel de sílice G, se hace una papilla homogénea vertiendo primeramente 35 CC de agua destilada sobre ella y acto seguido 15 CC más. Esta suspensión se aplica sobre las placas formando una capa de espesor aproximadamente igual.

Se dejan secar en estufa a 150° una noche.

Revelador.

Se emplearon dos reveladores indistintamente.

a) 0,3 grs de iodo en 100 ml de cloroformo.

b) 1 gr de 2,4 dinitrofenilhidracina en 1.000 ml de etanol. Añadir 10 ml de ClH (d = 1,19).

Disolventes empleados :

- 75% de benceno - 25% éter de petróleo (40-60°C)
- 50% de benceno - 50% éter de petróleo (40-60°C)
- 95% de benceno - 5% de metanol
- 70% de hexano - 30% de acetato de etilo
- 90% de cloroformo - 10% de acetato de etilo

El disolvente que resultó más efectivo para la separación de las distintas benzofenonas empleadas, fue el reseñado en segundo lugar.

CONCLUSIONES

VIII CONCLUSIONES

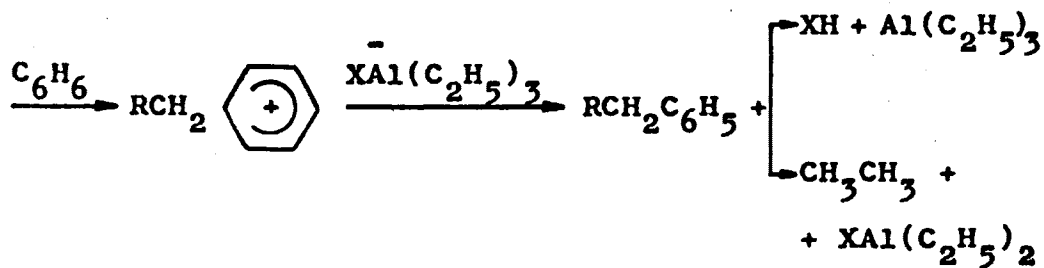
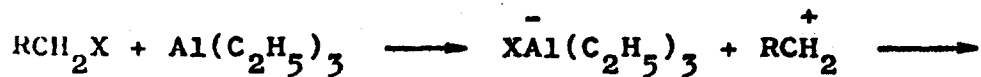
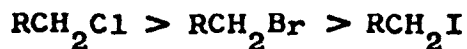
Con el objeto último de determinar el tipo de intervención que tienen los trialquilaluminios en la formación de catalizadores estereoespecíficos para la polimerización de olefinas y su posible influencia en la terminación de dichos procesos, se ha estudiado la reacción de numerosos halogenuros orgánicos con trietilaluminio en presencia de benceno.

Estas investigaciones se han complementado con el estudio de algunos problemas derivados de la línea general de trabajo y planteados a lo largo de la misma.

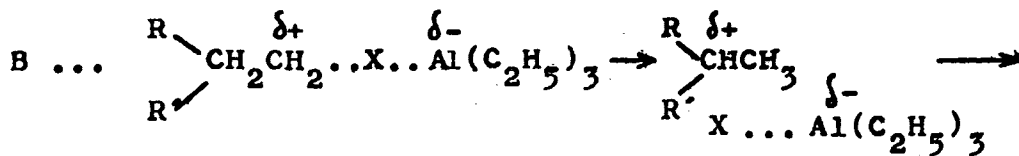
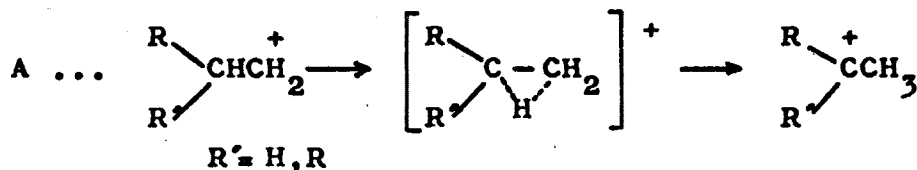
De las investigaciones realizadas pueden derivarse las siguientes CONCLUSIONES :

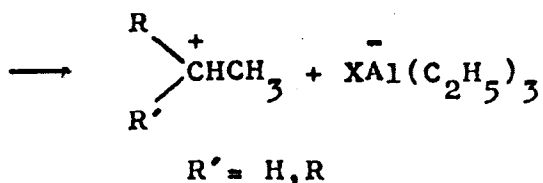
- 1.- Los compuestos monohalogenados pueden originar el ca tión carbonio resultante de la eliminación de un ión halogenuro por acción del trialquilaluminio. Dicho cation, en presencia de benceno, inicia un proceso de alquilación nucleófila del núcleo aromático que finaliza en el fenilalcano respectivo. La reactivi-

dad de los distintos tipos de halogenuros de alquilo estudiados varía en el orden.

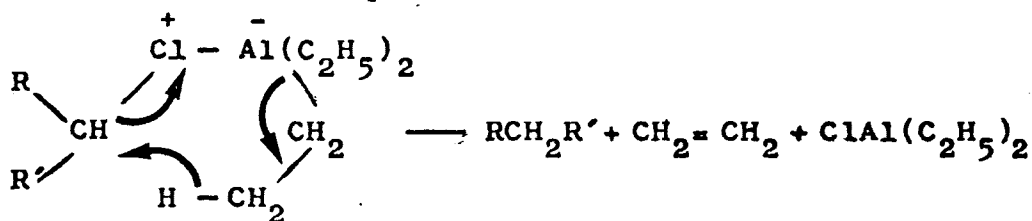


2.- Los cationes carbonio a que se refiere la conclusión anterior se isomerizan total o parcialmente a lo largo del proceso para dar lugar, bien al fenilalcano más ramificado, bien a una mezcla de éste con el resultante de la alquilación del núcleo aromático por el catión original. Dicha isomerización puede transcurrir de acuerdo con un mecanismo de Whitmore (A) o una transposición de tipo Wagner - Meerwein (B)

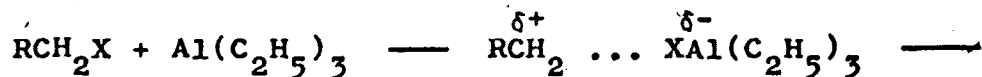




3.- Otra vía de transformación de los halogenuros de alquilo considerados frente al sistema trialquilaluminio/benceno, consiste en la hidrogenólisis del enlace carbono/halógeno original (al estado de complejo con el compuesto organometálico) por acción del trialquilaluminio. De acuerdo con este hecho, el fenilalcano lineal, el ramificado, o la mezcla de ambos, resultan acompañados del hidrocarburo referible al compuesto halogenado, que se forma en proporciones variables entre amplios límites.

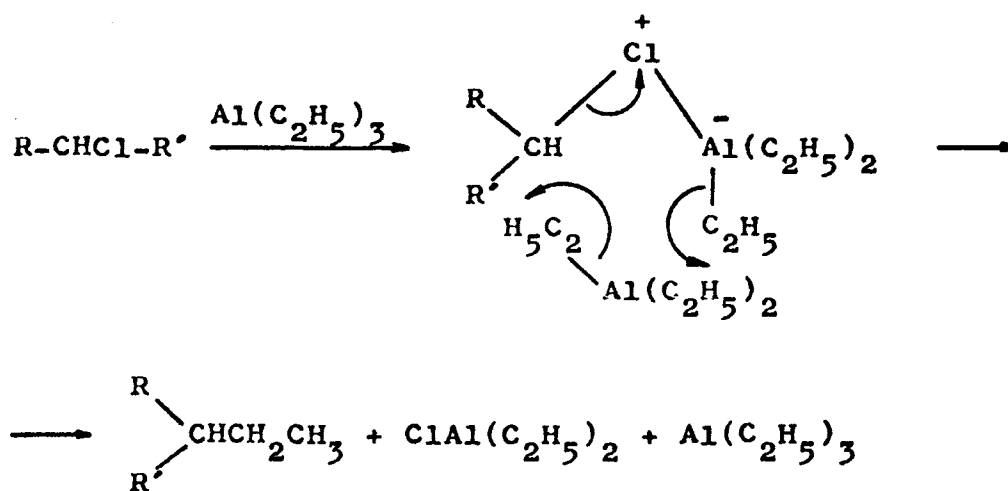


4.- Los halogenuros de alquilo, por acción del sistema, trietilaluminio/benceno, pueden también alquilarse, con producción de un hidrocarburo homólogo de mayor magnitud molecular que aparece en numerosos casos como producto secundario de la reacción





- 5.- El estudio del proceso de alquilación a que se refiere la conclusión cuarta con derivados halogenados ópticamente activos, demuestra que dicha reacción transcurre por un mecanismo bimolecular, a través de un desplazamiento circular de electrones.



- 6.- Los compuestos monohalogenados que poseen el átomo de halógeno unido directamente a un carbono aromático (de tipo bencénico, naftalénico, fenantrénico o antracénico) son totalmente inertes frente al sistema trietilaluminio/benceno.
- 7.- Los hidrocarburos gem-polihalogenados experimentan los procesos de alquilación, de reducción y de arilación citados en conclusiones anteriores. En estos

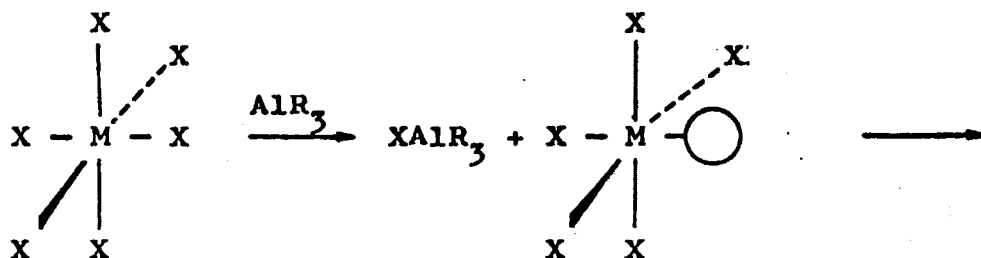
casos la extensión con que transcurren las tres reacciones depende del grado de impedimento estérico del halógeno en el compuesto inicial o en alguno de los intermedios a que da origen. En términos generales, la reducción y la alquilación son fuertemente predominantes.

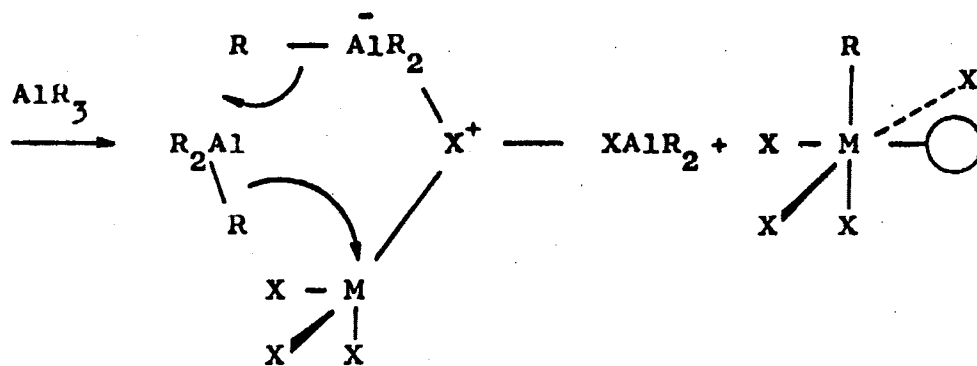
8.- La relación molar óptima trietilaluminio/derivado halogenado en todos los procesos anteriores es 1:2.

Dicha proporción se obtiene como resultado de experiencias comparativas en las que se valoran los productos gaseosos de reacción.

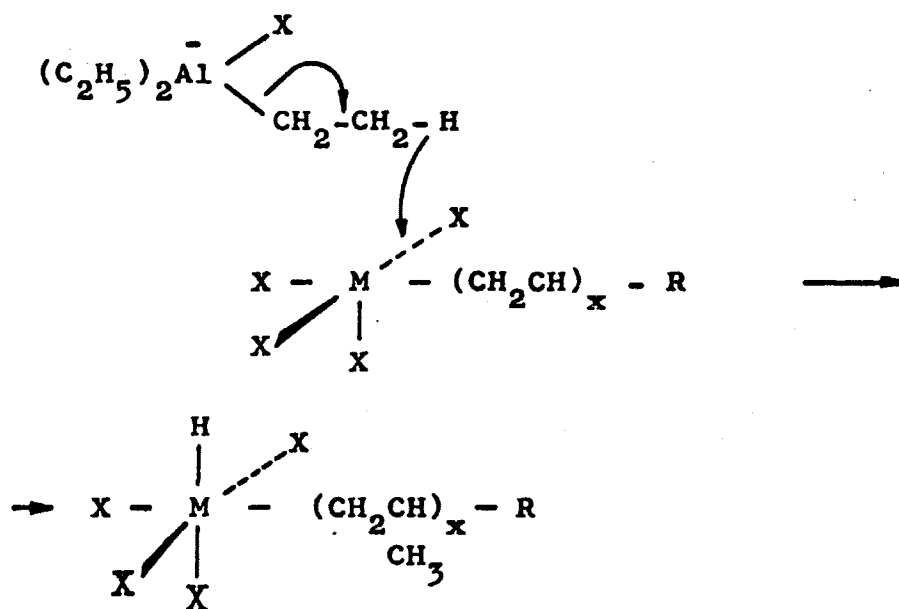
9.- La generalización a los sistemas catalíticos que gobiernan los procesos de polimerización estereoespecífica de olefinas, de los resultados obtenidos utilizando halogenuros orgánicos como modelo, permite establecer los siguientes mecanismos de formación y de bloqueo de los centros activos.

a) Formación de la especie catalítica.





b) Inactivación del centro activo.



M = metal de transición

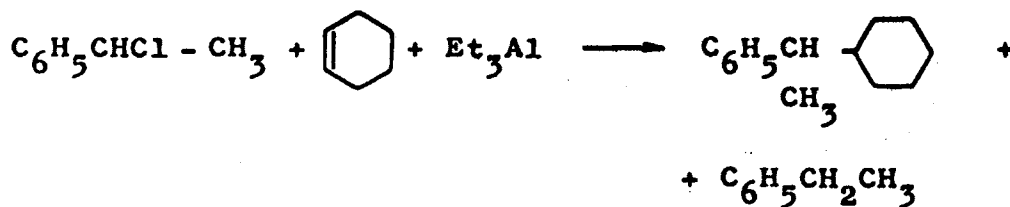
X = halógeno o grupo negativo

10.- Los halogenuros orgánicos saturados reaccionan asimismo con sistemas trialquilaluminio/compuesto olefínico de acuerdo con dos esquemas principales de

transformación:

a) Ataque del catión carbonio a que se refiere la conclusión primera al enlace etilénico y reducción ulterior del ión carbonio resultante de esta primera fase.

Como uno de los ejemplos más característicos, el 1-cloro-1-feniletano origina 1-ciclohexil-1-feniletano y etilbenceno por reacción con el sistema trietilaluminio/ciclohexeno.



b) Polimerización catiónica del compuesto olefínico iniciada por el catión carbonio resultante del ataque del trietilaluminio al halogenuro inicial. Los polímeros resultantes no poseen estructura cristalina.

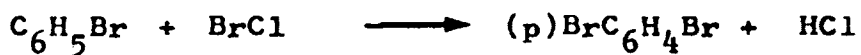
11.- Los trialquilaluminios se muestran asimismo especialmente activos frente a otros sistemas orgánicos:

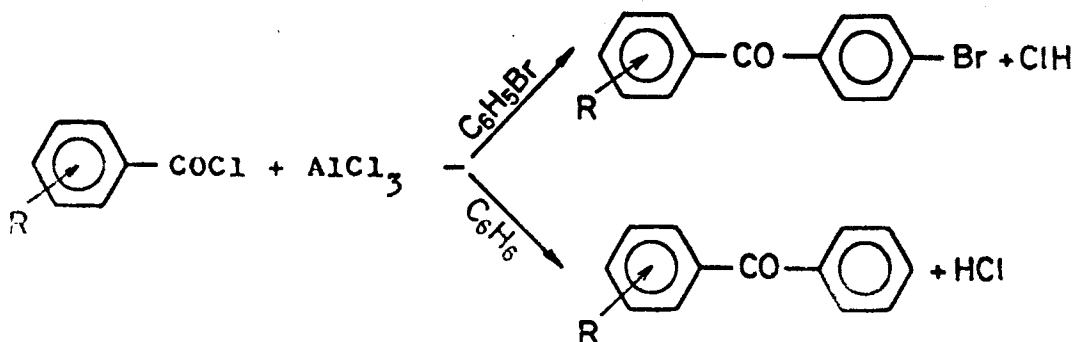
a) Con yoduro de bencilo y alcohol bencílico originan éter dibencílico (rendimientos superiores al 80 por ciento) como único producto no volátil.

b) Con cloruro de bencilo y benzaldehído se produce la reducción del oxocompuesto e, independientemente, la arilación del derivado halogenado. Por el contrario, el citado compuesto organometálico no produce transformación alguna frente al sistema p-metoxiestireno/benceno.

12.- En relación con la síntesis de bromobenzofenonas sustituidas, los cloruros de acilo aromáticos reaccionan con bromobenceno en presencia de cloruro de aluminio anhidro con formación de la correspondiente benzofenona exenta de bromo - producto principal -, acompañada de la previsible bromobenzofenona sustituida. En todos los p-dibromobenceno como producto polihalogenado. En el caso de cloruros de metoxibenzoilo ambas cetonas resultan desmetiladas.

13.- Se interpreta la reacción anterior por formación de cloruro de bromo y ataque ulterior de este al bromobenceno, de acuerdo con los siguientes esquemas de transformación:





14.- Todos los productos citados obtenidos en las distintas reacciones objeto de estudio se han identificado inequívocamente mediante la comparación de sus constantes físicas características con las existentes en la bibliografía (en el caso de compuestos ya descritos) y mediante los espectros I.R. y RMN, y su análisis cuantitativo cuando las sustancias se han obtenido por vez primera.

BIBLIOGRAFIA

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
5780 SOUTH CAMPUS DRIVE
CHICAGO, ILLINOIS 60637

BIBLIOGRAFIA

- (1) Cosee, P. *Tetrahedron Letters*, 12, 17 (1960). *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1226 (1962).
- (2) Mark, H.F., *Briths Plastics Exhibition, Londres, julio 1957* McGowan, J.C. y Ford, B.M. *J. Chem. Soc.*, 1149 (1958).
- (3) Cartmell, E. y Fowles, G.W.A. "Valencia y Estructura Molecular", Reverté, S.A., Barcelona, 1964, págs. 231-244.
- (4) Nesmeyanow, A.N. y Sokolik, R.A. "The Organic Compounds of Boron, Aluminium, Gallium, Indium and Thallium". Noth-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1967, pág. 443-449.
- (5) Takharkin, L.I. y Khorlina, I.M. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim, Nauk.*, 1144 (1961). Grignard, V. y Jenkins, R.L. *Compt. Rend.*, 179, 89 (1924). Ziegler, K., Schneider, K. y Schneider, J. *Ann.*, 263, 9 (1959). Miller, A.E.G., Bliss, J.W. y Schwartzman, L.H. *J. Org. Chem.*, 24, 627 (1959).
- (6) Zakharkin, L.I. y Khorlina, I.M. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, 2255 (1959).
- (7) Zakharkin, L.I. y Khorlina, I.M., *ibid.*, 2146 (1959).
- (8) Zakharkin, L.I. y Khorlina, I.M., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*; 116, 422 (1957). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd.*

Khim Nauk, 550 (1959).

- (9) Zakharkin, L.I. y Okhlobystin, O. Yu.; Dokl. Akad. Nauk SSSR, 116, 236 (1957). Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1942 (1959).
- (10) Ziegler, K. Suomen Kemistilehti A, 30, 109 (1957); Chem. Zentr. 1733 (1959). Compt. Rend. du XXXIe Congrès International de Chimie Industrielle, Lieja, 1958. Pat. Ital. 567.577 (1957).
- (11) Köster, R. Angew. Chem., 68, 383 (1956).
- (12) Pozamantir, A.G. y Genusov, M.L. Zh. Obshch. Khim., 32, 1175-9 (1962); Chem. Abstr., 58, 2463 (1963). Kaar, H. y Shrindlermann, G. Eesti NSV Treadust e Akad. Toimetised Funsika Mat. ja Tehn. Teadusti Seer, 13 (2), 148-53 (1964); Chem. Abstr., 61 10695 (1964).
- (13) Farbwerke Hoechst, A.G., Pats. Belg. 553.447 (1956). Pechiney, Pats. Franc. 1.157.195, 1.157.196 (1958).
- (14) Ziegler, K., Martin, H. y Stefeder, J., Tetrahedron Letters, 20, 12 (1959).
- (15) Welch, F.J., Thompson, B.R., Baley, F.E. y Gates, S. Abstracts of papers, 130th Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, N.J., 1956, pág. 135.
- (16) Natta, G. International Meeting on Chemistry of Coordination Compounds, Roma, 1957.
- (17) Ludlum, D.B., Anderson, A.W. y Ashby, C.E. J. Am. Chem. Soc., 80, 1380 (1958).
- (18) Havinga, R. y Tann, Y.Y., Rec. trav. chim. Pays. Bas,

72, 56 (1960).

- (19) Badin, E.J. J. Am. Chem. Soc., 80, 6545 (1958).
- (20) Melzmann, H.J. Polymer Sci., 32, 457 (1958).
- (21) van Heerden, C.J. Polymer Sci., 34, 46 (1959).
- (22) Gilchrist, A.J. Polymer Sci., 34, 49 (1959).
- (23) Patat, F. y Sinn, H. Angew. Chem., 70, 496 (1953).
- (24) Breslow, D.S. y Newburg, N.R. J. Am. Chem. Soc., 81, 81 (1959). Chem. Eng. News, 39, 56 (1958).
- (25) Alberola, A., López Hernando, M^a del C., Delgado, J. A. y Fernández, M^a I. Comunicaciones a la XIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química, Pamplona-San Sebastián. 1967.
- (26) Pauling, L. "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 3^a ed., 1963.
- (27) Ziegler, K., Saner, H., Bruns, L., Froitzheim-Kühlhorn, H. y Schneider, J. Ann., 589, 122 (1954). Ziegler, K. y Wilms, H., *ibid.*, 567, 1 (1950).
- (28) Hoberg, H. Ann., 656, 1 (1952). Rose J.B. "The Chemistry of the Cationic Polymerization", P.H.Plesch, Ed., The McMilland Co., New York, 1963, pág. 435. Miller, D.B. Tetrahedron Letters 989 (1964).
- (29) Backskai, R. J. Polymer Sci., 43, 2491 (1965).
- (30) Sanderson, R.T. Pat. USA 2.404.599 (1946).
- (31) Gandemar, M. Compt. rend., 243, 1216 (1956). Groizclean-Miginiaç, L. Ann. Chim. (Paris), 6, 1071 (1961). Weissermel, K. y Nölken, E. Makromol. Chem.,

68, 140 (1963).

- (32) Colette, J.W.; J. Org. Chem., 28, 2489 (1963). Reinheckel, H. Tetrahedron Letters, 1939 (1964).
- (33) Pozamantir, A.G. y Genusov, M.L. J. Gen. Chem. USSR, 32, 1149 (1952).
- (34) Miller, D.B.; J. Org. Chem., 31, 908 (1966).
- (35) Klages A.; Ber. 35, 3509 (1902).
- (36) Baril O.L., Hanber E.S. J. Am. Chem. Soc., 53, 1087 (1931).
Sabatier, P., Murat, M. Ann. Chim. 4, 287 (1915).
Ibid: Compt. Rend., 155, 385 (1912).
- (37) Hennion, G.F. Auspos, L.A.; J. Am. Chem. Soc. 65, 1603 (1943).
- (38) Mecke, R. y Laugenbucher, F.; "Infrared spectra of selected organic compounds", Heyden and Son, Ltd., London, esp. nº 604 Fox, J.J. y Martin, A.E.; Proc. Roy. Soc., 167 A, 257 (1938).
- (39) Norris J.F., Watt, M., Thomas R.T.; J. Am. Chem. Soc. 38, 1078 (1916).
- (40) Norris J.F., Banta C.; Am. Chem. Soc. 50, 1807 (1928).
- (41) Alberola, A., Delgado, J.A. y Fernández, M^a I.; Anales de la Real Sociedad de Física y Química 65, 517 (1969).
- (42) Heilbron J.M. y Heaton, J.S.; Organic Syntheses, Coll. Vol. I, 201.

- (43) Alberola, A., Delgado, J.A., Fernández, M^a I. y López Hernando M^a C.; Anales de la Real Sociedad de Física y Química 65, 493 (1969).
- (44) Mosher, H.S. y Parker, E.D.; J. Am. Chem. Soc. 64, 4803 (1956).
- (45) Koch, H.P.; J. Chem. Soc. 388 (1949).
- (46) Sulzbacher, M. y Bergmann, E.; J. Org. Chem., 13, 303 (1948).
- (47) Bardone, F.; Compt. Rend., 236, 828 (1953)
- (48) Datta, R.L. y Chatterjee, N.J.; J. Am. Chem. Soc., 38, 2548 (1916).
- (49) Schneller, G.H. y Smith, G.B.L.; J. Am. Chem. Soc., 70, 4057 (1948).
- (50) Gomberg, M. y Cone, L.H.; Ber., 39, 3278 (1906).
- (51) Goldschmidt, H. y Stocker, H.; Ber. 24, 2805 (1891).
- (52) Gomberg, B.; J. Am. Chem. Soc. 51, 2232 (1929).
- (53) Suzuki, K., Kajigaeschi, S. y Sano, M.; Guki G. Kag. Kyok., 16, 82 (1958).
- (54) Amin G.C. y Fha B.C.; Vidya J. Gujarat Univ. 1, 77 (1957).
- (55) Dumreicher, J.; Ber., 15, 1867 (1882).
- (56) Copisarow, M.; J. Chem. Soc., 442 (1921).
- (57) Alberola, A., Márquez, C. y Garzón, J.L.; Comunica

ciones al simposium de Altos Polímeros. XII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química; Salamanca, 1965.

- (58) Fischer, E.; Ber. 48, 101 (1915).
- (59) Sabatier P. y Murat, M.; Ann. Chim. 4, 287 (1915).
- (60) Lutz G.A., Bearse, A.E., Leonard, J.E. y Croxton F. C.; J. Am. Chem. Soc. 70, 4135 (1948).
- (61) Vogel, A.J.; A text-Book of Practical Organic Chemistry, Longmans pág. 274.
- (62) Bachmann W.E.; Organic Syntheses, XXIII, 100 (1943).
- (63) Gilman, H., Marvel, C.S. y Hansen, N.A.; Sintheses Organiques pág. 139.
- (64) Gilman, H. y Kirby, J.E.; J. Am. Chem. Soc. 48, 1735 (1926).
- (65) Adams R., Noller, C.R., Lonaut, J.B. y Kinney, C.R. Síntesis Orgánicas. Gilmann-Blatt, tomo I, pág.105.
- (66) Norris, J.F., Blake, J.T.; J. Am. Chem. Soc. 50, 1812 (1928).
- (67) Stoermer, R. y Simon, M. B. 37, 4168 (1904).
- (68) Houssa A.J.H. y Kenyon, J.; J. Chem. Soc. 2261 (1930).
- (69) Hope H. y Riley G.C.; J. Chem. Soc. 121, 2515 (1922).
- (70) Anwers, K.V., Lechner, M. y Bundesmann H.; Ber., 58,

50 (1925).

- (71) Brown, H. y Groot, C.; J. Am. Chem. Soc., 64, 2563 (1942).
- (72) Ador, E. y Rilliet, A.A.; B. 12, 2299 (1879).
- (73) Cohen, W.D.; R. 38, 118 (1919).
- (74) Heilbron, I.M., Heaton, J.S.; Organic Syntheses, Coll. Vol. I, 201.
- (75) Alberola, A.; Tesis Doctoral. Madrid 1957.
- (76) Helferich, B. y Schaefer, W.; "Síntesis Orgánicas" G. Gili, S.A., Barcelona, vol. I, 1950, pág. 143.
- (77) Adams, R. y Noller, C.R.; "Síntesis Orgánicas" G. Gili, S.A. Barcelona, vol. I 1950, pág. 105.
- (78) Morgan, G.T. y Porter, C.R.; J. Chem. Soc. 1258 (1926).