

Sobre la tautomería del cloruro de bencilmagnesio

por

José Pascual Vila

Esta Memoria ha sido compuesta y trabajada en el Laboratorio de Química Orgánica de la Universidad de Barcelona, bajo la dirección del catedrático de la asignatura doctor don Antonio García Banús, y tiene por objeto aportar datos a la resolución de un problema por él planteado: la tautomería del cloruro de bencilmagnesio.

En la parte teórica, formada por los tres primeros capítulos, he expuesto no sólo los datos imprescindibles para fundamentar la parte experimental, contenida en el capítulo IV, sino también una visión de conjunto de todos los trabajos realizados para establecer la constitución de los compuestos de Grignard; además del interés que esto en sí mismo tiene, permite explicar mejor los resultados obtenidos.

Habiendo aparecido en el curso del trabajo un nuevo cuerpo, la bencilbenzoína, y otros dos poco conocidos, las α - y β - pinaconas de la desoxibenzoína, expongo al final los principales caracteres de dichas sustancias.

CAPÍTULO PRIMERO

CONSTITUCIÓN DE LOS COMPUESTOS DE GRIGNARD

Ph. Barbier, en el año de 1899 (1), sintetizó el dimetil-2-6-hepteno-2-ol-6, haciendo reaccionar la metilheptenona con el yoduro de metilo, di-

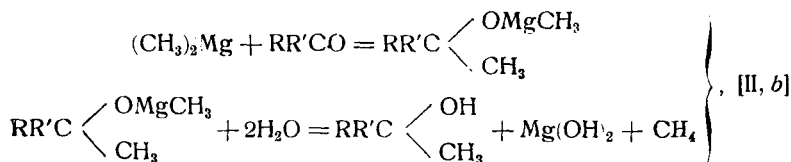
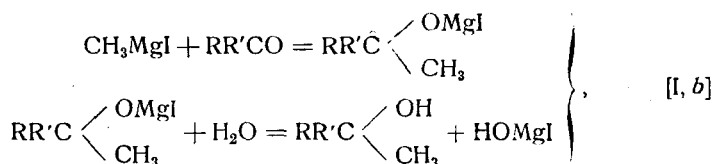
(1) C. r. 128, 110.

sueltos en éter anhidro, y en presencia del magnesio, en lugar del cinc, hasta entonces utilizado en estas síntesis.

Víctor Grignard (1) quiso estudiar las ventajas de tal sustitución de un modo general e hizo actuar diferentes bromuros y ioduros alquílicos sobre el magnesio, en presencia del éter anhidro, obteniendo otras disoluciones que se prestaban a la síntesis lo mismo que los compuestos organocínicos, con la principal ventaja de no tener que aislarlos previamente; estas disoluciones, cuyo uso se ha extendido extraordinariamente, se llaman *disoluciones de Grignard*; la fórmula que atribuyó a los cuerpos formados, denominados asimismo *compuestos de Grignard*, era la (I) y no la (II),



correspondiente a los compuestos de cinc, fundándose (2) en las siguientes razones, aplicadas al caso particular del ioduro de metilmagnesio: 1.^a, evaporando el disolvente se obtiene una masa confusamente cristalina, pero no inflamable como los compuestos de cinc; además, no se observa ningún depósito de ioduro magnésico, sal difícilmente soluble en el éter; 2.^a, su reacción sobre los aldehidos y cetonas, dando carbinoles, debía expresarse en una u otra fórmula por las reacciones:

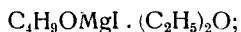


Ahora bien: el desprendimiento de metano, correspondiente a la [II, b],

(1) C. r. 130, 1.322 (1900). Las abreviaciones de los títulos de las revistas son las mismas del *Lexicon der Kohlenstoff-Verbindungen*. M. M. Richter.

(2) C. r. 132, 558 (1901).

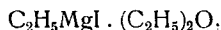
nunca se observa, y en un caso en que se aisló (1) el producto de condensación cristalino del magnesiano y la cetona, el análisis llevó a la fórmula



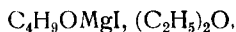
y 3.^a, en (I, b) por cada molécula gramo de ioduro metílico se forma una molécula gramo de alcohol, media solamente en [II, b], y el rendimiento variaba de 0,6 a 0,7 moléculas.

Esta fórmula mixta es la que sirve, en general, para explicar las múltiples reacciones de los compuestos de Grignard, pero su constitución es en realidad más complicada.

E. E. Blaise (2), evaporando las disoluciones etéreas de ioduro de etilmagnesio, y calentando a 45° en corriente hidrógeno, obtenía una masa blanca, amorfa, de composición

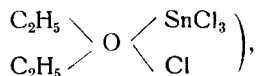


y que no pierde la molécula de éter hasta más de 100°, siendo todavía más estable la unión con el bromuro de etilmagnesio; además, esta molécula de éter pasa a formar parte del producto de reaccionar el magnesiano con los nitrilos, como formaba también parte del producto



analizado por Grignard, éter que no se puede eliminar hasta temperatura relativamente elevada.

La bibliografía sobre la forma como está unido el éter al magnesiano es muy extensa y vamos a resumirla brevemente. Según A. Bayer y V. Villiger (3) los hechos expuestos no permiten considerarlo como si fuera éter de cristalización, y, fundándose en todos los hechos que llevan a aceptar el oxígeno tetravalente en los compuestos de oxonio y en las combinaciones del éter con algunos cloruros (por ejemplo, el $SnCl_4$, que da

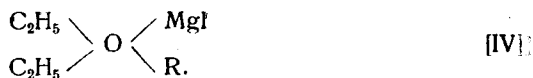


(1) No dice en qué condiciones, o sea si el exceso de disolvente, que impregnaría los cristales, se quitó secando entre papel de filtro, calentando o por la acción de una presión reducida.

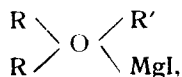
(2) C. r. 132, 839 (1901).

(3) B. 35, 1.201 (1902).

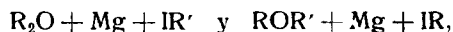
admiten, para los compuestos de Grignard, una constitución (III) parecida a esta última:



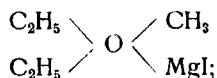
Dicha constitución oxónica fué aceptada, después, por el propio Grignard (1), pero bajo otra forma [IV], que si a primera vista parece más conforme con el modo general de romperse los magnesianos, o sea por el enlace Mg—R, presenta el inconveniente capital, señalado por V. Tschelzeff (2), de llevar a una misma fórmula



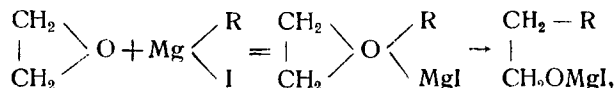
partiendo de sustancias distintas



o en otros términos, que el



por ejemplo, tendría que portarse a la vez como ioduro de etil y de metil magnesio, lo que no está de ningún modo de acuerdo con los hechos; Grignard (3), contra esta objeción, atribuye a las dos valencias con que se une el magnesiano al oxígeno del éter un carácter secundario, distinto del normal con que están unidos los dos grupos etílicos; además, mediante su fórmula, explica, de un modo sencillo, la reacción de los magnesianos sobre el óxido de etileno



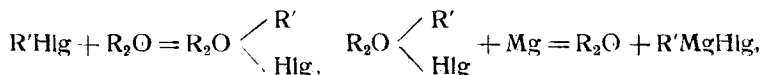
(1) Bl. (3) 29, 944 (1903) y C. r. 136, 1.260 (1903).

(2) C. r. 144, 88 (1907).

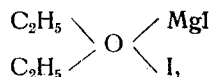
(3) Bl. (4) 1, 256 (1907).

por lo menos, más difícil de explicar con la fórmula de Bayer y Villiger, a pesar de lo cual ésta fué la generalmente aceptada (1).

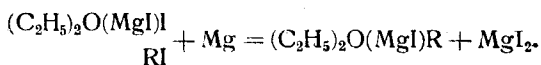
Con estas fórmulas se daba al éter un papel fundamental en la reacción. J. W. Brühl (2) y S. M. Malmgren (3) obtuvieron el magnesiano del bromuro de alcanfor prescindiendo del éter, usando como disolvente el xilol, y a una temperatura de 130°-135°; en cambio, con el benceno no pudo obtener el segundo investigador tal magnesiano. Tschelinzeff (4) sintetizó de modo análogo otros magnesianos; pero demostró que no podían obtenerse a temperaturas más bajas que la de ebullición del xilol aproximadamente, sin el concurso del éter, si bien bastaba una pequeña cantidad de éste, trabajando, por lo demás, en un disolvente neutro cualquiera; así el papel del éter era el de un catalizador, y aun podía ser reemplazado por una amina terciaria, capaz, como sobradamente se sabe, de dar derivados de amonio. Los órgano-magnesianos, así obtenidos, no contienen éter en su molécula, pero reaccionan igual que los que lo contienen, y para distinguirlos se los adjetiva *individuales*. La acción catalizadora del éter y la de la amina, de un modo semejante, la expresa Tschelinzeff por las ecuaciones:



(1) Basándose en su fórmula, explica también Grignard la acción catalítica del ioduro magnésico en la reacción de su nombre; el ioduro se une primeramente al éter dando



que reacciona luego con el RI y el Mg, formándose eterato y quedando el catalizador libre para actuar otra vez:



Esta explicación, sin embargo, no interpreta un hecho que puede observarse fácilmente cuando se cataliza la reacción con iodo. El I y el Mg en presencia de éter no reaccionan, o reaccionan muy lentamente; en cambio, al añadir el halogenuro reaccionan y el iodo desaparece, hasta el punto de que puede servir de indicio para conocer cuándo se inicia la reacción, la desaparición del iodo.

La indudable formación de complejos del tipo RI ... Iv tal vez pudiera explicar la acción catalítica de que tratamos.

(2) B. 36, 668 (1903).

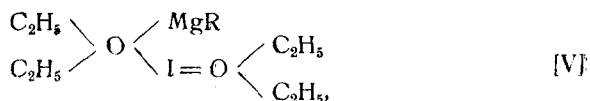
(3) B. 36, 2.608 (1903).

(4) B. 3, 2.081 y 4.534 (1904).

contra las cuales hay el hecho de no reaccionar el Mg sobre los ioduros de amonio (1) y una objeción idéntica a la fórmula oxónica de Grignard de dar equivalencia a los radicales R y R'.

Tschelinzeff (2) estudió la relación entre los magnesianos individuales y los de Grignard desde los puntos de vista analítico y termoquímico. Los ioduros de propil y de isamil-magnesio de Grignard, obtenidos en corriente de hidrógeno seco, para evitar la acción de la humedad y del oxígeno del aire, y evaporado el disolvente hasta 80°, dieron, sometidos a un análisis que ofrece toda clase de garantías, una cantidad de éter igual a dos moléculas, en lugar de una, como resultaba de los análisis de Blaise, para una de órgano-magnesiano. La síntesis de los mismos eteratos, por unión de los magnesianos individuales y el éter, se realiza termoquímicamente en dos fases: adición de una primera molécula de éter, con producción de 6,5 Cal. por molécula gramo, y adición ulterior de otra molécula con 5 Cal.; el calor de adición de dos moléculas más es de 0,5 Cal. solamente. Estos eteratos sintéticos reaccionan, del mismo modo que los compuestos de Grignard, con los aldehidos, cetonas, etc., y además, descompuestos por el agua dan, unos y otros, las mismas cantidades de calor, prueba de su perfecta identidad.

Aunque, como hemos dicho, reaccionan también del mismo modo los magnesianos individuales y los de Grignard, lo que parece tenía que disminuir la importancia del éter, Tschelinzeff, tomando seguramente por razón principal sus números termoquímicos, continuó admitiendo la fórmula de Bayer y Villiger, y aun trató de interpretar la adición de la segunda molécula de éter mediante esta constitución



fundada en que el MgI_2 cristaliza con 4 moléculas de éter, y en que los hidrácidos de los halógenos se combinan con dos moléculas (3); o sea que los complejos tienen siempre dos moléculas de éter por átomo de haló-

(1) Blaise Bl. (3) 35, 90 (1906), y Grignard Bl. (4) 1, 256 (1907).

(2) B. 38, 3.664 (1905); 39, 773, 1.674 y 1.682 (1906), y C. r. 143, 1.237 (1906).

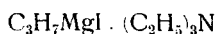
(3) Como se acepta generalmente que el ioduro magnésico cristaliza sólo con dos moléculas de éter, Tschelinzeff, después de dar noticia de la obtención del complejo con cuatro moléculas, añade «y comunicaremos su descripción detallada»; pero esta descripción no se ha hecho. También consideramos dudosa la existencia de los compuestos de hidrácido con dos moléculas de éter.

geno, y, por tanto, es lógico que en éste se halle el punto de unión.

Hemos hablado ya de la substitución del catalizador éter por una amina terciaria, en la obtención de los magnesianos individuales; tal substitución la demostró Tschelinzeff con la dimetil-anilina, mas para dar mayor generalidad al tema (1), estudió los efectos térmicos de otros éteres y aminas; tal como había hecho con el éter ordinario, sobre los magnesianos individuales, pudiendo hacerse de sus trabajos el siguiente resumen: 1.º, los magnesianos (en todos estos trabajos se usó exclusivamente ioduro de propilmagnesio, pero se habla en general porque varios magnesianos ensayados con el éter ordinario dan cantidades de calor casi iguales) reaccionan con dos moléculas de los éteres grasos, con producción de seis Cal. aproximadamente para la primera y 5,5 para la segunda; 2.º, los éteres, con algún fenilo unido al oxígeno, tienen un efecto térmico tan escaso que puede decirse que no reaccionan; 3.º, los éteres grasoaromáticos, que pueden considerarse derivados de un éter graso por sustitución de uno de los hidrógenos alquílicos por un fenilo, reaccionan con mayor energía que los éteres grasos; así una molécula gramo de bencil-etil-éter da 27 Cal. al unirse con otra de magnesiano, y 44 Cal. si son dos las moléculas de éter; el benzhidril-etil-éter agregado en exceso, o sea en la proporción de tres moléculas, da 14,74 Cal.; por fin, el trifenilmetil-etil-éter, además de unirse también con mayor energía que los éteres grasos, presenta la particularidad de hacerlo en la proporción de tres moléculas, con un efecto térmico, para la tercera molécula, casi igual al de cada uno de las dos primeras; 4.º, así como los éteres dan con los magnesianos los dos tipos de combinación [VI] y [VII], las cantidades de calor producidas al unirlos con las aminas terciarias sólo acusan la existencia de los compuestos del tipo (VIII), correspondientes a los del (VI),



pero formados con mayor desprendimiento de calor; así, para el

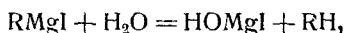


(1) C. r. 143, 1.237 (1906); B. 40, 1.487 (1907), y 41, 646 (1908); y W Tschelinzeff y B. Pawlow C. 1903, 1. 1.962.

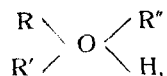
En los casos en que no he podido consultar, por no tenerla a mano, la revista original, doy la nota del *Chemisches Centralblatt*.

es, esta cantidad, de 11,7 Cal.; a medida que los alquiles de la amina son más ricos en carbono, disminuye algo el calor de formación, y si uno de ellos es un fenilo, el descenso es grande, siguiendo una marcha parecida o la de los éteres; por lo demás, el comportamiento de los *aminatos*, con los aldehidos, cetonas, etc., es el mismo que el de los *eteratos*; y 5.º, fundándose en los datos termoquímicos se comprueba que es posible pasar de unos eteratos a otros, de unos aminatos a otros, y de eteratos a aminatos, y viceversa, siendo completa, experimentalmente por lo menos, la transformación en el sentido de formarse el complejo más exotérmico. Debe admitirse también la existencia de combinaciones del tipo [IX]. Además, el hecho de que los magnesianos puedan adicionar una sola molécula de amina hace que el autor admita dos polos distintos de adición en dichos compuestos (en la fórmula [V] así aparece): uno A, que puede ocuparlo la amina o el éter, y otro B, sólo ocupable por el éter (1).

Después de estos trabajos de Tschelinzeff, publicó G. Stadnikoff (2) una serie de Memorias sobre la descomposición por el agua de las combinaciones de los magnesianos y los éteres graso-aromáticos derivados del benzhidrílo, sentando que no podía interpretarse dicha descomposición por la ecuación simplificada



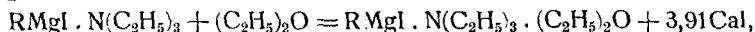
sino que debía admitirse para el complejo la fórmula Grignard de un derivado del oxonio; el cuerpo inmediatamente formado por la acción del agua sería



el cual se descompondría luego en varias direcciones.

Para ver los fundamentos experimentales de tan interesantes deducciones expondremos detalladamente una de las varias reacciones semejantes estudiadas por este investigador.

(1) Mejor que admitir dos polos previamente existentes, los experimentos de Tschelinzeff sugieren la idea de que éstos se modifican según la naturaleza del cuerpo adicionado; véanse los siguientes datos:

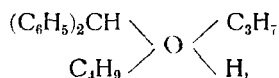


que dan dos calores tan distintos para la entrada del éter en el polo B.

(2) B. 44, 1.157 (1911), y 46, 2.496 (1913); C. 1912, 1. 1.613; G. Stadnikoff y S. Kusmina-Aron C. 1913, 1, 21.

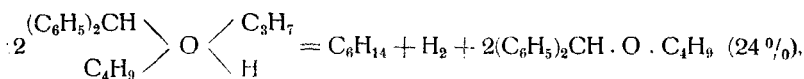
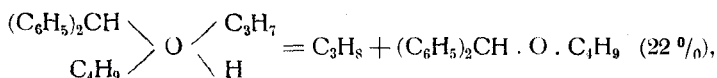
Con una molécula gramo de magnesio y otra de ioduro de propilo se obtiene, en éter, el magnesiano correspondiente; se añade a la disolución una molécula gramo de benzhidril-butyl-éter para formar el eterato de este compuesto (1), calentando luego dos horas en baño de María. Durante el calentamiento se desprenden 0,05 de molécula gramo de propeno. Al tratar, después, por agua el magnesiano se forman 0,04 de molécula gramo de hidrógeno, 0,01 m. de propeno y 0,22 m. de propano. La disolución etérea, que contiene los demás productos de la reacción, se concentra y se destila a 20 mm. de presión, recogiendo a partir de los 178°, sin que dé el autor otro detalle de las porciones que destilan antes de esta temperatura, que el reconocimiento del alcohol butílico; se pueden aislar así 0,16 m. de tetrafeniletano, 0,46 m. de benzhidril-butyl-éter no alterado y acusar la presencia del 1-1-difenil-butano. La interpretación de estos hechos, según Stadnikoff, es la siguiente:

5 % del eterato se descompone, mientras se calienta, dando propeno; la parte restante con el agua da el derivado

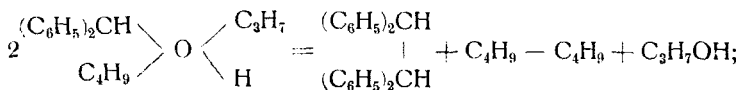


que se rompe en direcciones distintas.

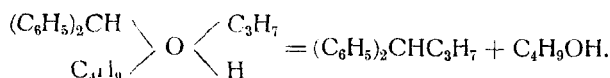
46 % regenerando el benzhidril-butyl-éter según dos reacciones distintas



33 % dando tetrafeniletano



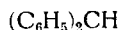
y el 16 % restante debe dar el 1-1-difenilbutano y alcohol butílico, aunque las cantidades de estos productos no han podido fijarse



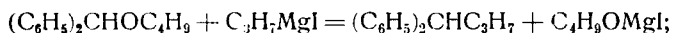
(1) En otro caso parecido se demuestra que la descomposición es idéntica si se parte del eterato ordinario que si se parte del magnesiano individual, para formar el eterato con el éter del benzhidrilo.

Conviene notar que los hidrocarburos C_6H_{14} y C_8H_{18} no se han aislado ni reconocido, como tampoco el alcohol propílico.

La interpretación dada por Stadnikoff a la formación de los productos obtenidos, que revelan al fin y al cabo un fenómeno de reducción, observado también en otros casos, es la más sencilla, pero me parece un tanto arbitraria. Además del benzhidril-butil-éter regenerado, tendrían que haberse obtenido también el benzhidril-propil-éter y el butil-propil-éter, y si este último puede haber pasado, como el hexano y el octano, en las primeras porciones de la destilación en el vacío, el primero no hay razón alguna para dejar de obtenerlo; en otras reacciones estudiadas por el mismo autor es un éter más alejado todavía del benzhidril-butil-éter el que debería obtenerse; por ejemplo, el benzhidril-metil-éter, y tampoco se ha comprobado su presencia. También conviene tener presente que en los éteres del benzhidrilo el enlace del radical



con el oxígeno debe ser más débil que el enlace de los etilos en el éter ordinario, por estar la afinidad del $(C\ H)'''$ consumida, en su mayor parte, por los radicales fenilos; por tanto, ha de ser relativamente fácil la reducción a tetrafenilmetano, y así resulta de un trabajo de P. Sabatier y M. Murat (1). Por último, la formación de difenilbutano la explica A. Tschitschibabin (2) del siguiente modo:



es decir, formándose a la vez alcohol butílico, como en realidad se forma, en el experimento de Stadnikoff.

L. Thorp y O. Kaum (3) han obtenido el eterato ordinario del bromuro de fenilmagnesio y el que resulta de unir el fenetol al bromuro de etilmagnesio; de ser cierta la fórmula de Grignard y Stadnikoff, los dos compuestos tendrían que ser idénticos, y no es así; cada cual presenta las reacciones propias del magnesiano que contienen.

Una nueva interpretación de la constitución de los magnesianos ha sido dada recientemente por J. Meisenheimer y J. Casper (4) en los siguientes términos: «Las reacciones de Grignard se interpretan bien si se consideran las combinaciones órgano-halógeno-magnésicas como complejos.

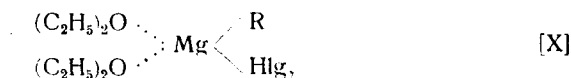
(1) C. r. 157, 1.496 (1913).

(2) C., 1915, 1, 886.

(3) C., 1914, 11, 126.

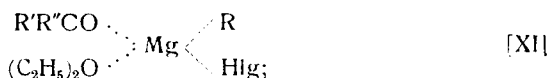
(4) B. 54, 1.655 (1921).

del magnesio, en los cuales el metal actúa como átomo central con el número de coordinación 4, según la fórmula

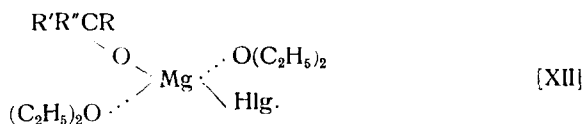


en la cual el alkilo y el halógeno están unidos al magnesio por valencias principales, y las moléculas de éter por valencias secundarias».

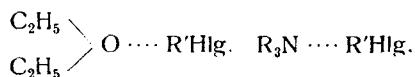
Si se hace actuar sobre tal combinación una molécula de aldehído, de cetona, etc., se efectúa la reacción en dos fases; en la primera desaloja la molécula de aquellos cuerpos una molécula de éter, dando un nuevo complejo



en la segunda, de transposición intramolecular, la valencia secundaria entre el carbonilo y el magnesio se convierte en principal, y el alkilo pasa a unirse al carbono carbonílico; la valencia secundaria que queda en libertad es ocupada por una nueva molécula de éter

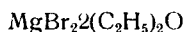


Explican también los autores la acción catalítica del éter y de las aminas terciarias en la formación de los magnesianos, admitiendo que con el haluro alquílico «no forman combinaciones de oxonio y amonio propiamente dichas, sino las combinaciones con valencias secundarias



en las que el halógeno queda más suelto que en el haluro alquílico y reacciona más fácilmente con el magnesio».

De ser cierta esta teoría, el complejo de acetona y magnesiano de Grignard, y los de nitrilo y magnesiano de Blaise, compuestos de que hemos hablado anteriormente, deberían contener dos moléculas de éter por ser normalmente el compuesto [XII] y no el [XI] el estable. Meisenheimer y Casper resuelven esta objeción indicando que el

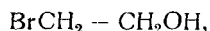


pierde una molécula de éter con sólo permanecer una hora al vacío a la temperatura ordinaria, y dadas las condiciones de obtención de aque-

llos cuerpos, no pueden tomarse sus análisis como base muy sólida (1).

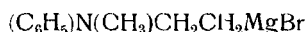
En cambio, ya se había admitido por Grignard en un caso particular (2), y de un modo más general por J. v. Braun (3) y sus colaboradores, una fase de adición del aldehído, cetona, etc., al magnesiano, y otra fase ulterior de transposición intramolecular. En los trabajos de estos investigadores hay una preciosa base experimental de tal hipótesis, por lo que nos extraña que Meisenheimer y Casper no los comenten.

El trabajo de Grignard se refiere a la reacción de los magnesianos con el óxido de etileno; si se añade a baja temperatura el óxido sobre un bromuro órgano-magnesiano queda fijado, como lo prueba el hecho de que no se acusa su presencia en el éter; a pesar de ello, descomponiendo el complejo con agua, se obtiene la bromhidrina

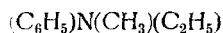


que se forma también por la acción del bromuro magnésico sobre el óxido de etileno, indicando claramente que éste ha sido regenerado. Si, en cambio, antes de descomponer con agua se destila el éter y se continúa calentando, se declara una fuerte reacción, y los productos obtenidos entonces son los normales, según la igualdad que he escrito anteriormente.

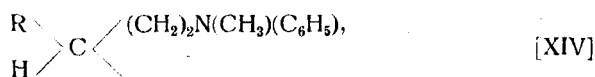
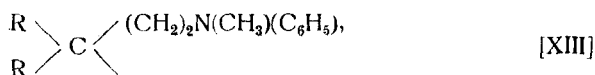
J. v. Braun y sus colaboradores exponen los siguientes hechos: el magnesiano de la N-β-brometil-N-metilanilina



reacciona enérgicamente con las cetonas, pero después de descomponer con agua la mezcla, se obtiene etilmetilanilina



como si no hubiera reaccionado; esto indica que no se pasado de la fase de adición; en cambio, con los aldehídos la reacción marcha normalmente. La diferencia se explica porque la fase de transposición llevaría en las cetonas al grupo [XIII]

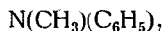


(1) El compuesto de Grignard se secó veinticuatro horas al vacío. A. ch. (7) 24, 449 (1901).

(2) Bl. (3), 29, 944 (1903).

(3) B. 50, 1.637 (1917); 52, 1725 (1919) y 54, 2.687 (1921).

con el carbono central sumamente cargado, mientras que en los aldehidos el grupo [XIV] es más sencillo. En confirmación de esta hipótesis, alejando del polo de reacción del magnesiano Br-Mg el grupo pesado

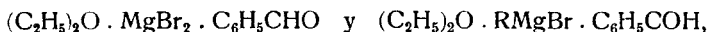


para lo cual se usa el magnesiano del N- γ -bromopropil-N-metilanilina



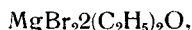
la reacción marcha normalmente con las cetonas igual que con los aldehidos. Un caso análogo lo dan las amidas substituídas; de la formamida disubstituída y los magnesianos se pueden obtener aldehidos, según reacción bien conocida, lo que no es posible con las amidas disubstituídas homólogas.

F. B. Ahrens y A. Stapler (1) obtienen compuestos, algunas de cuyas fórmulas son

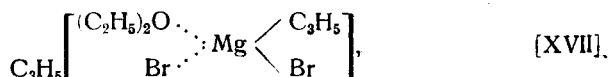
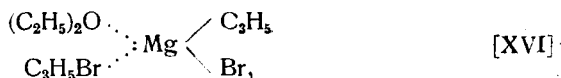
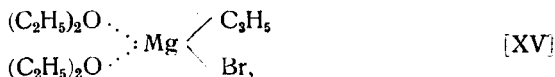


que quedan muy bien interpretadas por la nueva teoría; pues la segunda de estas fórmulas corresponde, en efecto, a la fase de adición [XI], como lo prueba el hecho de que al descomponerlo con agua regenera el benzaldehido.

Meisenheimer y Casper explican la acción, hasta ahora mal investigada, de una molécula gramo de bromuro de alilo sobre 0,5 de magnesio en presencia del éter, demostrando que los cuerpos que se obtienen son el dialilo y el



lo que interpretan así: sobre la media molécula gramo de eterato normal [XV]

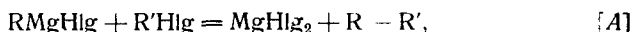


que ha debido formarse, actúa la otra media molécula de bromuro de ali-

(1) B. 38, 1.296 y 3.259 (1905).

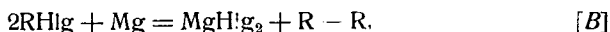
lo que no ha reaccionado y se obtiene el complejo [XVI]; al unirse el nuevo bromuro de alilo al magnesio por el bromo, ha de quedar debilitada la unión del mismo átomo de bromo con el alilo, por lo que el compuesto [XVI] es inestable y se convierte en el [XVII], con el C_3H_5 en la zona exterior, o sea, según Werner, sin unión particular con ninguno de los grupos internos del complejo; esto permite que al encontrarse próximos el alilo externo y el interno se unan dando dialilo, que queda unido al magnesio por una valencia secundaria, mientras pasa a principal la del último bromo que entró; después este dialilo es reemplazado por otra molécula de éter. Claro está que de ser cierto lo expuesto, el bromuro de alilo debe ser apto también para reaccionar con otros magnesianos; y en efecto, con la disolución de Grignard de bromuro de fenilo, por ejemplo, produce el alilbenzol.

Todos estos hechos tienen íntima relación con la reacción expresada simplifícadamente por la ecuación



sobre la cual se expresa Tiffeneau (1) en los siguientes términos: «el ioduro y el bromuro de alilo reaccionan de un modo violento con los magnesianos, mientras que los haluros de otros radicales no saturados no reaccionan hasta después de eliminar el éter y por la acción de una temperatura próxima y hasta superior a 100° , como había observado Houben para los derivados halogenados de las parafinas». Así, pues, parece tratarse de una reacción bastante general, particularmente fácil en los haluros de alilo, porque, como es sabido, su halógeno es más reaccionable que el de los haluros de radicales saturados.

Esta misma reacción explica que algunas veces marche mal la formación de las disoluciones de Grignard por la reacción secundaria



interpretable por una primera formación de magnesiano, que reaccione luego con otra molécula de haluro, y que tendrá lugar principalmente cuando se pongan desde el principio juntos el magnesio, el éter y todo el haluro de radical hidrocarburado, tal como describe Grignard la formación de los magnesianos en su primera Memoria ya citada, y tal como operan Meisenheimer y Casper en el trabajo que se comenta. Claro está, también, que los haluros aptos para dar la reacción [A] serán los más a propósito para dar la [B], y así el bromuro y el ioduro de alilo dan la [A]

(1) C. r. 139, 481 (1904).

(reacción con el bromuro de fenilo) y la [B] en frío, que es como trabajan Meisenheimer y Casper.

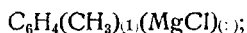
Resumiendo: los diferentes autores han partido de un número reducido de hechos para sentar una teoría general de los magnesianos; en algunos casos incluso han hecho servir como reactivos cuerpos cuya acción no es bien conocida, como pasa con los éteres del benzhidrilo; es indudable que incluso algunos preciosos experimentos, como los de Tschelinzeff, no son más que un conjunto de datos sobre un solo aspecto del problema. Todo ello hace creer que necesitamos nuevos hechos experimentales que vengan a dar luz y base, ya para confirmar y ampliar la teoría de Meisenheimer y Casper, que es la más racional, ya para sentar otra nueva, con mayores probabilidades de verosimilitud.

CAPÍTULO II

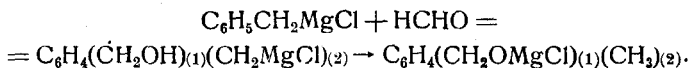
LA TAUTOMERÍA DEL CLORURO DE BENCILMAGNESIO

Hay entre los problemas particulares de constitución de magnesianos uno de mucho interés, por ser de los pocos casos, si no el único, en que se presenta en tales compuestos el fenómeno de la tautomería: me refiero al problema del cloruro de bencilmagnesio, cuyos antecedentes voy a exponer.

M. Tiffeneau y R. Delange (1) investigaron el producto de reaccionar el trioximetileno con la disolución de Grignard de cloruro de bencilo, resultando que no se obtenía el carbinol normal que había indicado Grignard para esta reacción (2), sino el ortotoluilalcohol, como si el cloruro del bencilmagnesio tuviera la particular constitución



pero haciendo pasar por la disolución del magnesiano anhídrido carbónico, se obtenía, con rendimiento de 60 por 100, el ácido fenilacético. Así la reacción es parecida a la del formol con las disoluciones alcalinas de fenoles, dando alcoholes primarios aromáticos en las posiciones *o*- y *p*- por fijación directa,



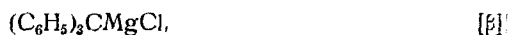
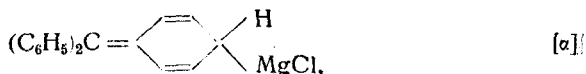
El haber aceptado J. Schmidlin (3) para explicar las reacciones del

(1) C. r. 137, 573 (1903).

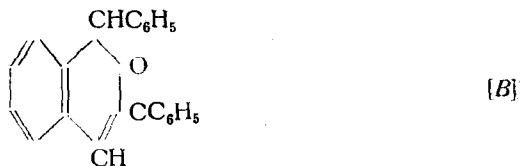
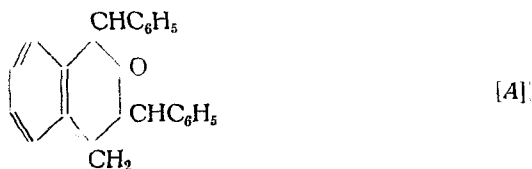
(2) Bl. (3) 29, 953 (1903).

(3) B. 39, 4.185; 40, 2.318 (1907).

cloruro de trifenilmetilmagnesio con el benzaldehído, que se presentaba el magnesiano en dos formas isómeras, una quinoidea (α) estable a baja temperatura y que se transformaba por el calor en la otra (β)



de constitución normal, llevó a A. G. Banús (1) a un estudio completo de la reacción entre el cloruro de bencilmagnesio y el mismo aldehído, obteniendo dos cuerpos distintos: el normal, hidrato de toluileno, y otro caracterizado como difenilisocromano [A] (accidentalmente se forma también difenilisocromeno) [B].



Si se hace la reacción del modo corriente, o sea echando una molécula gramo de benzaldehído sobre la disolución de otra de magnesiano (reacción directa), descomponiendo luego con agua y ácido acético la masa de reacción, se obtiene una disolución etérea que concentrada cristaliza en masa, dando hidrato de toluileno con rendimiento hasta de 95 por 100. Si, en cambio, se echa una molécula gramo de magnesiano, muy diluido y lentamente, sobre otra de benzaldehído disuelto en éter (reacción inversa), y se hace la descomposición como antes, se obtienen al concentrar la disolución etérea unos aceites incristalizables, que destilados en el vacío dan una parte de producto normal y dos de difenilisocromano. Podría creerse que este producto se ha formado al reaccionar el complejo normal magnesiano-aldehído con nueva cantidad de aldehído, dada la forma de llevar la reacción; pero no es así, pues haciendo una reacción directa con dos moléculas gramo de benzaldehído, los aceites de concentrar la disolución

(1) Revista de la Academia, Madrid, 1913.

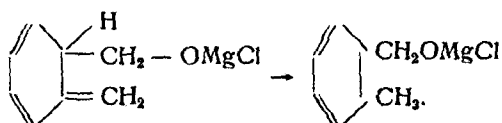
etérea cristalizan también en masa el hidrato de toluileno. Estos resultados obligan a sentar la conclusión de que «la concentración», y no la cantidad absoluta de benzaldehído, «al comienzo de la reacción, determina y fija la marcha de ella». Observa también el autor que el difenilisocromano se obtiene siempre por la acción del calor, y en tanta mayor cantidad «cuanto más elevada fué la temperatura a que se sometieron los aceites»; sólo en un caso de reacción inversa, en que se agitó durante dos días el complejo magnesiano-aldehído antes de descomponerlo, se pudo obtener directamente cristalizado por sola evaporación del éter. Por lo que respecta al difenilisocromeno, su formación es muy arbitraria, faltando a veces en absoluto.

Para explicar todos estos hechos se propone, en el trabajo citado, que el cloruro de bencilmagnesio puede existir en dos formas: la normal [I] y la quinoidea [II]

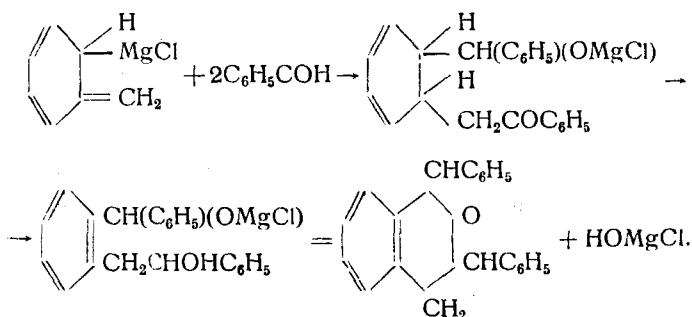


La relación entre una y otra no parece ser de isomería, como en el caso del cloruro de trifenilmetilmagnesio, pues que el magnesiano obtenido en frío y el calentado veinticuatro horas a 100° en frasco cerrado, se comportan del mismo modo a la misma temperatura; esto hace suponer un caso de tautomería, con una proporción constante de las dos formas a una temperatura dada, y los hechos observados corroboran tal suposición.

La reacción con el trioximetileno de Tiffeneau y Delange es un caso de reacción directa, pues aunque se agrega de una vez todo el trioximetileno, como se despolimeriza lentamente, es siempre pequeña su concentración; una preferencia del formol por la forma [II], o si se quiere una velocidad de reacción mucho mayor con dicha forma que con la forma [I], hará que a medida que la primera vaya entrando en reacción se transforme en ella la segunda; el producto de la reacción será

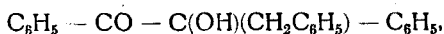


En cambio, todos los cuerpos que en las reacciones directas dan productos normales con el cloruro de bencilmagnesio, tendrán preferencia por la forma [I]; pero si se hace la reacción inversa, al echar el magnesiano sobre un exceso de benzaldehido, por ejemplo, quedará fijado en sus dos formas, y la [II] reaccionará con dos moléculas de benzaldehido del siguiente modo:



La parte experimental de mi Memoria tiene por objeto el estudio de las reacciones del cloruro de bencilmagnesio con el bencilo y con el anisaldehido. Si el cloruro de bencilmagnesio tuviera en realidad dos polos de reacción, sería interesante ver su comportamiento con un cuerpo que, como el bencilo, también los tiene; en cuanto al anisaldehido parecía debía ser un buen material para dar acciones semejantes a las descubiertas con el benzaldehido.

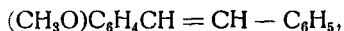
La reacción del bencilo con el cloruro de bencilmagnesio no había sido estudiada todavía; yo la hice de tres maneras distintas: 1.^a, echando una molécula gramo de magnesiano sobre otra de bencilo; 2.^a, una molécula gramo de bencilo sobre dos de magnesiano (reacción directa); y 3.^a, la inversa de la operación anterior. De la primera obtuve, como único producto, el cetocarbinol normal



bencilbenzoína, cuerpo hasta el presente desconocido. De las reacciones 2.^a y 3.^a se obtienen mezclas complejas, que un largo trabajo permite resolver en α - y β -pinaconas de la desoxibenzoína, bencilbenzoína, benzoína y dibencilo; las tres primeras substancias corresponden a reacciones normales, y las dos últimas a fenómenos de reducción, de los que nos ocuparemos en el siguiente capítulo.

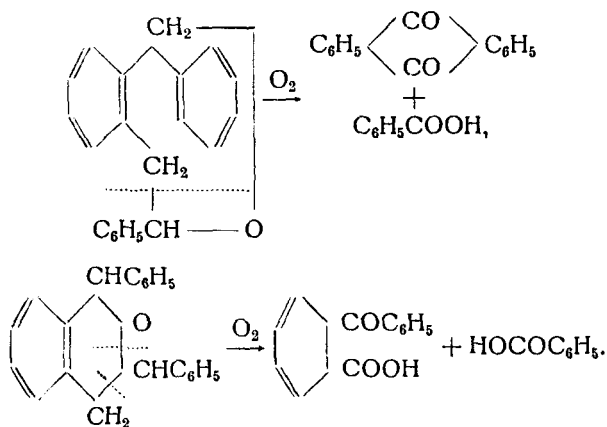
El anisaldehido y el cloruro de bencilmagnesio se han mezclado molécula a molécula en reacción directa e inversa. La primera había sido ya

estudiada por C. Hell (1), obteniendo directamente el etileno correspondiente al carbinol normal, el *p*-metoxiestilbeno



formado por un fenómeno de deshidratación, muy fácil en los α -carbinoles *p*-alkiloxisustituídos, como ha señalado el propio Hell; yo he obtenido resultados parecidos: la evaporación en baño de María de la disolución etérea de los productos de la reacción, me ha dejado unos aceites incristalizables que, calentados, se deshidratan y dan el *p*-metoxiestilbeno. En la reacción inversa he agregado el magnesiano diluido, con mucha lentitud, sobre el aldehído, muy diluido también, condiciones análogas a las de A. G. Banús, a pesar de lo cual he obtenido el mismo resultado que en la reacción directa. Debe notarse que ni en la reacción directa ni en la inversa aparece el dibencilo, a pesar de haberlo buscado con especial interés.

Como se ve, los resultados obtenidos no comprueban que el cloruro de bencilmagnesio se presente en dos formas tautómeras, estando tal vez la clave del problema en la constitución atribuida al difenilisocromano, fundada en que dicho cuerpo no reacciona con el fenilisocianato, ni con la fenilhidracina, ni con la hidroxilamina (reacciones todas ellas negativas), y en los productos de oxidación: antraquinona, ácido *o*-benzoil-benzoico y ácido benzoico, explicados del siguiente modo:

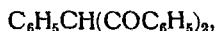


J. Marshall (2) ha estudiado una reacción análoga a la de A. G. Banús: la reacción entre un exceso de benzaldehído y el bromuro de bencilmagnesio, llegando a resultados muy distintos, comprobados indirecta-

(1) B. 37, 453 (1904).

(2) Soc. 107, 509 (1915).

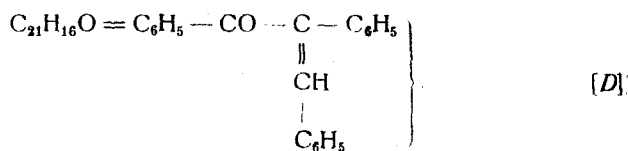
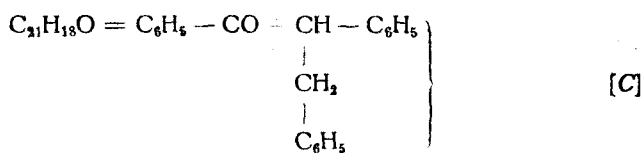
mente por los análogos obtenidos con el mismo aldehído y otros magnesianos; en general se forman en estas reacciones, que se llevan siempre del modo directo, además de los carbinos normales, las cetonas correspondientes, a expensas de la reducción del benzaldehído en exceso, que pasa a alcohol bencílico; y también, por destilación al vacío, pueden separarse productos de condensación de dichas cetonas y el benzaldehído. En el caso del bromuro de bencilo se obtienen: hidrato de toluileno, desoxibenzoina y fenildibenzoilmetano



producto de oxidación, a su vez, del compuesto que resulta de la condensación inmediata del benzaldehído y la desoxibenzoina.

En resumen, del trabajo de Marshall se deduce una consecuencia opuesta a la deducida por A. G. Banús: influye mucho en la reacción del benzaldehído con los magnesianos la cantidad global del primero. Además, los productos formados en uno y otro caso por condensación de dos moléculas gramo de magnesiano y una de aldehído, son completamente distintos.

Indicaré por fin que las fórmulas empíricas del difenilisocromano y difenilisocromeno, son también las de la bencildesoxibenzoina y benzalde-soxibenzoina, compuestos que, según las ideas de Marshall, fácilmente podrían formarse



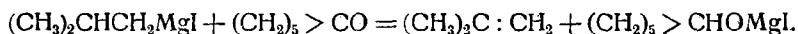
A pesar de esto, no creemos sean idénticos unos y otros, pues el [C] funde a 120°, según datos de más de un investigador, y el difenilisocromano funde a 114°; y el [D] se presenta en dos isómeros de punto de fusión 88° y 101°, y ambos con fuerte reacción coloreada con el ácido sulfúrico concentrado, mientras que el difenilisocromeno funde a 124° y no da reacción con el ácido sulfúrico. Además, la formación de antraquinona y ácido o-benzoilbenzoico no se explican con la fórmula [C], como tampoco la antraquinona que se obtiene de oxidar el difenilisocromeno, se explica con la [D].

CAPÍTULO III

ACCIONES REDUCTORAS DE LOS MAGNESIANOS

Las únicas reacciones que se habían hecho del bencilo con los magnesianos lo fueron por F. S. Acree (1) con las disoluciones de Grignard de los bromuros de fenilo, naftaleno α -bromado y *p*-bromotolueno, y por V. Thomas y V. Couderc (2) con el ioduro de thionilmagnesio; en todos los casos los cuerpos obtenidos eran los normales cetoalcoholes y pinaconas, según que se usaran una o dos moléculas gramo de magnesiano, con algún rendimiento hasta de 95 por 100, y sin hacerse mención de producto de reducción alguna. No obstante, en la bibliografía hay precedentes de tales fenómenos reductores; me limitaré a reseñar los observados con los aldehidos y cetonas, prescindiendo de los señalados en otros casos por L. Bouveault (3), Letellier (4), Franzen y Deibel (5), etc.

P. Sabatier y A. Mailee (6) obtuvieron, por la acción del ioduro de *i*-butilmagnesio sobre la ciclohexanona, sólo un 10 por 100 de *i*-butilciclohexanol, y la mayor parte de la cetona primitiva transformada en ciclohexanol; estudiando la reacción vieron que la condensación de la cetona con el magnesiano iba acompañada de un buen desprendimiento de butileno, mientras que, durante la formación del magnesiano, o al descomponer el complejo de reacción con el agua, no había desprendimiento apreciables; en consecuencia expresaron la reacción por esta igualdad



Después de estudiadas las reacciones con otras cetonas y magnesianos, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos por otros investigadores, sentaron que esta reacción secundaria de reducción «parece ser general. Ordinariamente muy débil, en el caso de los aldehidos grasos y hasta aromáticos, es más importante en el cloral y en las cetonas, sobre todo en las aromáticas y cicloforménicas. La naturaleza de los magnesianos influye de un modo muy importante en la reacción secundaria; los del isobuti-

(1) B. 37, 2.753 (1904).

(2) C. 1919. 1, 734.

(3) C. r. 138, 1.108 (1904).

(4) C. r. 146, 343 (1908).

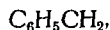
(5) B. 38, 2.716 (1905).

(6) C. r. 141, 298 (1905).

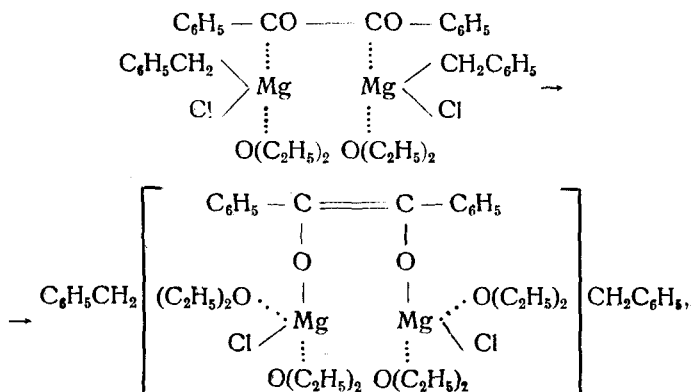
lo la dan con mucha intensidad, los de otros residuos forménicos mucho menos, y los de radicales aromáticos no la dan en absoluto. Los órganomagnesianos de radicales secundarios la dan en mayor o menor escala». Parece ser que la temperatura a que se hace la condensación tiene también alguna influencia, en el sentido de disminuir la reacción secundaria a baja temperatura. En el caso de la benzofenona y el cloruro de ciclohexilmagnesio, se obtienen exclusivamente difenilcarbinol y ciclohexano.

P. Lucas (1), haciendo actuar trimetilacetofenona sobre los compuestos de Grignard del ioduro de metilo, bromuro de fenilo, cloruro de bencilo y ioduro de propilo, obtiene, en los tres primeros casos, carbinol normales, y en el último el alcohol de reducción de la cetona primitiva. Cito este trabajo porque en él el cloruro de bencilmagnesio da producto normal con una cetona que es reducida por otros magnesianos.

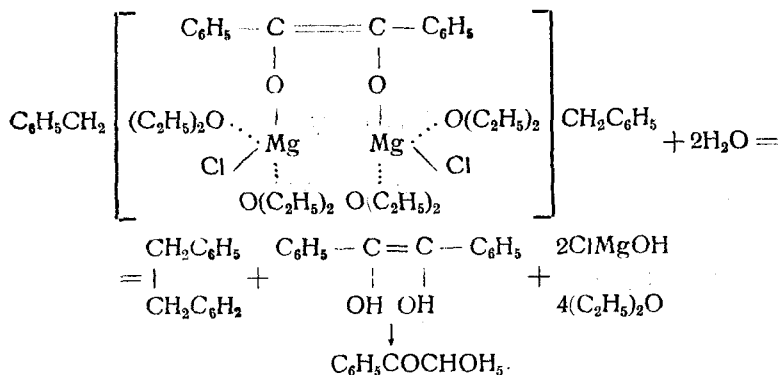
Conviene notar, no obstante, que el cloruro de bencilmagnesio no puede funcionar como reductor, del mismo modo que los ioduros de isobutilmagnesio o de propilmagnesio, cerrando un doble enlace en la propia molécula, con formación de etileno. Pero admitido, como hemos expuesto, que al reaccionar una disolución de Grignard con un grupo carbonílico, éste desplaza primeramente una molécula de éter del magnésiano, formando un compuesto de adición con él, es lógico pensar que el bencilo, con dos carbinol próximos, será un cuerpo apto para que, uniéndose dos radicales



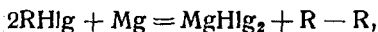
aparezcan los fenómenos de reducción expresados por las siguientes ecuaciones:



(1) C. r. 150. 1.058 (1910).



Para admitir la fórmula [II] hay una razón. Hemos dicho en el capítulo I que Grignard, en su primera Memoria de magnesianos (1), los obtiene poniendo de una vez en contacto con el éter y el magnesio todo el haluro alquílico, y respecto a los resultados que obtiene dice que «con los éteres halogenados grasos han sido siempre excelentes; pero que lo son mucho menos con el bromuro de bencilo, por la formación relativamente abundante de dibencilo». Esto indica que los haluros de bencilo son aptos para la reacción



aunque seguramente en proporción menor que los haluros de alilo. Con esto creemos que el compuesto [II] adquiere mucha verosimilitud.

Ahora bien: tal como yo he obtenido el magnesiano; es decir, agregando el cloruro de bencilo por pequeñas porciones sobre el éter en gran cantidad (lo que asegura que la temperatura no pase de 35°) y el magnesio, queda eliminada sensiblemente la formación de dibencilo, como lo prueba que en las reacciones con el anisaldehído no aparece dicho cuerpo. Hell confirma mis resultados con estas palabras: «nuestras observaciones, referentes a la acción del cloruro del bencilmagnesio sobre el benzaldehído, anisaldehído y acetofenona, muestran que la reacción transcurre en gran parte normalmente, formándose un carbinol o un estilbeno, y que la aparición del dibencilo, obtenido en cantidades variables, y algunas veces no obtenido en absoluto, depende del modo de conducir la reacción».

(1) C. r. 130, 1.322 (1900).

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

Reacción núm. 1 entre una molécula gramo de bencilo y otra de cloruro de bencilmagnesio

El bencilo usado en esta como en las siguientes operaciones había sido obtenido en nuestro laboratorio; el cloruro de bencilo era de la casa Poulenc y se destiló, antes de usarlo, recogiendo la porción 172°-177°. La reacción se hizo con 21 gr. de bencilo, 18,9 gr. de cloruro de bencilo (1,5 mol. respecto del bencilo) y 6 gr. de magnesio en polvo (2,5 mol.).

Para obtener el magnesiano se sigue el procedimiento ordinario: al magnesio, calentado, para secarlo, en un matraz Kjeldahi a fuego directo, se agregan unas escamas de iodo, y se continúa calentando algún tiempo, con lo que resulta más gris y más activo; entonces se pasa a un Erlenmeyer de litro, se deja enfriar cerrado el matraz, se agregan 350 c. c. de éter seco sobre sodio, unas cuantas escamas de iodo y una pequeña cantidad del cloruro de bencilo; provisto el Erlenmeyer de un buen refrigerante de reflujo, se calienta en baño de María hasta desaparecer el color amarillo del iodo, en cuyo momento se apaga el fuego, y continúa por sí sola la reacción, agregando el cloruro de bencilo por pequeñas porciones, y esperando, antes de cada adición, que cese la ebullición que provocó la anterior; conviene también agitar frecuentemente el matraz. Hecha toda la mezcla, se calienta una hora en baño de María hasta terminar la reacción.

Para hacer la copulación del magnesiano y el bencilo se monta otro Erlenmeyer de un litro con agitador mecánico, con cierre de mercurio y refrigerante de reflujo. El bencilo se pone en el Erlenmeyer disuelto en unos 250 c. c. de éter anhidro; se rodea de agua y, agitando continuamente, se echa por la abertura del refrigerante, en unos quince minutos aproximadamente, la disolución del magnesiano; se forma un precipitado pulverulento de color chocolate, y se calienta la mezcla una hora a reflujo en baño de María.

Fría la masa de reacción, se echan a través del refrigerante unos 50 centímetros cúbicos de agua y luego 150 c. c. de acético al 20 por 100,

cuyo objeto, claro está, es descomponer el complejo magnesiano-bencilo. Desmontado el aparato, se despegan las resinas del fondo del matraz, para ponerlas en contacto de las dos capas de éter y ácido acético diluido que se han formado, y disolverlas. Se decanta la capa etérea, se lava con disolución de carbonato sódico hasta quitar todo el ácido acético, luego con agua y se deseca en el mismo embudo de decantación con carbonato sódico anhidro (seguramente hubiera sido mejor secar directamente con carbonato la capa etérea decantada).

La disolución seca se filtra, se destila hasta sequedad en baño de María, y la masa cristalina amarilla que se obtiene se seca entre papel de filtro, para absorber las partes líquidas; pesa 28,4 gr. Al recrystalizarla en alcohol se separan dos clases de cristales: unos son agujas blancas reunidas formando erizos, y los otros son prismas más largos, amarillos, de bencilo; se separan éstos mecánicamente lo mejor posible, y se recrystaliza la masa restante hasta obtener 11 gr. de producto puro con punto de fusión cortado y constante 119°-120°. El cuerpo obtenido es la *bencilbenzoína*.

Algunas operaciones que han dado peor rendimiento me hacen creer que es tanto mejor cuanto más lentamente se agrega el magnesiano sobre el bencilo. Esta indicación había sido hecha también por A. G. Banús en la reacción directa del benzaldehído y el mismo magnesiano que nos ocupa, y puede generalizarse a las otras reacciones de esta Memoria, y seguramente a todas las de los magnesianos en general.

*Reacción núm. 2, directa entre una molécula gramo de bencilo
y dos de cloruro de bencilmagnesio*

Las cantidades de substancia que se hacen reaccionar son: 21 gr. de bencilo, 37,8 gr. de cloruro de bencilo (3 mol.), y 10 gr. de magnesio en polvo (4 mol.).

La técnica general de esta reacción queda explicada ya en la reacción anterior; sólo falta agregar algunas particularidades. El magnesiano lo he obtenido aquí con 850 c. c. de éter. Encima del magnesiano se echa el bencilo, disuelto en unos 200 c. c. de éter anhidro, y se forma un precipitado más obscuro que en la reacción anterior y, al parecer, menos abundante, seguramente por trabajar con mayor cantidad de éter; se termina la reacción calentando una hora en baño de María. La descomposición se hace como en la reacción anterior, aunque conviene no secar, en este caso, la disolución etérea.

En el mismo embudo de decantación donde se ha lavado la disolución etérea y donde permanece, se separan, al cabo de un rato, pequeños prismas blancos muy bien formados, que, decantado el éter, se secan entre papel de filtro, pesan 1,4 gr. y tienen p. de f. 210°-213° (*fracción 1*); por sucesivas concentraciones de la disolución etérea, se van provocando nuevas cristalizaciones, pues la experiencia me ha enseñado ser este el camino más práctico para separar el número relativamente grande de sustancias formadas; *frac. 2*, cristales blancos, p.° = 3,9 gr., p. f. 208°-211°; *fracción 3*, cristales blancos, p.° = 3,8 gr., p. f. 170°-172°; *frac. 4*, cristales amarillentos, p.° = 3,2 gr., p. f. 158°-164°; *frac. 5*, cristales amarillentos, p.° = 0,5 gr., p. f. 133°-135°; por evaporación total del éter en baño de María queda una mezcla de cristales y aceites que se separan por filtración, lavando con un poco de alcohol los cristales; éstos (*frac. 6*) pesan 2,6 gr., con p. f. 154°-165°. Los aceites los señalaremos como *frac. 7*.

Las *fracs. 1 y 2*, recrystalizadas en benceno, dan una sustancia pura, cuyo p. f. 215°-216° y análisis concuerdan con los de la α -*pinacóna de la desoxibenzoína*.

La *frac. 3* recrystalizada en benzol-bencina ha dado 0,9 gr. de sustancia de p. f. 172°-173°, y cuyo análisis concuerda también con los de la β -*pinacóna de la desoxibenzoína*.

Los 3,2 gr. de la *frac. 4* se han sometido a laboriosas cristalizaciones fraccionadas en acetona, benceno-bencina y alcohol. Todas las porciones separadas presentaban p. f. comprendidos entre los límites 160° y 172°, no pudiendo obtenerse ninguna fracción de p. f. constante; sólo como excepción se han aislado pocos cristales de p. f. 205°-211°. Las distintas fracciones, ensayadas con el ácido sulfúrico concentrado, no dan más que coloración amarilla débil, como las α y β -*pinaconas* de la desoxibenzoína (véanse al final las propiedades de estas sustancias y de la *bencilbenzoína*, que da color rojo con el mismo reactivo), y he comprobado, en efecto, mediante la combustión de una fracción análoga, obtenida en otra reacción igual, que se trataba de una mezcla de las dos sustancias; esta fracción análoga, recrystalizada un par de veces en benzol, era completamente blanca, y tenía p. f. 163°-169°, y dió los siguientes números:

Substancia	H ₂ O	CO ₂	H ₂ %	C %
0,1826	0,1044	0,5692	6,40	85,01
Calculado para C ₂₃ H ₂₆ O ₂			6,65	85,23

La *frac. 5*, recrystalizada del alcohol, ha dado 0,3 gr. de agujas amarillentas, que se comprueba que son de *benzoína*, oxidándolas con áci-

do nítrico, pasan a bencilo, y tomando un p. f. mixto con benzoína pura..

La *frac. 6* se recrystaliza en alcohol, dando 2,6 gr. de p. f. 154°-165°, que por presentar los caracteres de las mezclas indicados en la *frac. 4* no se trabajan más.

Los aceites que constituyen la *frac. 7* se han disuelto en el alcohol de lavar y recrystalizar la *frac. 6*, y concentrando la disolución se obtiene 4,9 gr. de cristales de p. f. 100°-110°; separados, y evaporadas las aguas madres en baño de María, cristalizan en masa al cabo de unos días; agito con bencina y filtro; los cristales ahora separados pesan 2,6 gr. y tienen p. f. 90°-100°. Tanto éstos como los de p. f. 100°-110° dan coloración roja con el ácido sulfúrico concentrado, indicando la presencia de bencilbenzoína; los de p. f. 100°-110°, recrystalizados cuatro veces en bencilbencina, dan 0,95 gr., de p. f. 118°-120°, que se transforman en oxima de p. f. 170°-174°, que es el p. f. de la oxima de la *bencilbenzoína*. De la fracción 90°-110° no llega a obtenerse bencilbenzoína pura, y el ser los productos amarillentos, quizá indica que contienen algo de bencilo.

Las partes flúidas, separadas por filtración de los cristales de la *fracción 7*, se destilan en el vacío a 15-20 mm. de presión. Antes de 110° pasan algunos c. c. de líquido que no se trabajan; de 110° a 125° un líquido que se cuaja en agujas, y luego hasta 170° nuevas agujas que quedan en el tubo lateral del matraz de destilación, obligando a interrumpirla; reunidas unas y otras, las designaremos por (A); lo que ha quedado en el matraz de destilación se fluidifica con un poco de éter y vuelve a destilar en el vacío hasta 250°; la porción que pasa se solidifica en una masa amarillenta (B) y (A), cuya cantidad es de 1 a 2 gr., tiene p. f. 47°-51°; como la desoxibenzoinpinacona se descompone por el calor en hidrato de toluileno (p. f. 65°) y desoxibenzoina (p. f. 60°), se ensaya la reacción con la hidroxilamina (1) y no se obtiene oxima; se hace hervir durante una hora con ácido sulfúrico de 20 por 100, y no se forma estilbeno; estos cristales no se han investigado más por haber perdido parte de la sustancia; pero de los aceites de otra reacción se ha obtenido, por destilación en corriente de vapor, un producto parecido, que recrystalizado dos veces en éter de petróleo fundía a 51°-53°, y cuyo p. f. mixto con dibencilo, obtenido sintéticamente, demostró tratarse, en efecto, del *dibencilo* (B). Se agita con éter de petróleo para separar la parte aceitosa, y se cristaliza en éter sulfúrico, dando 2 gr. de agujas, que recrystalizadas dos veces en el mismo disolvente funden a 118°-120° y dan coloración roja con el ácido sulfúrico; son, pues, *bencilbenzoína*.

(1) En disolución alcohólica alcalina.

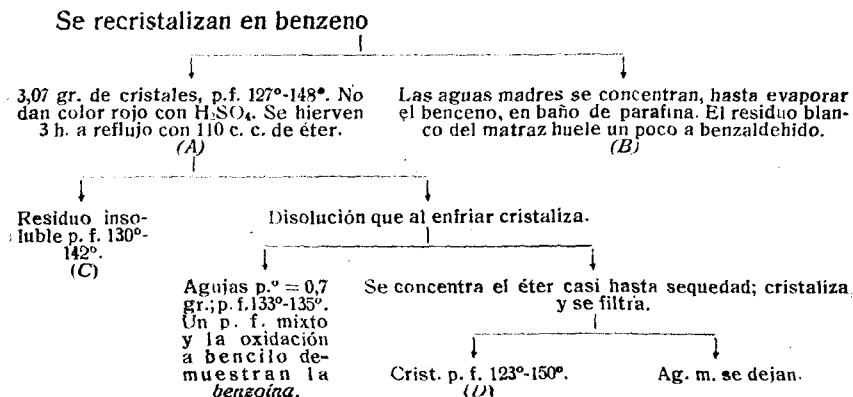
*Reacción núm. 3, inversa entre una molécula gramo de bencilo
y dos de cloruro de bencilmagnesio*

Se usan las mismas cantidades de substancia y de disolvente que en la reacción directa, excepto la del disolvente del bencilo, que es aquí de 300 c. c. de éter. Sobre este bencilo, completamente disuelto, se añade, esta vez, el magnesiano agitando, a reflujo y rodeado el matraz de reacción con agua a la temperatura ordinario; el precipitado que se forma es algo viscoso; la mezcla se calienta una hora a reflujo, quedando una disolución rojiza con un precipitado más claro en el fondo. La descomposición del complejo bencilo-magnesiano se hace del modo usual.

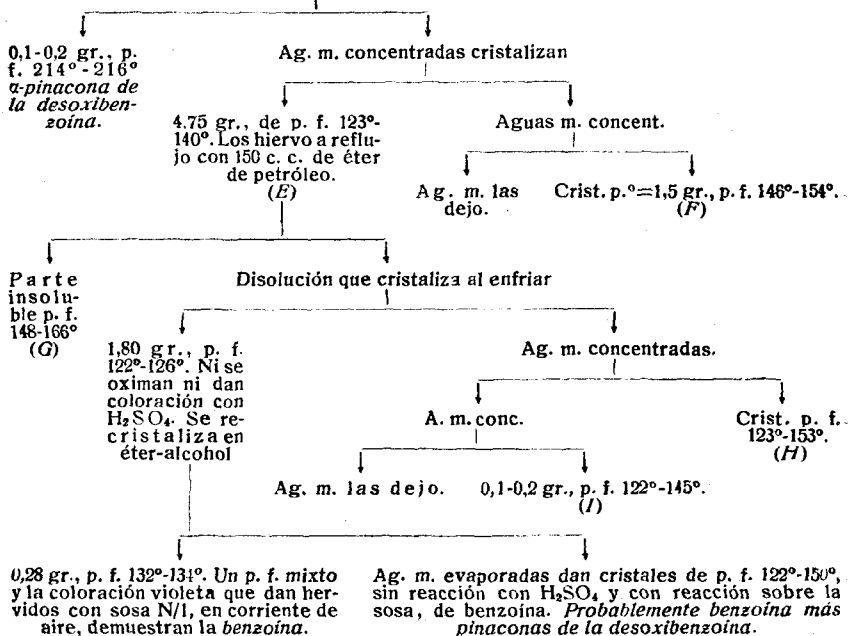
La disolución etérea, que contiene los productos de la reacción, dejada en el embudo de decantación donde se lavó, separa después de algún tiempo 4 gr. de p. f. 216° (*frac. 1*). Por concentraciones sucesivas se obtienen: *frac. 2*, p.° = 2,1 gr., p. f. 215°; *frac. 3*, p.° = 4,9 gr. y empieza a fundir a 125°, sin estarlo completamente a 145°; *frac. 4*, p.° = 6,6 gramos, p. f. 125°-145°; las aguas madres se concentran en baño de María hasta no destilar más, y el residuo del matraz, una vez frío, se cuaja en masa que se fluidifica con éter de petróleo y se filtra; los cristales forman la *frac. 5*, p.° = 8,3 gr., p. f. 108°-115°; las aguas madres las designaremos por *frac. 6*; el color de los cristales de las distintas fracciones era blanco.

Las *fracs. 1 y 2* no hay que decir que son de α -pinacona de la des-oxibenzoína.

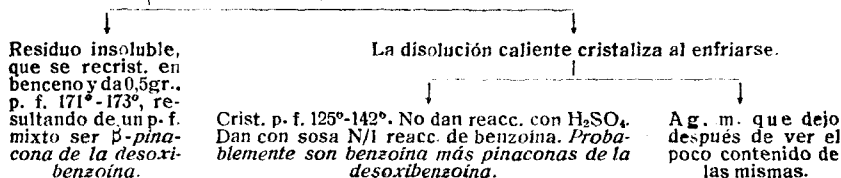
Las *fracs. 3 y 4*, ensayadas con el ácido sulfúrico, dan coloración roja muy poco intensa, y se reúnen para someterlas, juntas, a los tratamientos expresados en el cuadro:



(B) + (C) + (D) se disuelven a reflujo en 200 c. c. de éter; la disolución se concentra hasta unos 100 c. c. y se deja cristalizar.



(F) + (G) + (H) + (I) se tratan juntas por 150 c. c. de éter de petróleo a reflujo.



La *frac. 5* da con el ácido sulfúrico concentrado coloración roja más intensa que las dos fracciones anteriores. Se recrystaliza dos veces en alcohol, dejando las aguas madres y obteniendo 4,33 gr., de p. f. 109°-114°, que continúan dando con el sulfúrico la reacción de la bencilbenzoína y no dan con la sosa N/1, en las condiciones señaladas, coloración violeta, la cual aparece, en cambio, si se mezclan previamente con un poco de benzoína; por tanto, parece ser que no contienen esta substancia. Dos gramos de cristales se oximan con dos gramos de clorhidrato de hidroxilamina en disolución alcohólica alcalina, hirviendo una hora, y se diluye con agua el producto de la reacción; en el líquido resultante, básico con la fenoltaleína, queda sin disolver la parte no oximable, que se separa por

filtración y pesa 0,5 gr.; neutralizado el filtrado con ácido clorhídrico, da 1,13 gr. de oxima. Los 0,5 gr. se recrystalizan dos veces en éter, obteniendo sucesivamente los puntos de fusión 159°-168°, 165°-173°, lo que hace creer que estará constituida principalmente por β - *pinacona de la desoxibenzoína*. La oxima se recrystaliza dos veces en alcohol, llegando al p. f. 168°-169°, todavía algo distante del de la oxima de la *bencilbenzoína*; en lugar de hacer otra recrystalización, se saponifica hirviéndola durante una hora a reflujo, con 3 c. c. de ácido clorhídrico, 3 c. c. de ácido acético y 9 c. c. de agua; el producto resultante se recrystaliza en alcohol, dando cristales blancos del p. f. 118°-121° de la *bencilbenzoína* y con su reacción característica con el ácido sulfúrico.

La *frac. 6* se destila en el vacío con las siguientes fracciones:

(I)	80° a 35-26 mm.
(II)	80°-120° a 26-17 »
(III)	120°-160° a 17 »
(IV)	160°-190° a 17 »

(I) Consta de 3 ó 4 c. c. de líquido que redistilado a la presión ordinaria pasa de 106° a 126°; no se investiga más. (II) Es también de 3 ó 4 centímetros cúbicos de líquido que a la presión ordinaria destila de 200° a 240°. (IV) No se trabaja por su pequeña cantidad; es sólida. La única fracción bien examinada es, pues, la (III), sólida, blanca, y que se recrystaliza en éter de petróleo; se obtienen unos decigramos de substancia de p. f. 123°-130° que no dan reacción de *bencilbenzoína*; las aguas madres concentradas dejan grandes cristales de p. f. 50°-53°, que se recrystalizan en éter de petróleo, y se queman.

Substancia	H ₂ O	CO ₂	H ₂ %	C %
0,2072	0,1460	0,7002	7,88	92,16
Calculado para C ₁₄ H ₁₄			7,75	92,25

Un p. f. mixto, con dibencilo sintético, confirmó plenamente que aquellos cristales eran de *dibencilo*.

Reacción núm. 4, directa entre una molécula gramo de anisaldehído y otra de cloruro de bencilmagnesio

Se usan para esta reacción 20 gr. de anisaldehído, destilados entre 240°-243°, 27 gr. de cloruro de bencilo (1,5 mol.) y 7 gr. de polvo de magnesio (2 mol.).

Se hace el magnesiano como de ordinario, con 600 c. c. de éter; enci-

ma se agrega, del modo indicado en las reacciones anteriores, el anisaldehído, diluido en éter hasta 100 c. c., durando la adición quince minutos aproximadamente; se forma un precipitado resinoso amarillo. Se hierve la masa cuarenta y cinco minutos para terminar la reacción, y una vez fría se descompone con agua y ácido acético diluido. La disolución etérea se lava y seca con carbonato sódico anhidro. Concentrada en baño de María, hasta no destilar más, se obtienen 38 gr. de aceites amarillo-rojizos con fluorescencia verde. Ensayada la cristalización de estos aceites, no se ha logrado ni por repetidos tratamientos con éter de petróleo, ni por enfriamiento sostenido varios días a 0°, estando recubiertos del mismo disolvente. Con el ácido sulfúrico concentrado dan una coloración parda que por dilución con agua pasa a rojo carmín; esta reacción se ha ensayado, lo mismo que con los aceites de la reacción inversa, por servirse A. G. Bannús del ácido sulfúrico para descubrir el compuesto anormal formado del benzaldehído y el cloruro de bencilmagnesio.

La mitad de los aceites, o sea 19 gr., se calientan en baño de parafina, notándose alrededor de los 130° una reacción brusca, con aspecto de ebullición, y que seguramente corresponde a la deshidratación del carbí-nol normal que debe existir en los aceites; después el líquido queda tranquilo, y se continúa calentando hasta 160°, dejándolo una hora a esta temperatura. Una vez frío, el peso ha quedado reducido a 16,4 gr., y la masa, cuajada, amarillenta, pastosa, formada en gran parte por pequeñas escamas. Se recrystaliza en unos 75 c. c. de benzeno y se obtienen 3,1 gr. de escamas blancas, nacaradas, de p. f. 135°-133°, caracteres inconfundibles del *p-metoxiestilbeno*; concentrado el benzeno, cristalizan 2,4 gr. de las mismas láminas, ya algo amarillentas, con p. f. 129°-133°; las aguas madres evaporadas dejan un residuo que seco sobre plato poroso pesa 1,8 gramos y tiene p. f. 125°-130°.

La otra mitad de los aceites se destilan a 18 mm. de presión, para ver si puede obtenerse por ese tratamiento algún otro producto. Hasta 160° destilan dos partes: una líquida y otra menor sólida, que se cuaja en el tubo lateral del matraz de destilación y en las paredes del receptor; la parte líquida, redestilada a la presión ordinaria, pasa casi toda entre 230° y 241°, dando unos 2 c. c. de *anisaldehído*, comprobado por su fenilhidrazona; para ello se agrega 1 c. c. del líquido a una mezcla de 2 c. c. de fenilhidracina, 3 c. c. de ácido acético y 5 c. c. de agua, y se calienta la mezcla una hora en baño de María y a reflujo; cuando ya está fría, se filtra el precipitado que se forma y se recrystaliza en alcohol, fundiendo a 120°. La pequeña parte sólida es pastosa y se seca sobre plato poroso, se recrystaliza en alcohol y da 0,05 gr. de *p-metoxiestilbeno*.

Con objeto de continuar la destilación, sin que se obture el tubo lateral del matraz, se suelda dicho tubo con otro más ancho, estirado en su extremo para unirlo a la trompa; así con una lámpara de alcohol se puede fundir la substancia a medida que destila, y recogerla en el tubo ancho. De 190°-235° y a 18 mm. de presión pasan 8,1 gr. de substancia que se solidifica en masa algo pastosa, blanca al principio, y amarilla al final de la destilación, impurificada por un poco de substancia del matraz que en algunos saltos bruscos pasa sin destilar; recristalizada en unos 150 c. c. de alcohol, da 4,9 gr. de p-metoxiestilbeno puro con p. f. 135°-136°; y luego, por concentración del alcohol, 0,2 gr. del mismo producto, menos puro, p. f. 129°-133°; las aguas madres evaporadas en baño de María dieron unos centímetros cúbicos de aceites con pocos cristales en el fondo, al parecer del mismo p-metoxiestilbeno.

El residuo que queda en el matraz de la destilación es escaso y de color obscuro.

Reacción núm. 5, inversa entre una molécula gramo de anisaldehído y otra de cloruro de bencilmagnesio

Las cantidades de substancias usadas son: anisaldehído, 29 gr.; cloruro de bencilo, 27 gr. (1 mol.); polvo de magnesio, 6,5 gr. (algo más de 1 mol.).

Para hacer el magnesiano se usan 900 c. c. de éter. El anisaldehído se diluye hasta unos 150 c. c. con el mismo disolvente, y puesto en el matraz del aparato ya descrito en las operaciones anteriores para hacer la condensación, se rodea de agua corriente y se le añade gota a gota el magnesiano, cerrando con tubos de cloruro cálcico las comunicaciones con el aire; la adición ha durado hora y media. El aspecto de la masa de reacción es parecido al de la reacción directa. Para terminarla se destilan dos tercios del éter en unas dos horas, y después se calienta todavía en baño de María a reflujo durante cuarenta y cinco minutos. He tomado tales precauciones porque en otro ensayo de esta misma reacción, en que había condensado el anisaldehído y el magnesiano a 0°, y hecho la descomposición sin calentar antes, las substancias no habían reaccionado. Después de descomponer del modo ordinario, y destilar la disolución etérea que resulta en baño de María, se obtienen 48 gr. de aceites amarillo-rojizos con fluorescencia verde.

La reacción de estos aceites con el ácido sulfúrico concentrado es la misma que la de los aceites de la reacción directa.

Destilados a 20 mm. de presión hasta 140°, pasan 7,9 gr. de sustancia, la mayor parte de la misma alrededor de los 133°, correspondientes a la fracción anisaldehído; en el tubo lateral del matraz de destilación empieza a condensarse una sustancia sólida, por lo que se interrumpe la destilación. Frío el matraz, se cuaja el contenido en masa amarillenta del mismo aspecto que la obtenida en la reacción directa, al calentar los aceites a 160°. Esta masa se disuelve en caliente en unos 350 c. c. de alcohol, que al enfriar cristalizan. Los cristales (A) se separan por filtración de las aguas madres (B), y se secan sobre plato poroso; su peso es 18,9 gramos. Recristalizados en benzeno dan 9 gr. de *p*-metoxiestilbeno, de p. f. 134°-135°, y después de concentrar el disolvente se separan otros 4,3 gr. de sustancia impura, p. f. 103°-112°. Con objeto de saber si en el benzeno restante había dibencilo, lo he destilado en corriente de vapor de agua, procedimiento a propósito para aislarlo, como se demuestra en la reacción núm. 2; lo único obtenido han sido unas escamas, que se solidifican en el tubo interior del refrigerante y que mediante un p. f. y otro p. f. mixto, se identifican con el *p*-metoxiestilbeno.

Las aguas madres (B) se concentran, con lo que se obtienen nuevos aceites. Se agitan con éter de petróleo y ni se disuelven ni se solidifican. El éter de petróleo se destila en el vacío y en las únicas pequeñas porciones sólidas, con aspecto de *p*-metoxiestilbeno, que se obtienen, no aparece en absoluto el dibencilo. Los aceites, lavados con el éter de petróleo, se someten también a una destilación en corriente de vapor de agua, y después de condensar medio litro de líquido, sólo en éste hay una débil opalescencia, indicio de la poca sustancia que ha destilado.

En otra operación, hecha en condiciones parecidas a la anterior, he obtenido 47,3 gr. de aceites, de los que he destilado en el vacío 41,8 gr., consiguiendo las siguientes fracciones:

(I)	80°-100° 20 mm.	1,7 gr.
(II)	100°-120° »	2,1 »
(III)	120°-140° »	7,3 »
(IV)	140°-167° »	2,3 »

Se interrumpe la destilación para soldar un tubo receptor ancho al lateral del matraz y recoger, sin que haya obturación, el destilado sólido.

(V)	200°-230° 20-22 mm.	12 gr.
(VI)	230°-260° »	»

En las fracciones líquidas (I) y (II) sólo se hace la reacción de sustancia clorada con el hilo de cobre, resultando claramente positiva, y atribuible a cloruro de bencilo que no ha reaccionado.

La fracción (III), redestilada en el aire, ha pasado la mayor parte de 230° a 245°, y se puede transformar en fenilhidrazona, que recrystalizada dos veces en alcohol funde a 119°-121°; es, pues, la fracción del *anisaldehido*.

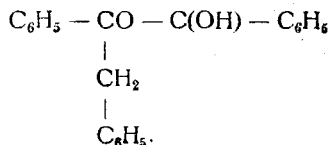
La fracción (IV) tiene ya buena parte de substancia sólida.

La (V) es sólida, algo impurificada por un salto del líquido del matraz, y se recrystaliza en unos 200 c. c. de alcohol; se obtienen 4,5 gr. de cristales de p. f. 135°-136°, y con el aspecto característico del *p-metoxiestilbeno*; las aguas madres concentradas separan aceites rojos.

La fracción (VI) está formada por aceites rojos, que mediante el alcohol no pueden hacerse cristalizar.

En el matraz de destilación quedan todavía cantidad de aceites o resinas de color rojo obscuro, formados en buena parte, seguramente, por productos de alteración, debidos a la elevada temperatura.

Bencilbenzoína



Propiedades.—Substancia blanca, poco soluble en alcohol frío, mucho en caliente; lo mismo pasa con la bencina y el ácido acético; más soluble en éter y mucho en benzeno. Los mejores cristales resultan del alcohol, formando agujas reunidas en forma de erizos. P. f. 119°-120°.

Coordenadas bipolares (1):

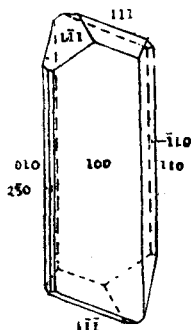


Fig. 1.ª

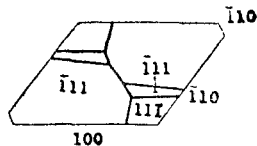


Fig. 2.ª

(1) Fedorow, Zeitschr. f. Kryst. 54, 17 (1914).

Las constantes cristalográficas, investigadas en el laboratorio de Cristalografía de la Universidad de Barcelona, que dirige el profesor doctor Francisco Pardo, son: sistema triclínico, hexagonalóide, con el pseudopiano de simetría en $\{010\}$, fuertemente negativo según $[001]$. Combinación frecuente (fig. 1): $\{100\}$, $\{110\}$, $(0\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{111\}$, $\{\bar{1}11\}$, $(2\bar{3}0)$. Por el desarrollo sería de la clase pedial. Macia, frecuentísima, según $[001]$ (fig. 2).

$$a = (100), \quad b = (110), \quad c = (1\bar{1}1), \quad d = (111);$$

$$(ab) = 51^\circ 42' 30'', \quad (ac) = 117^\circ 10', \quad (bc) = 58^\circ 06', \quad (ad) = 65^\circ 39', \quad (bd) = 82^\circ 09' 30'';$$

	100	110	0 $\bar{1}0$	$\bar{1}10$	$1\bar{1}1$	111	$\bar{1}11$	$2\bar{3}0$	001
100	0°00'	51°42' $\frac{1}{2}$	98°53' $\frac{1}{2}$	115°51' $\frac{1}{2}$	117°10'	65°39'	65°39'	74°46'	91°44'
110	51°42' $\frac{1}{2}$	0°00'	150°36'	64°09'	58°06'	82°09' $\frac{1}{2}$	109°07'	126°28' $\frac{1}{2}$	82°09'

Con el ácido sulfúrico concentrado da una coloración rojo de sangre, que pasa después a verde. Forma con facilidad oxima y fenilhidrazona, aunque ésta presenta cierta particularidad. Algunos ensayos de deshidratación, con resultado negativo, han demostrado que era muy difícil.

Análisis.—Se hace por el método de Liebig, con navicilla y corriente de oxígeno:

Substancia	H ₂ O	CO ₂	H ₂ %	C %
0,2266	0,1198	0,6936	5,92	83,50
0,2198	0,1204	0,6716	6,13	83,35
Calculado para C ₂₁ H ₁₈ O ₂			6,00	83,42

Oxima.—2 gr. de hidroxilamina se disuelven en 3 c. c. de agua, y se agrega alcohol hasta 10 c. c.; 3 gr. de hidróxido sódico se disuelven en 6 c. c. de agua y se añade alcohol hasta 40 c. c.; se mezclan las dos disoluciones con 1 gr. de la substancia. Estas proporciones corresponden a un exceso considerable de hidroxilamina y a un exceso todavía mayor de sosa. La mezcla se hierve hora y media en baño de María, y cuando ya está fría se diluye con agua hasta 200 c. c., quedando un líquido transparente, que con fenoltaleína y ácido clorhídrico se neutraliza exactamente; así se precipita la oxima que estaba disuelta en el exceso de sosa; después de un rato se filtra, teniendo cuidado de no hacerlo a la trompa por apelmazarse en una masa impermeable. Secada entre papel de filtro se recrystaliza en alcohol, obteniendo 0,23 gr. de p. f. 170°-171°, y al concentrar las aguas madres 0,11 gr. de p. f. 150°-163°; el líquido que queda, evaporado a sequedad, da un producto muy impuro de p. f. 80°-110°. Re-

crystalizadas de nuevo las dos primeras porciones en benzeno-bencina, dan oxima pura, blanca, de p. f. 175°-176°.

Con objeto de obtener mayores rendimientos se han hecho otros ensayos, variando las cantidades de substancias, sin lograr tal objeto. Como podría muy bien ser que la sal sódica de la oxima se alterara por la ebullición con el exceso de álcali, se ha usado una vez como neutralizante el carbonato bórico, obteniendo la bencilbenzoína inalterada. Quizás convendría regular el tiempo de ebullición de la masa reaccionante.

Análisis.—Se sigue el método de Dumas, recogiendo sobre potasa de 30 %. Los cálculos se hacen con la indicación barométrica sin corrección de temperatura, y tomando la tensión del vapor de agua en lugar de la tensión de la disolución de potasa, errores que, como se sabe, se compensan aproximadamente.

Substancia	N ₂ recogido	N ₂ %
0,2690	10,6 c. c. a 10°,8 y 772,6 mm.	4,76
0,2772	10,6 > a 10°,8 y 770,2 >	4,60
Calculado para C ₂₁ H ₁₉ O ₂ N.....		4,42

Constitución de la oxima.—Para averiguar si la oxima obtenida es la sin- o la anti-, se somete a la transposición de Beckmann, con la que se resuelve dicho problema en las cetoximas.

2,1 gr. de oxima (cantidad arbitraria) no muy pura, p. f. 170°-175°, se disuelven en 100 c. c. de éter en un matraz que se enfría con hielo y sal, enturbiándose la disolución por el enfriamiento. Por pequeñas porciones y agitando bien, se va añadiendo pentacloruro de fósforo, hasta que queda en exceso en el fondo del matraz; la reacción no es enérgica; la mezcla se deja en reposo dos o tres horas. Se trata por agua de hielo, se agita bien, se separa la capa acuosa ácida y se lava la etérea con disolución de carbonato sódico, secándola después con cloruro cálcico.

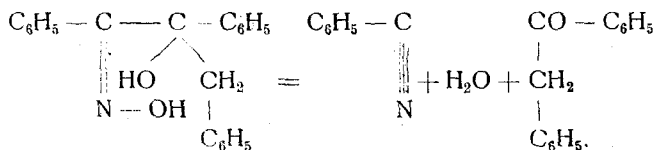
La disolución etérea se destila en baño de María y el residuo a fuego directo fraccionadamente. Antes de 170° pasa como 1/2 c. c. de líquido que no se investiga; de 170° a 200°, 1 c. c. aproximadamente; y el residuo que queda en el matraz se cuaja en masa de buen aspecto.

La porción de 170°-200° huele a almendras amargas y se comprueba que, en su mayor parte por lo menos, es *benzonitrilo*. Para ello se trata con 10 c. c. de potasa alcohólica de 20 por 100 durante dos horas a ebullición y reflujo; mientras dura el tratamiento se nota perfectamente el olor de amoníaco, y una vez terminado, se diluye con agua, quedando un pequeño residuo insoluble (A) que separo por filtración; el líquido que pasa se acidula con ácido sulfúrico diluido y se extrae con éter; por eva-

poración de éste se obtienen 0,35 gr. de una substancia de aspecto parecido al *ácido benzoico*, y que purificada por sublimación funde a 121° como dicho cuerpo. El pequeño residuo (A), una vez seco sobre el filtro, forma una película brillante; ensayado el p. f. funde la mayor parte a 45°-50° (es desoxibenzoína impura arrastrada en la destilación?) y quedan en las paredes del tubito capilar unas escamas que funden a 123° (son benzamida de p. f. 128°?)

El residuo que quedó cuajado en el matraz se trata por alcohol y carbón animal un par de veces, y se obtiene 0,4 gr. de cristales amarillentos de p. f. 48°-60°; recristalizados de nuevo en bencina tienen sólo color amarillo débil y p. f. 51°-53°. Dan oxima (en condiciones parecidas a la bencilbenzoína) que recristalizada en alcohol p. f. a 98°-120°, y después de una segunda recristalización, a 96°-99°; estos caracteres permiten afirmar que se ha obtenido *desoxibenzoína* (p. f. 60°, oxima p. f. 98°), impurificada tal vez por algo de la oxima primitiva sin transformar.

De los resultados obtenidos se deduce que se trata de una sin-oxima que ha sufrido con el pentacloruro de fósforo una transposición Beckmann, de las llamadas por A. Werner y A. Piquet (1) de 2.^a especie, como también se efectúa en la α -oxima de la benzoina



Fenilhidrazona.—1,2 gr. de fenilhidracina, recién destilada, se disuelve en su volumen de ácido acético de 50 por 100, se diluyen hasta 10 c. c. con alcohol de 96° y se añaden 3 gr. de bencilbenzoína. Se hierve cinco horas a reflujo en baño de María. Al enfriar se separa una masa cristalina, al principio pastosa, que recrystalizada en alcohol da 2,37 gr. de cristales de color amarillo claro y p. f. 115°; recrystalizados en el mismo disolvente, por dos veces, se ha observado que el producto obtenido pasa, antes de fundir, por un estado pastoso que empieza a los 61°-62°, para fundir luego en líquido transparente a 115°-116°.

La fenilhidrazona de la bencilbenzoína es una sustancia blanca, muy soluble en benceno y éter fríos, y en bencina y alcohol calientes; recristalizada en este último disolvente se presenta al microscopio en forma de paralalepípedos, tal vez romboedros, viéndose algunos cortornos hexagonales. Después de varias recristalizaciones en alcohol, presenta siempre

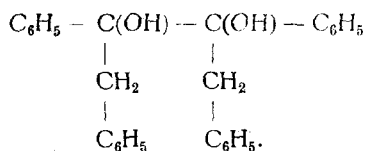
(1) A. Werner y A. Piquet B. 37. 4.295 (1905).

la misma anomalía a los 61°-62°, excepto algunas veces en que se ha visto fundir de golpe a los 115°-116°, para volver a presentar la misma anomalía después de otra recrystalización; también ha parecido notarse que la substancia semifundida a 61°-62° vuelve a solidificarse al enfriar, y no la fundida a 115°.

Análisis.—Ha servido una substancia recrystalizada varias veces en alcohol y con la anomalía descrita. Se ha hecho por el método de Dumas, de igual modo que el de la oxima.

Substancia	N ₂ recogido	N ₂ %
0,2396	14,4 c. c. a 12°,4 y 761,5 mm.	7,10
0,2640	14,9 " a 12°,3 y 760,7 "	6,66
Calculado para C ₂₇ H ₂₄ O ₂ N ₂		7,14

α-Pinacona de la desoxibenzoína



Propiedades.—Prismas blancos, poco solubles en éter, benzeno, fenol y ácido acético fríos, más solubles en cloruro de etileno; del benzeno caliente se recrystalizan bien. P. f. 215°-216°.

El estudio cristalográfico (1) da el siguiente resultado: sistema rómbico; tetragonaloides.

a : b : c = 0,8746 : 1 : (0,7514?)

Formas {100} {110} {130} {111} {001}.

100 : 110 = 41°10'; 110 : 111 = 41°13'; 100 : 130 = 68°08'.

Cristales tabulares según {100}, alargados en la zona [001].

Refringencia media muy poco superior a la del sulfuro de carbono (1.627). Inactivo.

Con el ácido sulfúrico concentrado no da al pronto coloración, pero si se calienta la da amarilla. Se han hecho varios ensayos de deshidratación con ácido sulfúrico de distintas concentraciones y a distintas temperaturas, para obtener la pinacolina; unas veces ha quedado la substancia

(1) Lo mismo que el de la bencilbenzoína, y el que describiré de la β-pinacona de la desoxibenzoína, se hizo en el ya citado laboratorio de Cristalografía.

inalterada, otras se ha obtenido una masa pegajosa, muy soluble en los disolventes, de la que no se han podido aislar productos cristalinos.

Peso molecular.—No he hecho el análisis elemental de este cuerpo porque los doctores A. G. Banús y J. Ranedo, que habían empezado tiempo atrás el estudio de la reacción entre el bencilo y el cloruro de bencilmagnesio, habían aislado este cuerpo y hecho su análisis con los resultados siguientes:

	Teórico				
H %	6,93;	6,46;	6,43;	6,45;	6,65
C %	85,29;	85,35;	85,4;	perdido;	85,23

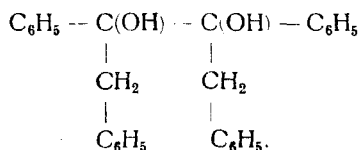
En cambio, se ha determinado el peso molecular, para ver si era diferente del de la β -pinacona de la desoxibenzoína; para ello se usó el procedimiento ebullioscópico con el benzeno, aplicando la fórmula

$$M = 2.67 \frac{1000g}{l\Delta};$$

$$\begin{array}{l} \epsilon = 18,9 \quad \left. \begin{array}{l} g = 0,2504; \quad \Delta = 0,080; \quad M = 441. \\ g' = 0,4436; \quad \Delta' = 0,110, \quad M' = 570. \\ g'' = 0,6300; \quad \Delta'' = 0,141; \quad M'' = 631. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{P. M. Teórico para la fórmula } C_{28}H_{26}O_2 = 394. \end{array}$$

Los valores hallados corresponden a una fuerte asociación molecular, como es natural en un glicol; si en una gráfica se toman abscisas proporcionales a las moléculas gramo de substancia empleadas en cada determinación, y ordenadas proporcionales a los pesos moleculares encontrados, se obtienen puntos que están, dentro de cierto error, en línea recta con el peso molecular teórico en el origen, punto de la abscisa correspondiente a una dilución infinita.

β Pinacona de la desoxibenzoína



Agujas blancas, algo más solubles que los cristales de la α -pinacona; se recrystalizan bien en benzeno-bencina. P. f. 172°-173°.

Sistema monoclinico $a : c = 1 : 0,2475 \quad \beta = 92^\circ 07'$.

Formas $\{100\} \{001\} \{101\} \{201\}$.

100 : 001 = 87°53'; 101 : 001 = 14°09'; 201 : 001 = 27°31'.

Cristales prismáticos según la zona [010]. Exfoliación perfecta según {010}.
Refringencia media muy poco superior a 1.627. Inactivo.

Con el ácido sulfúrico concentrado da coloración amarilla débil, y calentando se disuelve con color amarillo.

Análisis y peso molecular. — Se hacen igual que los de la α -pinacóna, y a los resultados obtenidos del peso molecular se aplican también las mismas consideraciones.

Substancia	H ₂ O	CO ₂	H ₂ %	C %
0,1482	0,2548	0,7992	6,51	85,53
0,2716	0,1620	0,8514	6,67	85,49
Calculado para C ₂₈ H ₂₆ O ₂			6,65	85,23

$l = 15,99;$ $g = 0,2114;$ $\Delta = 0,075;$ $M = 471.$
 $g' = 0,3790;$ $\Delta' = 0,120;$ $M' = 527.$
 $g'' = 0,5386;$ $\Delta'' = 0,168;$ $M'' = 535.$

P. M. Teórico para la fórmula C₂₈H₂₆O₂ = 394.

CONCLUSIONES

Se ha estudiado la reacción entre una molécula gramo de bencilo y otra de cloruro de bencilmagnesio, obteniendo la bencilbenzoína, y del cual se han obtenido también la sin-oxima y la fenilhidrazona.

Se han estudiado las reacciones directa e inversa entre una molécula gramo de bencilo y dos de cloruro de bencilmagnesio; una y otra marchan aproximadamente igual, obteniéndose los productos normales α - y β -pinaconas de la desoxibenzoína; paralelamente se nota una acción reductora del magnesiano, que transforma el bencilo en benzoína, apareciendo a la vez el dibencilo.

Las α - y β -pinaconas de la desoxibenzoína no se habían obtenido nunca por este procedimiento. Sus pesos moleculares y sus análisis cristalográficos no permiten afirmar nada sobre la clase de isomería que las relacione.

Las reacciones directa e inversa entre una molécula gramo de anisal-dehído y otra de cloruro de bencilmagnesio, llevan a resultados análogos y en concordancia con los obtenidos por Hell en la reacción directa: la obtención del p-metoxiestilbeno.

Los resultados alcanzados no confirman la existencia del cloruro de bencilmagnesio en dos formas tautómeras. Por otra parte, ni dichos resultados ni los datos que se encuentren en la bibliografía, permiten explicar los resultados, tan distintos, obtenidos por A. G. Banús y por J. Marshall.