

las masas (como veremos muy pronto), que deberemos mirarlo como nulo.

16. **Observación sobre el equilibrio.**—Por claridad en la exposición, no hemos hablado en lo que antecede de más estado de equilibrio que el establecido cuando las fuerzas que consideramos se nos aparecen incapaces de sacar al punto material que sufre sus acciones, del estado de reposo en que previamente lo suponíamos; pero sin dificultad advertiremos que existe un concepto más general del equilibrio. Para evidenciarlo sencillamente, basta acudir á la consideración del reposo y el movimiento relativos: si al ejercer el cuerpo A su acción sobre el B, suponemos que éste se hallaba en movimiento por otra ú otras causas, y aquella acción es incapaz de producir movimiento de B respecto de A, por ejercerse de modo que A participe del mismo movimiento anterior de B, ó sea que A y B estén *en reposo relativo*, este sistema estará en equilibrio, sin que, no obstante, deje de hallarse en movimiento respecto de otros ejes. Un ejemplo vulgar y convincente nos lo muestra *un fardo pesado en equilibrio sobre un vagón en movimiento*.

(Continuará.)

---

## XXVII.—Sobre la síntesis de la forona y de la ionona.

POR JOSÉ GIRAL PEREIRA.

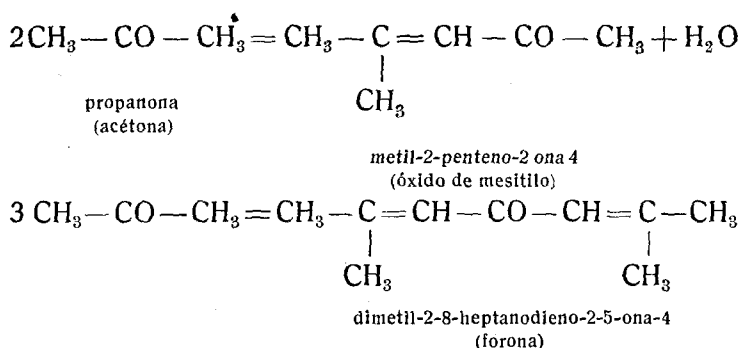
Tratando de extender y generalizar el conocido método sintético de Friedel y Crafts para la obtención de carburos bencénicos á otros grupos funcionales orgánicos, pensamos en utilizar la poderosa acción condensante y deshidratante que el cloruro de aluminio anhidro ejerce sobre muy variadas especies químicas.

De dos reacciones tan sólo habré de ocuparme en la pre-

sente Nota: la transformación de la propanona en óxido de mesitilo y forona; y la condensación de la misma acetona con el citral para originar ionona.

Por tratarse de dos hechos no consignados en ningún libro ni publicación, y por el excelente resultado que he conseguido con ellos, creo de interés hacer esta comunicación, que permite prever una mayor extensión del reactivo citado (\*).

1.° *Transformación de la propanona en óxido de mesitilo y forona.*—Buscando en los trabajos prácticos, efectuados por mis alumnos, un medio expedito y seguro que sustituyera al clásico de obtención de dichos cuerpos, fué encargado D. Ernesto Caballero de ensayar el cloruro de aluminio en sustitución de la corriente gaseosa de ácido clorhídrico seco, que requiere el concurso de varias semanas para determinar la deshidratación y condensación de la propanona, conforme á las siguientes ecuaciones:



Hé aquí en dos palabras cómo procedió el Sr. Caballero. En un matraz de 250 c. c. se colocaron 150 gramos de propanona (previamente desecada sobre cloruro cálcico fundi-

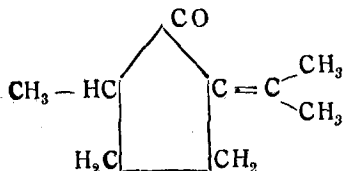
---

(\*) El cloruro de aluminio utilizado por mí es el sublimado anhidro de la casa C. A. F. Kahlbaum, de Berlín, perfectamente envasado en frascos de tapón esmerilado y parafinado.

do) y 10 gramos de cloruro de aluminio sublimado; se unió el matraz con un buen refrigerante de reflujo y se calentó á b. m. á unos 40°c. durante cuatro horas, observando fuerte reacción y tomando la masa color pardo. Transcurrido aquel tiempo, se añadió un litro de agua alcalinizada con sosa cáustica al 10 por 100, dividiéndose el líquido en dos capas; decantada que fué la superior, se desecó sobre cloruro cálcico y se destiló á b. m. para separar el exceso de acetona que no había reaccionado, y después en baño de aceite recogiendo la porción destilada entre 130° — 135° c.

Rectificada esta porción á 130°, se obtuvieron unos 15 gramos de óxido de mesitilo, habiendo observado que la forona se produce en muy pequeña cantidad, puesto que apenas queda residuo destilable á más de 135°. Se identificó el producto obtenido por su penetrante y peculiar olor, caracterizando su función cetónica por la reacción *Legal-Denigés* y la producción de su fenilhidrazona, y su doble enlace por decolorar enérgicamente y en frío el agua de bromo y el permanganato potásico; quedando pendiente su análisis cuantitativo y la determinación de su peso molecular para establecer su fórmula (\*). Interesa consignar que ni el polvo de cinc ni su cloruro dieron el resultado buscado. El rendimiento del óxido mesitilo, 10 por 100 de la acetona empleada, fué conseguido después de algunos ensayos, variando las cantidades relativas de acetona y cloruro de aluminio, y es muy superior al obtenido por el método clási-

(\*) En cuanto á la forona se refiere, conviene indicar que en Química orgánica se conoce con este nombre una otra substancia que no es producto de condensación de la acetona, cuya fórmula es:

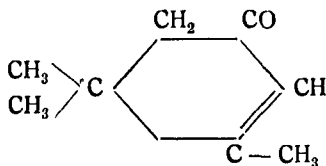


co de *Kasanjeff* (*Journ. phys. Chim.*, R.-7-173) y *Claisen* (*Ann. Chem.*, 180-4), puesto que en él no llega dicho rendimiento al 8 por 100. Prescindo de consignar más pormenores de esta reacción, pues el Sr. Caballero piensa continuar su estudio detallado con objeto de publicar el resultado de sus investigaciones; pero lo expuesto confirma mis predicciones acerca de la acción condensante del cloruro de aluminio.

2.º *Condensación del citral con la acetona.*—Hace algún tiempo que constituye para mí un objeto fundamental de investigación la obtención sintética de la ionona, substancia á la cual debe su agradable olor la esencia de violeta. Ya en mis trabajos efectuados en la Sorbona (Laboratorio de investigaciones de Química orgánica de M. Haller) (\*) inicié varios procedimientos que hube de continuar en esta Facultad de Ciencias de Salamanca. Entre ellos se encuentra el conseguir la transformación directa del citral en ionona, efectuando una sola condensación, buscando el medio de sustituir el procedimiento de Tiemann por otro más expedito.

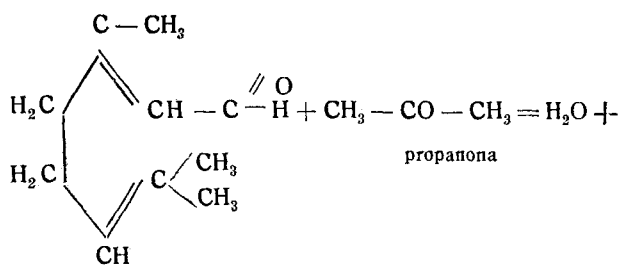
En el método operatorio de dicho autor se procura primeramente la condensación del citral con la acetona, mediante el hidrato sódico diluído, para obtener pseudoionona, la cual se isomeriza, transformándose en ionona, por agitación con ácido sulfúrico de 65 por 100, análogamente á como lo hace el nitrilo geránico, y según las siguientes reacciones:

y que se obtiene por destilación seca del canforato cálcico. Y aún existe la isoforona, de fórmula:

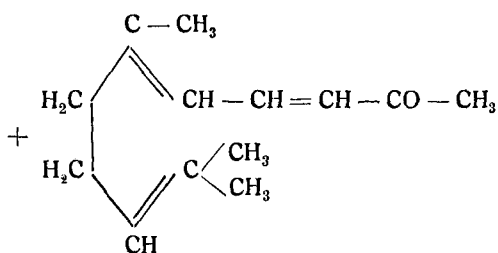


y que se origina por condensación de la acetona mediante la cal ó el etilato sódico. Ambas son isómeras con la forona que nos ocupa.

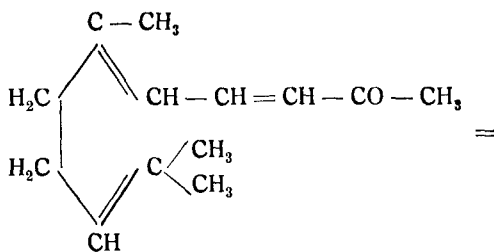
(\*) Véase mi *Memoria del pensionado en el extranjero*.



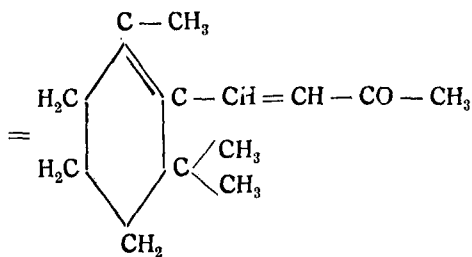
диметил-2-6-октанодieno-2-6-ал-8  
(citral)



диметил-2-6-ундеканотриено-2-6-8-она-9  
(pseudoionona)

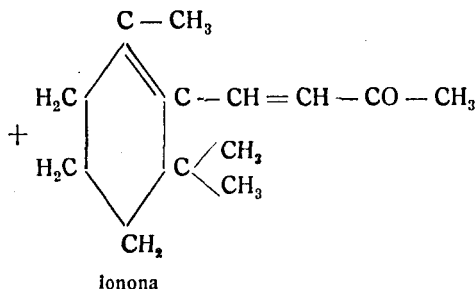
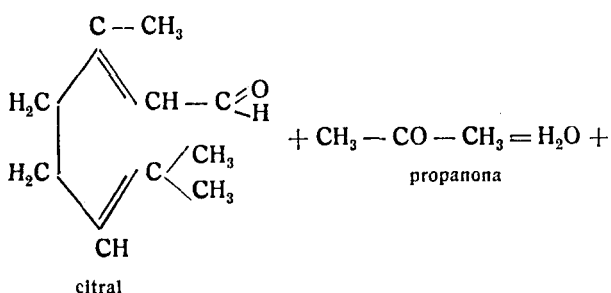


pseudoionona



метил-1-диметил-3-3-пропенонил-2-циклохексено-1  
(ionona)

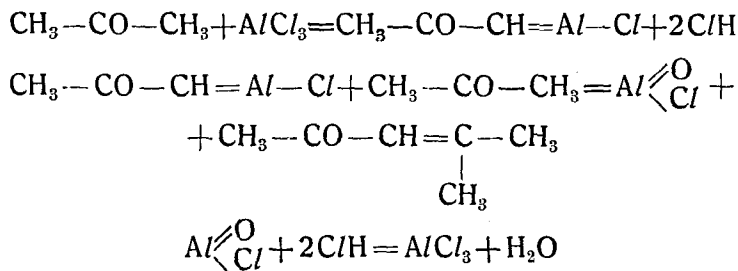
En el procedimiento ideado por mí, basta poner en contacto el citral con la acetona en cantidades equivalentes á sus pesos moleculares, y añadir á la mezcla un 5 por 100 de su peso de cloruro de aluminio sublimado; agitando con frecuencia y prolongando el contacto á la temperatura ordinaria durante veinticuatro horas, se consigue de una vez la producción de ionona, perceptible por su penetrante y característico olor:



La escasa cantidad de citral de que dispuse, dado su elevado precio, me ha impedido comprobar por repetidos ensayos si se origina como producto transitorio la pseudoinona, y si la reacción citada se acelera empleando otras proporciones de cloruro de aluminio.

Acerca del modo de entrar en reacción dicha sal, y de la teoría de las condensaciones reseñadas, nada se puede aventurar, ni ese es mi propósito; pero guiado del criterio de analogía con el clásico procedimiento de Friedel y Crafts,

podría explicarse la acción catalítica por la formación de un derivado cloro-alumínico, descomponible para regenerar el cloruro de aluminio. En el caso de la acetona sería el ciclo siguiente:



y aun cuando no se han aislado los productos intermedios de la reacción, si se ha observado la producción de abundantes humos blancos de ácido clorhídrico, pudiendo también referirse la condensación de la acetona á la acción de dicho ácido, tal como sucede en el procedimiento de KasanJeff y Claisen para obtener óxido de mesitilo y la forona. La coloración parda que el líquido toma desde los primeros momentos de la reacción, tanto en el caso del óxido de mesitilo como en el de la ionona, creo sea debida á alguno de dichos cuerpos intermedios, pues se conocen casos en los cuales el cloruro de aluminio es reactivo colorante de varias sustancias orgánicas.

De todos modos, mi objeto no fué otro que el consignar las dos originales condensaciones descritas, para hacer resaltar la acción catalítica tan extensa que el cloruro de aluminio ejerce sobre los compuestos orgánicos.

Salamanca, Octubre, 1908.

Laboratorio de Química orgánica de la Facultad de Ciencias.)