

Eteres y ésteres halogenados

por

José Puyal Gil

(Conclusión)

ÉSTERES

1.º—Ésteres monhalogenados

A) En posición-1

OBTENCIÓN.—Dos son los únicos procedimientos generales utilizados:

1.º *Método de Simpson*.—Consiste en calentar, durante largo tiempo, los halogenuros de los ácidos con los aldehídos (1).

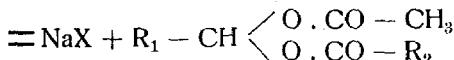
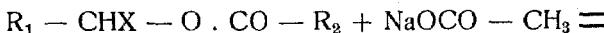
Este fué el primer método usado hasta que se dió a conocer el que sigue.

2.º *Método de Franchimont* (2).—Se distingue del anterior solamente en que se cataliza la acción del halogenuro del ácido sobre el aldehido por medio del cloruro de cinc seco. Presenta sobre el anterior las ventajas de ser más limpio, más cómodo, y de mejores rendimientos.

Propiedades.—Como los 1-halogenéteres, son líquidos incoloros y de olor picante; se descomponen también por el agua, dando aldehído, ácido e hidrácido:



De modo análogo reaccionan con los acetatos de sodio y argéntico:



Se diferencian de los 1-halogenéteres en que no tienen propiedades

(1) A., t. 109, pág. 156.

(2) R., t. 1.º, pág. 246. Beilstein, t. 1.º, pág. 925.

análogas a las de los halogenuros de los ácidos; así no se bromuran con facilidad en α , y, si lo hacen, no es a baja temperatura, sino a cuarenta grados y con ayuda de un catalizador.

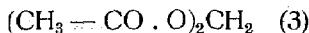
Monografías

CLORADOS

Acetato de clorometilo.

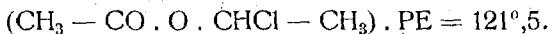


Se obtuvo primero (1) haciendo absorber cloro en frío al acetato de metilo. Despues ha sido obtenido por Descudé (2), aplicando el método de Franchimont (acción de los cloruros de los ácidos sobre los aldehidos en presencia de cloruro de cinc); reaccionando el cloruro de acetilo sobre el trioximetileno, con cloruro de cinc como catalizador; juntamente con este éster clorado, se produce diacetato de metileno

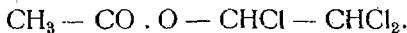


y diclorometil-éter simétrico. Se descompone por el agua, dando ácidos acético y clorhídrico. Con disolución alcohólica de acetato potásico se obtiene el diacetato de metileno.

Acetato de 1-cloretilo



Simpson (4) lo obtuvo por la acción del cloruro de acetilo sobre el aldehido; al mismo tiempo se produce acetato de etilideno. Würtz (5), clorando el aldehido, y Franchimont (6), por la acción del cloruro de acetilo sobre el paraldehido en presencia de cloruro de etilo, también lo obtuvieron. Por los álcalis se descompone en aldehido, y en las sales correspondientes de los ácidos clorhídrico y acético. El cloro en presencia de iodo a 120°, lo convierte en acetato de 1-2-2-tricloretilo:



(1) Henry. B., t. 6.^o, pág. 740. Beilstein. t. 1.^o, pág. 407.

(2) C. r., t. 132, pág. 1.567.

(3) Descudé. C. r., t. 134, pág. 1.065.

(4) A., t. 109, pág. 156.

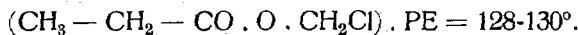
(5) A., t. 102, pág. 94.

(6) R., t. 1.^o, pág. 246. Beils.

Calentando el acetato de 1-cloretilo entre 100 y 103° y dejándole caer gota a gota el bromo, se produce el acetato bromado de brometilo.

Por el procedimiento de Franchimont han sido obtenidos por Descudé (1) los siguientes ésteres monoclorados:

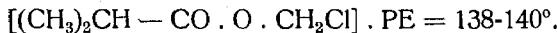
Propionato de clorometilo



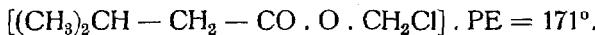
Butirato de clorometilo



Isobutirato de clorometilo

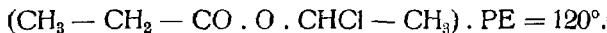


Isovalerianato de clorometilo



Por el método de Simpson (2) de calentar los cloruros de los ácidos con los aldehídos fueron obtenidos por Rübencamp (3) los siguientes:

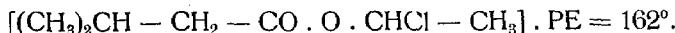
Propionato de 1-cloretilo



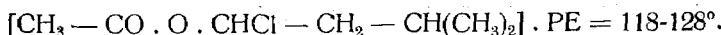
Butirato de 1-cloretilo



Isovalerianato de 1-cloretilo



Acetato de 1-clorisovalerilo



Simpson lo ha obtenido calentando el aldehido isovaleránico con cloruro de acetilo durante tres horas a 100°. Se descompone lentamente por el agua (4).

(1) Bl., t [3] 27, pág. 867. C., año 1902, t. 2º, pág. 934.

(2) Loc. cit.

(3) A., t. 225, pág. 276.

(4) Bl., t. 31, pág. 410. Beilstein, t. 1º, pág. 953.

BROMADOPS

Acetato de bromometilo

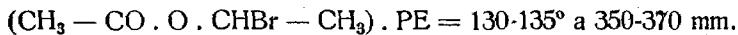


El bromuro de acetilo reacciona con el polioximetileno, aunque no con tanta facilidad como el cloruro, originando la formación del compuesto



Se descompone por el agua en ácido bromhídrico, ácido acético y metanal.

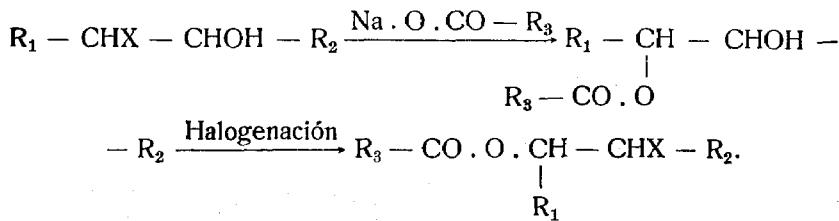
Acetato de 1-brometilo



Se produce, según Kessel (1), bromando entre 100 y 103° el derivado clorado correspondiente.

B) En posición-2

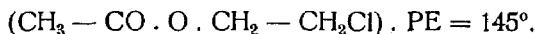
OBTENCIÓN.—La base para obtenerlos son las alohidrinas, que reaccionan con las sales alcalinas de los ácidos, dando ésteres-alcoholes en posición-2, en los cuales no hay más que convertir la función alcohólica en derivado halogenado:



Propiedades.—Se diferencian de los anteriores en que no tienen olor picante, y no se descomponen por el agua.

Monografías

Acetato de 2-cloretilo



Se obtuvo primero calentando cantidades equimoleculares de glicol y

(1) B., t. 10, pág. 1.999.

ácido acético a 100° y pasando gas clorhídrico (1); luego con gas clorhídrico y monacetato del glicol (2); después con glicol y cloruro de acetilo en vaso abierto y en frío (3). También se obtiene con clorhidrina de glicol



y anhidrido acético a 110° (4), o clorhidrina del glicol

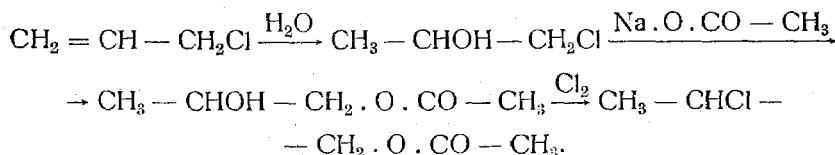


y cloruro de acetilo a la misma temperatura (5).

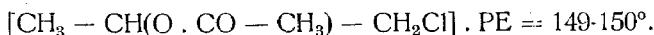
Acetato de 2-cloropropilo



Según Henry, puede obtenerse del siguiente modo (6): la hidratación del cloruro de alilo por el ácido sulfúrico da la propileno monoclorhidrina secundaria; ésta con acetato potásico da el monacetato de propilenglicol secundario, que se puede clorurar por el cloruro de tionilo. Las reacciones son:



Acetato de 2-clorisopropilo



También obtenido por Henry, de un modo análogo al anterior (7).

Acetato de 2-cloro-2-metilpropilo



(1) Simpson. A., t., 112, pág. 147.

(2) Simpson. A., t. 113, pág. 116.

(3) Lurenço. A., t. 114, pág. 126.

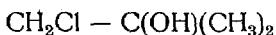
(4) Ladenburg y Demole. B., t. 6°, pág. 1.024. Beilstein, t. 1°, pág. 408.

(5) Henry. B., 7°, pág. 70. Beilstein, t. 1°, pág. 408.

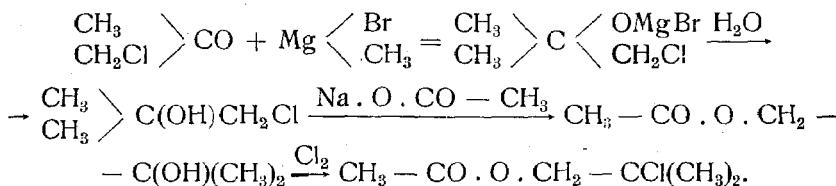
(6) Henry. *Bull. Acad. Roy. Belg.*, año 1902, pág. 445. C., año 1902, tomo 2°, pág. 929.

(7) Henry. *Bull. Acad. Roy. Belg.*, año 1902, pág. 445. C., año 1890, tomo 2°, pág. 929.

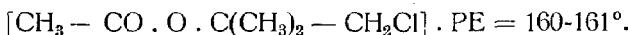
Henry lo obtuvo por la acción del acetato potásico sobre la α -isobutileno-clorhidrina.



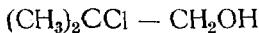
y cloruración del producto resultante. La α -isobutileno-clorhidrina se obtiene descomponiendo el producto de adición del magnesiano del bromuro de metilo con la monocloracetona o el éster monoclorado (1), reacciones:



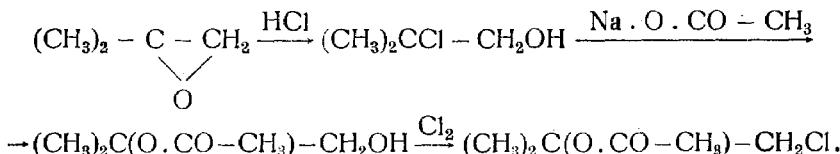
Acetato de 2-cloro-1-metilpropilo



Cuando se hace pasar el gas clorhídrico sobre el óxido de isobutileno se produce la β clorhidrina del isobutileno



con gran desarrollo de calor; esta clorhidrina con acetato potásico y cloruración del producto resultante da la cloracetina correspondiente (2), reacciones:



2-Brometilester



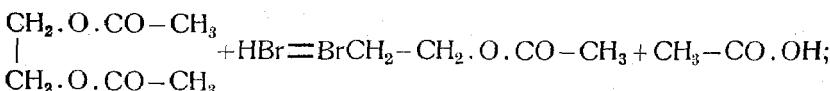
Se obtuvo primero con monacetato del glicol y ácido bromhídrico a 100° (3). Henry lo ha obtenido haciendo pasar gas bromhídrico sobre el acetato del glicol sin enfriar (4):

(1) Henry, C. r., t. 142, págs. 493.

(2) Henry, loc. cit.

(3) Demole, A., t. 173, pág. 121.

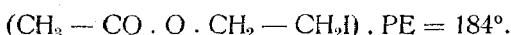
(4) *Bull. Acad., Roy. Belg.*, año 1901, pág. 249.



por destilación fraccionada se separa la bromacetina. Reacciona con el ioduro sódico, dando la iodacetina y bromuro sódico. El bromo es muy lábil.

IODADOS

2-iodetilester



Con monacetato del glicol o una mezcla del glicol y ácido acético, haciendo pasar gas iodhídrico en frío hasta saturación (1), Henry lo obtuvo procediendo de esta suerte: a la disolución saturada por ácido bromhídrico de del diacetato del glicol, se le agrega la cantidad correspondiente de ioduro sódico, se calienta en baño de arena a la ebullición durante una hora, se vierte en agua, se lava con agua sulfurosa y se destila en el vacío.

2.^o—Ésteres dihalogenados

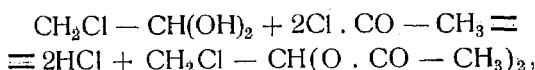
En posición 1-2

El único descrito es el

Acetato de 1-2-dicloretilo



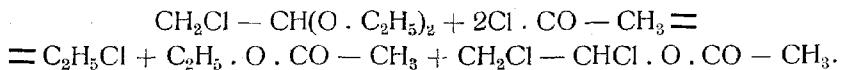
Natterer (2) por la acción del cloruro de acetilo sobre el hidrato de cloraldehido, obtuvo un cuerpo, con olor a frutas, de punto de ebullición 160-165° y que es insoluble en el agua, al cual le asignó la fórmula arriba expresada. Esto no es posible, según hemos demostrado, por varias razones (véase parte experimental): 1.^o Porque el olor de tales cuerpos no puede ser de frutas, sino que es análogo al de los 1-monocloréteros, es decir, picante. 2.^o Tratándose de un éster halogenado en posición-1 no es posible que sea insoluble en el agua, tiene que ser soluble con previa descomposición; y 3.^o Lo que es lógico que Natterer obtuviera, no es el monacetato, sino el diacetato de cloretilideno:



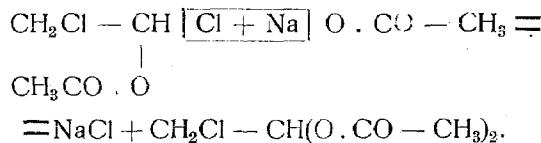
(1) Simpson. A., t. 113, pág. 123.

(2) M., t. 3.^o, pág. 453. Beilstein, t. 1.^o, pág. 928.

el cual huele a fruta, no es soluble en el agua, tiene de punto de ebullición 158-162°, y que hemos obtenido siguiendo otro método: por la acción del cloruro de acetilo, sobre el cloracetal, en presencia del cloruro de cinc como catalizador (véase parte experimental) se produce el acetato de 1-2-dicloretilo:



Si sobre este dicloréster se hace actuar el acetato sódico, produzcase el diacetato de cloretilideno:



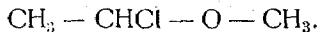
Bromuración del acetato de 1-cloretilo.

Si se ponen cantidades equimoleculares de acetato de 1-cloretilo y de bromo, no reaccionan en frío, ni aun en caliente; pero si se añade un poco de hierro, actúa como catalizador, y la reacción se efectúa a unos 40°, perdiéndose buena parte del bromo. El producto destila mal alrededor de 80° a 40 milímetros (véase parte experimental).

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

1.º—Éteres halogenados

a) 1-cloretilmétileter



En un matraz de Erlenmeyer, como de 200 c. c., se coloca una mezcla de 44 gramos de paraldehido y 35 gramos de alcohol metílico (cantidades equimoleculares), y se introduce en hielo fundente. Se hace pasar por la mezcla una corriente de gas clorhídrico seco, obtenido calentando con una pequeña llama la mezcla de sal común (200 gramos), ácido sulfúrico comercial (250 c. c.), y agua (100 c. c.), introducida en un matraz con tubo de seguridad y otro de desprendimiento, que se une a un borboteador de ácido sulfúrico. El ácido clorhídrico comienza por enturbiar la masa, y poco a poco se separan dos capas, la inferior de agua, y la superior del éter. Cuando ya no absorbe más gas clorhídrico se apaga la llama. Se traspasa todo el líquido a un embudo de llave para separar la capa inferior, pasando la superior a un frasco que contiene cloruro de calcio

fundido para desecarla. Al cabo de dos o tres horas, cuando ya está seco, se procede a la destilación para purificarlo.

Se coloca el líquido en un matraz de destilación fraccionada como de 100 c. c., unido por intermedio de refrigerante a un frasco de succión en donde se recoge el líquido procedente de la destilación; y con objeto de que el producto no se descomponga por la humedad de la atmósfera y no moleste el ácido clorhídrico, se une dicho frasco a un borboteador que contiene agua, interponiendo entre ambos un tubo con cloruro cálcico desecado. La mayor parte del producto destila cuando marca 72° el termómetro. Rendimiento, 60 gramos.

b) 1-cloro-2-brometil-metileter



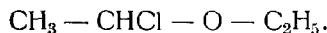
La bromuración del éter clorado antes obtenido, se practica en un aparato que consta de un matraz con tapón atravesado por dos agujeros, por uno de los cuales pasa el tubo de una ampolla de bromo, y, por el otro, un tubo de desprendimiento, unido por intermedio de otro con cloruro cálcico al frasco borboteador de agua. En el matraz, sumergido en agua a 0°, se ponen 20 gramos del éter clorado, y en la ampolla 33 gramos de bromo (cantidades equimoleculares). Se deja caer éste gota a gota, agitando el matraz para que se mezcle bien y no haya en ningún punto un exceso de bromo, se observa la rápida decoloración del bromo y un desprendimiento regular de ácido bromhídrico que es absorbido por el agua del frasco borboteador. Una vez que se ha añadido la cantidad teórica de bromo, si se agrega una gota más, queda sin ser decolorada mucho tiempo; lo cual significa que el éter 1-monoclorado es a 0° capaz de ser bromurado, pero la reacción no continúa así que un átomo de hidrógeno de la molécula ha sido reemplazado por el bromo.

Cuando todo el bromo ha sido añadido, se deja en reposo para que la reacción resulte completa, y se procede luego a la destilación fraccionada. Si ésta se hace a la presión ordinaria, el producto pasa a 167°, pero hay descomposición; se debe por lo tanto operar en el vacío.

La destilación se hace en un aparato corriente de destilación fraccionada en el vacío, pero con objeto de que la humedad procedente del agua de la trompa, no descomponga el producto, se interpone en el aparato un tubo de cloruro cálcico. El cuerpo destila entre 55 y 60° a la presión de 11 milímetros. Se obtienen 33 gramos. Inmediatamente que la operación ha terminado, deben lavarse las gomas del aparato para que no sean atacadas por los hidrácidos.

1.^o— Éter 1-clorodietílico y derivados

a) 1-clorodietilete



I) *Obtención del acetaldehido.*—Se introducen 200 gramos de bichromato potásico en trozos, del tamaño de una lenteja, y 600 c. c. de agua en un matraz de dos litros de capacidad, provisto de un tapón con dos agujeros, por uno pasa una ampolla de bromo, en la que se pone una mezcla de 200 gramos de alcohol y 270 gramos de ácido sulfúrico, y por el otro agujero una alargadera unida a un refrigerante ascendente lleno de agua a 25° próximamente, que va unido por intermedio de un codillo a un embudo de bromo, cuyo pico se sumerge en el alcohol (25 gramos), contenido en un matraz de Erlenmeyer de peso conocido y rodeado de una mezcla frigorífica. Se abre la llave que deja pasar gota a gota la mezcla de alcohol y sulfúrico, la masa se calienta por sí sola, se colorea en verde, y el aldehido destila en cantidad bastante abundante, junto con alcohol y agua. Al final hay que calentar para hacer pasar todo el aldehido. En el refrigerante se condensan el agua y el alcohol, que vuelven al matraz, y el aldehido pasa, disolviéndose en el alcohol del matraz. Cuando la operación ha terminado, se vuelve a pesar, y el aumento de peso indica la cantidad de aldehido obtenido (aproximadamente 30 gramos). Se completa, si hace falta, la cantidad de alcohol para obtener una mezcla en proporciones equimoleculares.

II) Por la mezcla de aldehido y alcohol se hace pasar corriente de gas clorhídrico seco hasta saturación, en el mismo aparato y teniendo idénticas precauciones que para obtener el anterior éter 1-cloretilmétílico. Se separa la capa superior, que se seca sobre cloruro cálcico y se destila a presión ordinaria, recogiendo la fracción que pasa entre 85 y 90°. Se obtiene un rendimiento de 40 gramos.

Otra de las veces que hemos obtenido el 1-clorodietilete, en vez de usar el acetaldehido, empleamos el paraldehido del comercio. Se satura en frío una mezcla de 44 gramos de paraldehido y 50 de alcohol, por gas clorhídrico.

b) 1-cloro-2-bromodietilete



La bromuración del 1-clorodietilete se hace en el mismo aparato y con

análogos cuidados que la del 1-cloretilmetyléter. En el matraz se colocan 25 granos de éter 1-clorodietílico, y por el embudo se echan 30 gramos de bromo seco. Así que la reacción ha terminado, se destila a presión reducida; a 13 milímetros el producto pasa entre 64 y 65°. Rendimiento, 42 gramos. Para demostrar la constitución de este cuerpo, nos hemos valido de su propiedad de dar con el alcoholato sódico α bromacetal, descrito por Fischer (1), quien lo obtuvo por distinto camino. Dos cosas teníamos que demostrar para probar su constitución, a saber: que contiene el átomo de bromo en el mismo grupo etílico del cloro y que se encuentra en posición-2; su conversión en α bromacetal lo prueba. He aquí como operamos:

c) α bromacetal



En un matraz de 100 c. c. de capacidad, provisto de refrigerante ascendente, se colocan 35 c. c. de alcohol absoluto, y se van añadiendo poco a poco 2,9 gramos de sodio, para formar el alcoholato; al final, si el sodio no se disuelve por sí solo, habrá que calentar. Cuando todo el sodio está disuelto, se enfriá el matraz con hielo a 0°, y se dejan caer gota a gota por el refrigerante 26 gramos de éter 1-cloro-2-bromo dietílico (la cantidad teórica respecto del sodio). Desde la adición de las primeras gotas se ve producirse un abundante precipitado blanco de cloruro de sodio. Después de terminada la adición, hay que completar la reacción calentando media hora a baño de María. Luego se vierte la mezcla en el en el agua, para separar el bromacetal del alcohol y de la parte de los productos que no hubieran reaccionado; conviene dejar el bromacetal con el agua algún tiempo y agitar; después se pasa todo a un embudo de llave, para separar el bromacetal, que es más denso que el agua. Se pone en un frasco sobre cloruro cálcico para desecarlo, y después de dos horas se destila a baja presión. A la de 20 milímetros pasan 18 gramos de producto entre 70 y 72°. Una parte de éste fué de nuevo destilada, para ver su punto de ebullición a la presión ordinaria, y destiló a 170°, con ligera descomposición, es decir, a la misma de Fischer.

2.º—1-cloroetilisamiléter y derivados

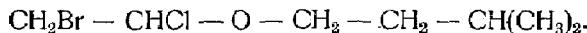
a) 1-cloroetilisamiléter



(1) B., t. 25, pág. 2.551.

La mezcla de 30 gramos de alcohol amílico y 15 gramos de paraldehido (cantidades equimoleculares) colocada en un matraz enfriado con hielo, es tratada con gas clorhídrico seco hasta saturación; se observa al principio un enturbiamiento del líquido, y luego la separación en dos capas. Así que se ha conseguido la saturación, se cesa de pasar gas clorhídrico, y se coloca todo el líquido en un embudo con llave, se separa la capa inferior, que es de agua saturada de ácido clorhídrico, secando la superior con cloruro cálcico. Despues, se rectifica a la presión de 50 milímetros, el producto pasa entre 74 y 76°. Rendimiento, 36,5 gramos.

b) *1-cloro-2-brometil-isamiléter*



La bromuración del 1-cloretil-isamiléter se hace en el mismo aparato de siempre. Se colocan 33 gramos del éter clorado en el matraz enfriado con hielo, y el bromo (35 gramos), colocado en la ampolla, se deja caer gota a gota, viéndose producir un desprendimiento regular de ácido bromhídrico, mientras el bromo que cae al agitar se decolora. Cuando la cantidad teórica de bromo ha sido añadida, una gota no es decolorada en mucho tiempo. Se procede luego a rectificar el producto a baja presión; si la destilación se hace a 25 milímetros, el producto pasa entre 115 y 120°.

c) *2-bromobutil-isamiléter*



Se obtiene haciendo reaccionar el cloréterbromado acabado de obtener, sobre el magnesiano de bromuro de etilo.

I) Preparación del bromuro de etil-magnesio

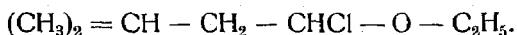
En matraz, provisto de un buen refrigerante de reflújo, ambos perfectamente secos, se ponen 15 c. c. de éter anhidro, 2,5 gramos de magnesio en polvo y una traza de iodo como catalizador. Se agrega poco a poco el bromuro de etilo (10 gramos) mezclados con otros 15 c. c. de éter anhidro. Cuando la reacción es muy violenta, se modera enfriando el matraz con agua. Despues de añadido todo el bromuro, se calienta en baño María durante media hora.

II) Acción del 1-cloro-2-brometil-isamiléter sobre el magnesiano del bromuro de etilo.—Se enfria el matraz muy bien, con mezcla frigo-

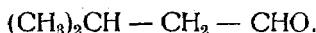
rífica de hielo y sal, y dejamos caer gota a gota 23 gramos del clorobrométer; como la reacción es excesivamente violenta, a pesar del enfriamiento, tuvimos que diluir el clorobrométer con su volumen de éter sulfúrico anhidro. Al terminar la adición, el líquido frío está separado en dos dos capas, cuya formación ignoramos a qué es debida; pero, al hervir se unen, y luego se separa un precipitado; la ebullición se mantiene durante media hora. Se trata el producto por agua con ácido clorhídrico que disuelve las alcohol-sales, se lava, se neutraliza el exceso de ácido clorhídrico con sosa diluida y se lava de nuevo con agua. El producto se seca muy bien con cloruro cálcico fundido, y el éter se evapora en baño de María. Se rectifica el brométer obtenido en el vacío; a 20 milímetros pasan 12 gramos entre 98 y 102 grados, después sube el termómetro, y un poco del clorobrométer no atacado, destila.

3.^o—Éter 1-clorisamiletílico y derivados

a) 1-clorisamil-etyléter



I) Obtención del aldehido valeriánico



Lo hemos preparado por el método de Bouveault. Se colocan 100 gramos de alcohol amílico comercial (aceite de Füssel, fuselol) en un matraz de destilación fraccionada de 200 c. c. de capacidad, el cual va unido por el tubo de desprendimiento a un refrigerante, y tiene en la boca un tapón atravesado por el tubo de una ampolla de bromo. El matraz se calienta a 100° con baño de aceite, y por la ampolla se deja caer poco a poco una disolución caliente de 110 gramos de bicromato potásico en 225 c. c. de agua y 90 gramos de ácido sulfúrico (ha de ser la disolución calentada, porque en frío el bicromato no se disuelve completamente). Al caer la mezcla crómica se va produciendo una destilación de agua y aldehido. Cuando toda ha sido añadida, aun se continúa calentando aumentando algo la temperatura para que destile el aldehido por completo. El líquido destilado queda dividido en dos capas, una del aldehido y otra de agua; se separa ésta y el aldehido se seca, poniéndolo en un frasco con acetato sódico fundido. Después de seco, se somete a la destilación fraccionada, para lo cual hay que hacer uso de una buena columna de rectificación; se

recoge lo que destila hasta 100°, pero pasa la mayor parte a 94°. El aldehido isovaleriánico así obtenido, no es puro; contiene, además, unas gotas de agua que se separan por decantación; pero puede utilizarse perfectamente para obtener los derivados siguientes:

II) *1-clorisamil-etiléter*.—A una mezcla de 43 gramos de aldehido isovaleriánico y 27 gramos de alcohol etílico (cantidades equimoleculares), colocada en una matraz enfriado a 0°, le hicimos pasar, como siempre, gas clorhídrico seco hasta saturación. El líquido se enturbia al comenzar, y al final, la separación de las dos capas, de agua y del éter clorado es bien clara. Pasando el líquido a un embudo de llave y separando la capa de agua, saturada, clara está, de ácido clorhídrico, se seca la del éter con mucho cloruro cálcico en la forma acostumbrada. Se recoge, destilando a 20 milímetros de presión, la fracción que pasa entre 54 y 55°, que pesa 45 gramos.

III) *1-cloro-bromo-2-isamil-etiléter*



Para la bromuración del 1-clorisamil-etiléter se opera del mismo modo que para la del 1-cloretil-metiléter: en el matraz se ponen 43 gramos del producto monoclorado, y en la ampolla 45 gramos de bromo (pesos equimoleculares). El matraz se enfriá con hielo, y el bromo se deja caer gota a gota. El desprendimiento de ácido bromhídrico es regular, y el bromo es decolorado en cuanto se agita el matraz. Al final, si se pone una gota más de bromo de la cantidad teórica, permanece sin ser decolorada. El producto de la reacción destila a 94-96° a la presión de 15 milímetros. El rendimiento es de 50 gramos.

Análisis.—El análisis de este éter clorobromado lo hemos efectuado por el método de Carius. He aquí el modo de operar:

Empezamos por hacer una ampollita donde se introduce la substancia, la pesamos vacía para saber la cantidad de líquido problema introducido, y luego, después de llena, se vuelve a pesar; la diferencia de peso da el de la substancia. Se introduce en el tubo de Carius 0,5 gramos de nitrato de plata, como 2 c. c. de ácido nítrico fumante, de densidad 1,52, exento de halógenos, y la ampollita con el problema. Después se procede a cerrar el tubo, cuya operación es la más delicada de este análisis. Se empieza por calentar con llama luminosa la boca del tubo, y, así que está caliente, se insufla aire, con objeto de llevarla al rojo, y se continúa calentando sin tirar, para que las paredes sean gruesas y puedan resistir la presión que han de soportar; poco a poco el diámetro del tubo disminuye,

y cuando ya es muy estrecho, se estira un poco para hacer un capilar de unos 2 o 3 centímetros de largo. Una vez cerrado, se pasea por la llama iluminante el capilar para que se enfríe lentamente.

Cuando está frío, se le sacude bruscamente para que se rompa la ampolla, y se procede a calentar el tubo. Esto se hace en la estufa de Gatterman, teniendo la precaución de calentar lentamente al principio. Calentamos durante tres horas a 250°.

Una vez terminado el calentamiento, se procede a la apertura del tubo. Es una operación peligrosa, y hay que tomar ciertas precauciones. Se apaga la estufa, y allí se deja el tubo hasta que está frío, se coge envolviéndolo en un paño, se funde con un mechero la punta del capilar; se nota un ligero silbido indicador de la salida de los gases que están a presión en el tubo. Se coloca entonces el tubo en un baño María, donde se calienta media hora para eliminar los gases y los vapores nitrosos. Con un triángulo se hace una incisión a un dedo o dos de distancia del capilar, y aplicando en ella una punta de vidrio fundido se consigue hacer saltar la boca del tubo.

Su contenido se deja caer en un vaso, y se lavan las dos partes del tubo con agua destilada. El lavado se continúa hasta que no queda nada de producto. Para quitar las partículas muy adherentes se utiliza un agitador que lleva un anillo de caucho. Se calienta el vaso para llevar el líquido a la ebullición, con objeto de destruir combinaciones dobles, que pudieran formarse, de nitrato de plata y derivado halogenado. Después se procede a verter el contenido del vaso sobre el crisol de Gootch, preparado del siguiente modo:

Se coge el crisol, se pone en su fondo un poco (lo menos posible) de amianto en largas fibras, preparado para este objeto, y encima la rodaja de porcelana. Se adapta el crisol mediante una ancha anilla de goma, a una alargadera que, a su vez, se ajusta a un frasco chupador o de vacío. La preparación de este crisol requiere práctica, pues suele ocurrir que el líquido no pase o pase muy lentamente, o que, por el contrario, pasen líquido y precipitado. Conviene también no abrir por completo la llave de la trompa, para que no tire demasiado y se obturen los poros del crisol, que luego de preparado en tal forma, se seca en la estufa a 120° y se pesa. El contenido del vaso (líquido y precipitado) se filtra en caliente a la trompa sobre el crisol, que retiene el precipitado y los trozos de vidrio de la ampolla; este último es lavado repetidas veces, y el crisol es de nuevo secado a 120°, y luego pesado hasta peso constante. Deduciendo de esta pesada, el peso del crisol y el de la ampollita vacíos, se tiene el peso de la suma del cloruro y bromuro de plata.

CÁLCULOS

Ampolla + substancia....	=	0,4864	gramos.
» vacía.....	=	0,1275	»
Substancia . . .	=	<u>0,3589</u>	»
Crisol + AgBr + AgCl =	14,6425	»	
» vacío.....	=	14,2649	»
AgBr + AgCl =	<u>0,3776</u>	»	

Cl + Br encontrado % 51,12.
Calculado para C₇H₁₃OClBr % 50,51.

IV) *Aldehido a bromoisovalerianico*



Se colocan 20 gramos de 1-cloro-2-bromo-isamil-etiléter con 100 centímetros cúbicos de agua en un matraz con refrigerante de reflugo, se dejan estar doce horas, agitando con frecuencia, y al cabo de este tiempo se calienta durante media hora al baño de María. Después de frío se separa la capa oleosa, que por ser más densa que el agua está en el fondo, y se seca con acetato sódico fundido. Destilado el producto seco a la presión de 25 milímetros, pasa la mayor parte entre 55 y 56°. Rendimiento, 11 gramos.

También de éste cuerpo se hizo análisis por el método de Carius, obteniendo los resultados que se expresan:

CÁLCULOS

Ampolla + substancia....	=	0,4864	gramos.
» vacía.....	=	0,1824	»
Substancia . . .	=	<u>0,2656</u>	»
Crisol + ampolla + AgBr =	15,1065	»	
» vacío.....	=	14,6425	»
Ampolla vacía.....	=	<u>0,1824</u>	»
AgBr.....	=	<u>0,2816</u>	»

Br encontrado % 49,47.
Calculado para C₅H₉OBr % 48,44.

Para demostrar que el aldehido obtenido es, en realidad, el aldehido

bromisovaleriánico, y que, por lo tanto, que el clorobrométer tiene sus átomos de cloro y de bromo en posición 1-2 respectivamente, nos hemos valido de su conversión en el ácido bromado correspondiente, por oxidación mediante el anhidrido crómico. El ácido α bromisovaleriánico ya era conocido, estando demostrada su constitución.

V) *Ácido α bromisovaleriánico*



En un matraz, con refrigerante de reflujo, se colocan 10 gramos del aldehido bromisovaleriánico, y se añade poco a poco una disolución de 4,3 gramos de anhidrido crómico en 100 c. c. de agua con 5 c. c. de ácido sulfúrico. Así que se agregan las primeras gotas, se calienta hasta la ebullición y se continúa la adición. Luego de terminada, se sigue calentando hasta que el líquido esté completamente verde, y después de frío se extrae con éter.

Se lava la capa etérica con agua y se sacude con sosa diluida, para separar la fracción ácida. La disolución acuosa de las sales que se obtiene, se trata con ácido clorhídrico, para poner el ácido orgánico en libertad, y se extrae con éter. La capa etérica se seca con mucho cloruro cálcico y se elimina el éter en baño de María. De este modo queda un residuo que no conseguimos hacer cristalizar por no estar muy puro (el ácido α bromisovaleriánico funde a 44°), y como por tener poca cantidad no pudimos someterlo a la destilación fraccionada, optamos por convertirlo en amida, fácil de caracterizar por su punto de fusión.

VI) *Amida del ácido α bromisovaleriánico*



En un tubo de ensayo, con otro ascendente que sirve de refrigerante, se colocaron 0,9 gramos del ácido obtenido, y se añadieron 20 gotas de cloruro de tionilo. Se calienta, durante algunos minutos, a baño de María, y cuando la reacción ha terminado, se vierte el todo sobre 20 c. c. de amoniaco concentrado y enfriado con mezcla frigorífica. El precipitado blanco obtenido se filtra a la trompa y se seca. Para purificarlo se cristaliza en benceno; a la segunda cristalización funde a 132°. El punto de fusión de la amida del ácido α bromisovaleriánico es de 133° (según el Belsstein). De estos resultados se deduce que la posición ocupada por el bromo en el aldehido sometido a la oxidación es α .

VII) *Acetal dietílico del aldehido α bromoisovalérico*

Este acetal ha sido obtenido en aparato análogo y de una manera semejante al del bromo-acetaldehido; 1,5 gramos de sodio se disuelven en 20 c. c. de alcohol absoluto. Sobre este alcoholato enfriado con mezcla frigorífica se dejan caer gota a gota 15 gramos del 1-cloro-2-brom-isamil-etiléter. Se ve producirse un precipitado blanco de cloruro sódico. Al final, la reacción requiere ayuda, calentando a reflujo con baño de María durante media hora. Después de fría la mezcla, se vierte en agua, se separa con un embudo de llave la capa oleosa que está en el fondo y se seca con cloruro cálcico. El producto seco se rectifica en el vacío. A 30 milímetros de presión destila entre 105 y 107°.

Del análisis realizado por el método de Carius se encuentra:

CÁLCULOS

$$\text{Ampolla + substancia.} \dots = 0,3462 \text{ gramos.}$$

$$\quad \quad \quad \text{» vacía.} \dots \dots \dots = 0,1650 \quad \text{»}$$

$$\quad \quad \quad \text{Substancia.} \dots \dots = \underline{\underline{0,1812}} \quad \text{»}$$

$$\text{Crisol + ampolla + BrAg} = 15,4162 \quad \text{»}$$

$$\quad \quad \quad \text{» vacío.} \dots \dots \dots = 15,1065 \quad \text{»}$$

$$\text{Ampolla vacía.} \dots \dots \dots = 0,1650 \quad \text{»}$$

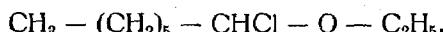
$$\text{BrAg.} \dots \dots = \underline{\underline{0,1447}} \quad \text{»}$$

Br encontrado % 33,96.

Calculado para $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br}$ % 33,46.

4.º—1-clorenantil-etiléter y derivados

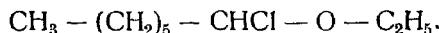
a) 1-clorenantil-etiléter



I) *Obtención del enantol.*—Se obtiene fácilmente por destilación en el vacío del aceite de ricino. He aquí el modo de operar: Se colocan 100 gramos de aceite de ricino en un matraz de destilación fraccionada de unos 250 c. c. de capacidad, el cual va unido por su tubuladura lateral a la boca de otro de destilación, por intermedio de un buen tapón de caucho. La tubuladura de este segundo matraz se une con la trompa, intercalando entre ambos un manómetro. La boca del primer matraz se ha de cerrar por un buen tapón de caucho, atravesado por un tubo suficientemente ancho para

que en su interior pueda llevar un termómetro, y cuyo extremo inferior está estirado en capilar, que llega hasta muy cerca del fondo del matraz. Se enfriá con mezcla frigorífica el matraz condensador, mientras se calienta con precaución con un mechero el otro; se ha de hacer con precauciones esta destilación, porque no es regular, sino con sobresaltos, pudiendo ocurrir la ruptura del aparato. El final se nota en que ya no destila, aumentando en cambio los sobresaltos de toda la masa. El producto recogido se somete a una nueva destilación fraccionada en el vacío; pero, en vez de calentar el matraz directamente con un mechero, se hace con agua caliente, y después en otra nueva rectificación se recoge lo que pasa entre 45 y 50° a la presión de 15 milímetros. El rendimiento es de 16 gramos, más de la cantidad indicada en el Beilstein, por ser los ricinos españoles más ricos en enantol.

II) *1-clorenantil-etileter*



Hemos obtenido este éter clorado por el método ya dicho de Würtz. En un matraz de Erlenmeyer se colocan los 16 gramos del enantol antes obtenido y se le añaden 7 gramos de alcohol de 95 por 100 (cantidades equimoleculares). El líquido se calentó un poco al añadir el alcohol. A esta mezcla de enantol y alcohol enfriada, se le hace pasar una corriente de gas clorídrico seco, observándose el enturbiamiento del líquido al principio y la separación de dos capas muy bien definidas al final. Después de la saturación de la mezcla, se separa la capa inferior en un embudo de separación y se pone la superior a secar con cloruro cálcico fundido. Al cabo de dos horas, cuando ya está bien seco, se procede a la destilación en el vacío, con la precaución indicada al tratar de la obtención del clorobrométer ordinario; a 20 milímetros el producto pasa a 83°. Rendimiento, 18,5 gramos.

b) *Acetal dietílico del enantol*

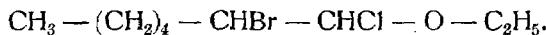


Se emplean para su obtención cantidades equimoleculares de sodio (o sea de alcoholato) y del éter-óxido clorado.

En matraz provisto de refrigerante de reflujo de unos 50 c. c. de capacidad, se colocan 10 c. c. de alcohol absoluto, y se añaden poco a poco 0,7 gramos de sodio para formar el alcoholato; así que el sodio está disuelto, para lo cual hay a veces que calentar un poco, se enfriá bien el matraz con la mezcla frigorífica de hielo y sal, dejando caer muy poco a

poco 6,5 gramos de 1-clorenantil-etilester; un precipitado blanco muy abundante de cloruro de sodio se forma a medida que el éter clorado cae. Después de añadido todo, se calienta a reflujo con baño de María durante más de media hora; al cabo de este tiempo, se vierte el producto en agua que disuelve el cloruro de sodio, descompone el éter clorado que no haya reaccionado en ácido clorhídrico, enantol y alcohol, y separa el acetal. En embudo de llave se separa el acetal, que se pone a secar con cloruro cálcico. Cuando está seco, se rectifica a presión ordinaria; 4,5 gramos del producto pasan a 208°. Este acetal lo obtuvimos porque no estaba descripto, y teníamos el clorenantil-etilester abundante.

c) *1-cloro-2-bromenantil-etilester*



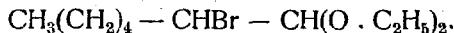
La bromuración del éter clorado enantiletílico ha sido hecha en el aparato descrito. A 18,5 gramos del derivado clorado puestos en el matraz se le dejan caer gota a gota 17 gramos de bromo seco (cantidad teórica), enfriando el matraz con agua cuando hace falta. La reacción marcha muy bien, como todas estas bromuraciones; gota de bromo que cae, gota que al agitar se decolora, mientras el gas bromhídrico producido se desprende con toda regularidad, y el líquido queda limpio e incoloro. Al llegar a la cantidad teórica, es inútil poner más bromo, porque ya el líquido no lo absorbe. Después de echado el bromo, se procede a rectificar el producto en el vacío; si la destilación se hace a 20 milímetros, 22 gramos del éter cloro bromado pasan a 128°.

d) *α-bromenantol*



Se vierten 20 gramos del éter cloro-bromado acabado de obtener sobre agua, dejándolos en contacto durante un día; se calienta luego a reflujo durante más de media hora con baño de María. Después de frío se separa con un embudo de llave la capa de aspecto aceitoso del fondo, poniéndola a secar con acetato sódico fundido. Se somete el producto bien seco a la destilación fraccionada en el vacío; a 20 milímetros destila a 87°. Rendimiento, 10 gramos.

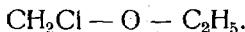
e) *Acetal dietílico del α-bromenantol*



Como siempre se prepara primero el alcoholato sódico. Se disuelven

1,1 gramos de sodio en unos 12 c. c. de alcohol absoluto. Al alcoholato (o mejor dicho, a su disolución alcohólica), bien enfriada con mezcla frigorífica de hielo y sal, se le añaden muy poco a poco 10,5 gramos de 1-cloro-2-brom-enantil-etiléter. Se calienta luego a reflujo por espacio de más de media hora y se vierte el producto en agua, que disuelve el cloruro sódico formado y descompone el clorobrométer que no hubiera podido reaccionar. Se separa el acetal bromado, que se seca con cloruro cálcico y se rectifica después en el vacío con las precauciones ya descritas; 7 gramos del producto puro destilan a 112° a la presión de 12 milímetros.

5.º—Clorometil-etiléter

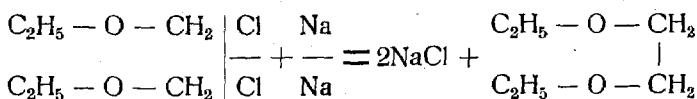


Lo hemos preparado, no solamente con el trioximetileno y el alcohol etílico, sino también directamente con formol y alcohol. Si a 50 c. c. de formol del comercio (que contiene 20 gramos próximamente de formaldehido) se agregan 40 c. c. de alcohol de 95°, y se satura por gas clorhídrico la mezcla enfriada, se ve al principio el enturbiamiento de la masa, y después de mucho tiempo, la separación de las dos capas, la inferior es de agua saturada de ácido clorhídrico, y la superior, mucho más pequeña, del éter monoclorado. Se separa ésta con embudo de llave, se seca con cloruro cálcico y se rectifica recogiendo lo que pasa a 80°.

Este clorometiléter fué preparado con varios objetos.

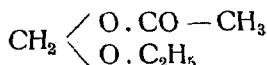
1.º Para probar que no se bromuran en frío, lo cual nos demuestra que estos éteres clorados, a semejanza de los cloruros de ácidos, no se bromuran más que en α .

2.º Con objeto de obtener fácilmente el éter dietílico del glicol. Esperábamos que practicando la reacción de Fittig y Tollens obtendríamos el éter dietílico del glicol, según expresa la reacción:



pero no hemos obtenido buen rendimiento.

3.º Con él hemos intentado preparar el acetato de clorometilo, variéndonos de las siguientes reacciones: El clorometil-etiléter reacciona con acetato sódico seco para dar el éter-mixto acetiletíl-metílico



ya descrito. Creímos que al hacer pasar por este cuerpo una corriente de

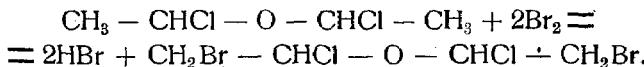
ácido clorídrico seco, saltaría el grupo etílico; mas no es ésta la reacción que se reproduce, sino que saltando el grupo acetilo el éter clorometil-etílico es regenerado.

7.^o—1-1' dicloroetilester



Este dicloroéster ha sido preparado del siguiente modo: Por 30 gramos de acetaldehido puro previamente preparado, puestos en un matraz de Erlenmeyer muy bien enfriado con mezcla de hielo y sal, se hace pasar una corriente de gas clorídrico seco, obtenida como antes se dice. Al principio hay enturbiamiento del líquido, y bien pronto se observa la separación de dos capas bien definidas. Despues de la saturación, se separa la capa inferior de agua por medio de embudo de llave, secando bien con cloruro cálcico la superior que, por último, se rectifica.

Este éster diclorado lo hemos obtenido para probar si, a semejanza de lo que pasa con los monoclorados, se puede bromurar, dando un dibromoéster diclorado, según la reacción:



Intentamos esta bromuración poniendo 10 gramos del dicloroéster en el matraz del aparato descrito, y por la ampolla dejamos caer unas gotas de bromo, enfriando con hielo. Visto que, a pesar de agitar y esperar mucho rato, el bromo no desaparece, suprimimos el enfriamiento, y ni aun así la bromuración marcha. Para ver si con ayuda de catalizador se consigue, añadimos al dicloroéster un poco de limaduras de hierro, y nada conseguimos; de lo cual se deduce que estos éteres 1-monhalogenados, al pasar a dihalogenados, pierden por completo su carácter de semejanza con los halogenuros de ácido, y por esto no se bromuran en α , como lo hacen dichos halogenuros, lo cual era de esperar dada su constitución.

2.^o—Ésteres halogenados

1.^o Acetato de clorometilo



Cantidades: 15 gramos de trioximetileno, 39 gramos de cloruro de acetilo y 1 gramo de cloruro de cinc.

En matraz, con refrigerante de refugio, se pone el trioximetileno junto

con el cloruro de cinc, y se añade poco a poco el cloruro de acetilo. Visto que la reacción no marcha en frío, se calentó hasta ebullición, con lo cual el trioximetileno se disuelve rápidamente. Se pasa la disolución a un matraz de destilación fraccionada y se destila a presión reducida; a 165 milímetros se recoge lo que pasa entre 68 y 88°. Se redestila el producto a presión ordinaria, recogiendo 32 gramos entre 110 y 120°. Hay descomposición con desprendimiento de ácido clorhídrico.

2.º *Acetato de 1-cloretilo*

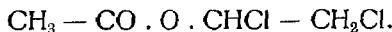


En matraz, con refrigerante de reflujo, se colocan 16 gramos de cloruro de acetilo, 9 gramos de paraldehido y una pequeñísima cantidad de cloruro de cinc. La reacción marcha muy de prisa, y hacia los 20° empieza a ser violenta; se disminuye su velocidad enfriando el matraz con hielo. Después de terminada la reacción, se destila el producto, recogiendo lo que pasa entre 100 y 120° en la primera destilación, y entre 115 y 120° en la segunda. El rendimiento es casi cuantitativo.

Bromuración del acetato de cloretilo

Se colocan en un matraz provisto de tapón con dos agujeros, por uno de los cuales pasa un refrigerante de reflujo, y, por el otro, el tubo de una ampolla de bromo, 10 gramos del acetato de cloretilo antes obtenido, y por la ampolla se dejan caer 16 gramos de bromo. Como la reacción no marcha ni en frío ni en caliente, se añade un poco de alambre de hierro como catalizador. La reacción se efectúa, aunque mal, a la temperatura de unos 40°, perdiéndose buena parte del bromo. El producto destila mal a 80° y 40 milímetros.

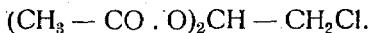
3.º *Acetato de cloretilo*



En matraz, con refrigerante de reflujo, se colocan 22 gramos de cloracetal, 30 gramos de cloruro de acetilo y un granito imperceptible de cloruro de cinc. Al calentar un poco la reacción se produce rompiendo a hervir el líquido. Se completa calentando media hora a reflujo, así que ya no marcha por sí sola. El producto se rectifica en el vacío; a 30 milímetros destila: primero, un producto muy volátil, que no se condensa; luego, una fracción que pasa por debajo de 60°, y otra, de 60 a 70°, en la cual y a 65° para casi todo el producto. Se rectifican las dos fracciones a presión ordi-

naria; destila el producto entre 133 y 137°, y la mayor parte entre 134 y 135°.

Diacetato de 2-cloretilo



A 10 gramos del acetato de dicloretilo acabado de obtener, se agregan 6 gramos de acetato sódico fundido y se destila a presión ordinaria; pasa primero un poco del acetato de dicloretilo que no ha reaccionado, y luego sube el termómetro hasta 160°. El producto destilado se trata por agua y por sosa diluída hasta reacción alcalina a la fenoltaleína, separándose la capa insoluble, que tiene olor a fruta, y que es el cuerpo que debió obtener Natterer. Se rectifica a presión ordinaria entre 155 y 170°, la destilación se hace con ligera descomposición.

4.º *Acetato de 1-cloro-2-brometilo*



Hemos intentado obtenerlo por otro método distinto del anterior, aunque también con mal rendimiento.

A 16 gramos de 1-cloro 2-bromo-dietiléter colocados en un matraz provisto de refrigerante de reflujo, se añaden 6,5 gramos de cloruro de acetilo, no reaccionan en frío; pero calentando el matraz hasta la ebullición del líquido, la reacción comienza, observándose un poco de desprendimiento de gases no condensables en el refrigerante. Bien pronto la masa comienza a colorearse fuertemente; entonces se deja de calentar, y después de frío se pasa el líquido a un matraz de destilación fraccionada de vacío. Primeramente destila mucho cloruro de acetilo que no ha reaccionado, después la mitad del producto pasa hacia 65° (producto no alterado), y el resto destila entre 74 y 78° (producto de reacción). Se vuelve a poner todo el destilado con 3 gramos de cloruro de acetilo, y se añade un poco de cloruro de cinc como catalizador. Reacciona entonces enérgicamente, ennegreciéndose la masa al calentarse. Se calienta un momento a reflujo, y luego se destila en el vacío. El termómetro sube sin estacionarse, pasando casi a 74°. Muy mal rendimiento.