

Tesis de Posgrado

Preparación y propiedades de algunos compuestos de Yodo plurivalente : derivados del O-M y P-Yodoanisol

Mastropaolo, Ricardo

1936

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mastropaolo, Ricardo. (1936). Preparación y propiedades de algunos compuestos de Yodo plurivalente : derivados del O-M y P-Yodoanisol. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0207_Mastropaolo.pdf

Cita tipo Chicago:

Mastropaolo, Ricardo. "Preparación y propiedades de algunos compuestos de Yodo plurivalente : derivados del O-M y P-Yodoanisol". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1936.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0207_Mastropaolo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

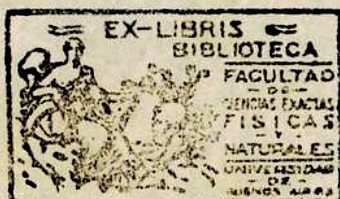


UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

PREPARACION Y PROPIEDADES DE ALGUNOS COMPUESTOS

DE YODO PLURIVALENTE: DERIVADOS DEL O-M- y P-YODOANISOL.



Tesis presentada por el ex-alumno

RICARDO MASTROPAOLO

Ho. 207

para optar al grado de Doctor en Química

-0-

Buenos Aires - Año 1936

Enrique de las Casas

Por D. ENRIQUE DE LAS CASAS

1944

1945

1946

1947

1948

Demander à la Science des lumières sur les
"raisons d'être" c'est lui poser un problème
tout en lui refusant ses données.

(VOUILLEMIN: ¿ Qu'est ce au fond que
la Science ?

Al someter a la consideración de la comisión examinadora, este trabajo cumpliendo el último requisito que condiciona la otorgación del título universitario, dejo constancia de mi agradecimiento al Prof. Dr. Enrique V. Zappi por su consejo y ayuda valiosa en las múltiples dificultades que se me presentaron y el padrinazgo con que me honra; a los Dres. V. Deu lofeu, C. Ruiz, R. Labriola, R. Calderón, H. Degiorgi y Doctora A. C. de Degiorgi por su ayuda siempre prodigada a mi solicitud, y al Señor G. H. Clobassa, por la consideración que dispensó a mis pedidos de colaboración.

Asímismo hago constar mi agradecimiento a la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias por haberme otorgado un subsidio que permitió sufragar parcialmente algunos gastos que ocasionara el presente trabajo.

COMPUESTOS DEL O- M y P- ANISOL CON YODO PLURIVALENTE

PLAN de TESIS

INTRODUCCION.

1º - Generalidades.

2º - Objeto del trabajo

- { 1º Completar la serie de dichos compuestos mediante la preparación de los derivados yodosos, yodilo y yodonio no conocidos aún.
- { 2º Repasar las propiedades de los yododerivados de dicha serie ya conocidos.

3º - Métodos a emplear.

PARTE EXPERIMENTAL

4º - Trabajo realizado { Materia Prima
{ Trabajo Original

5º - Conclusiones.

-----|-----



INTRODUCCIÓN

1º) - Generalidades

Los compuestos con yodo plurivalente fueron preparados por primera vez por Willgerodt (1) cuando al hacer pasar por una solución clorofórmica de iodobenceno, cloro gaseoso advirtió que precipitaba, cristalizado, un compuesto amarillo al que llamó yodocloruro de fenilo, al que debió asignarle la fórmula $C_6 H_5 I Cl_2$ y en el que el yodo actúa como trivalente.

Este yodocloruro puede considerarse y así se lo cita en el Beilstein (2) como el producto resultante de sustituir el oxígeno de otro compuesto, también con yodo trivalente, el yodosobenceno ($C_6 H_5 I O$) por el equivalente de cloro.

Al primer trabajo de Willgerodt siguieron muchos otros en primer lugar los del mismo investigador sobre homólogos del benceno, y sus compuestos polihalogenados y luego otros, en los que estudió el yodo plurivalente unido a diversos núcleos con los más diversos sustituyentes.

Casi simultáneamente se prepararon y estudiaron los yodoso ($Ar - I = O$) y yodilo ($Ar - I \begin{smallmatrix} = O \\ = O \end{smallmatrix}$) derivados obtenidos por oxidación del yodo y yododicloro derivados, en los que el yodo aparece como tri y pentavalente y las bases yodonio ($Ar - I - Ar$) \dagger o ($Ar - I - Ar$) $\dagger \dagger$ de carácter metálico acentuado ya que sus reacciones, tanto organolépticas como químicas,

(1) - Willgerodt, J.F. - Pr. Ch. tomo 33, pág. 155 (1886)
(2) - Beilstein, - tomo V, pág. 218.

se asemejan a las de Talio y Plomo.

En 1914 Willgerodt resumió en un libro (3) todo lo concerniente a los compuestos yodoplurivalentes.

Entre los compuestos allí citados, notamos que la serie del yodoanisol no está completa.

En efecto se han caracterizado:

En la serie del O-to yodoanisol:

El yodocloruro preparado por Jannasch (4)

En la serie del Meta yodoanisol:

El yodocloruro preparado por Buchan Brazier y Mc Combie (5)

En la serie del Parayodoanisol:

El yodocloruro citado por Mascarelli (6)

El yodoso y yodilo, citados por Liebrecht (7)

Faltan entonces:

En la serie del O-yodoanisol

La preparación y caracterización de los yodoso, yodilo y yodonio derivados.

En la serie del meta yodo anisol

La preparación y caracterización de los yodoso, yodilo y yodonio derivados.

En la serie del p. yodoanisol

La preparación del yodonio derivado.

-
- (3) - Willgerodt (Die Organischen Verbindungen mit mehrwertigem Iod. F. Enke - Stuttgart - (1914)
(4) - Jannasch Hinterskirch. Ber. tomo 31, pag. 1710 (1898)
(5) - Buchan Brazier y Mc Combie - J. Chem. Soc. (1932)
(6) - Mascarelli, Atti. R. Acc. Lincei. (V) tomo 16 r, página 183 (1907)
(7) - Liebrecht, C.Z. - tomo II, pag. 183 (año 1905)

x
2º) Objeto del Trabajo

y x x
El objeto de nuestro trabajo fué pués el de completar las series mediante la preparación de los compuestos no preparados, (trabajo que emprendimos no obstante las frases pesimistas leídas en (7) segun las cuales no era posible la preparación de los compuestos yodoplurivalentes del orto y meta yodoenisol) y el estudio de algunas propiedades posibles, como la formación de amalgamas de yodonio al estilo de las ya obtenidas de amonio y fosfonio.

y
3) Métodos a emplear.

Tratamos de llegar a los compuestos en cuestión por los siguientes métodos:

- y x
1º - Yodoso. a) Por acción de lejía de OH Na sobre los yodocloruros (8)
b) Por acción del agua sobre la solución en piridina de los yodocloruros (9)
2º - Yodilo. a) Por destilación de los compuestos yodoso con vapor de agua en presencia:
(a₁) de aire (10)
(a₂) de oxígeno (11)

(8) - Willgerodt - J. prak ch., tomo 49, pág. 474-75 (1894)
(9) - Ortoleva. Giornale della Società di Scienze Naturale ed Economiche - vol. XXIII 1.
(10)
(11) - Willgerodt - Ber. tomo 25, pág. 394 (1892)

y x

b) Por directa oxidación de los yodocloruros
o yodoso derivados:

(b₁) por Clo H (12)

(b₂) por Clo Na (13)

c) Por directa oxidación del derivado yodado:

(C₁) con ozono (14)

(C₂) con ácido Persulfúrico (15)

3° - Yodonio. a) Por acción del hidrato de Plata sobre una
mezcla molecular de yodoso y yodilo deriva-
dos. (16)

y f b) Por acción del yoduro de potasio sobre el yo-
doso derivado. (17)

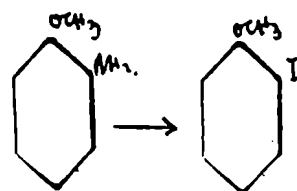
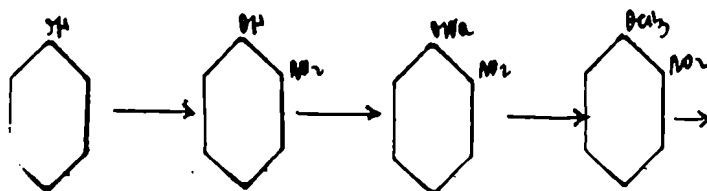
-
- (12)) - Willgerodt - Ber. 629, pág. 1568 (1896)
(13)
(14) - Harries - Ber, tomo 36, pág. 2996 (1903)
(15) - Bamberger-Hill - Ber, tomo 33, pág. 358 (1900)
(16) - Victor Meyer Hartmann - Ber. tomo 27, pág. 502 (1897)
(17) - Willgerodt - Ber. tomo 29, pág. 2008 (1899)

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

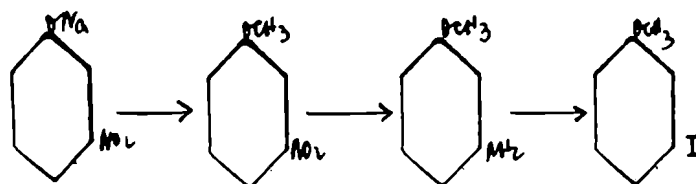
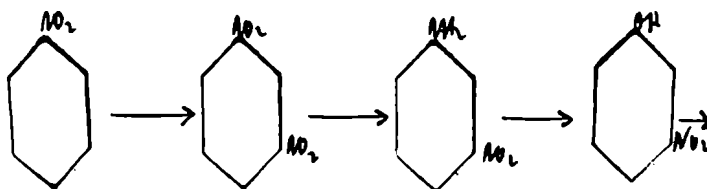
1º - MATERIA PRIMA -

2 + Para la obtención de la materia prima necesaria o sea de los tres yodoanisoles, (O- M. y P.) siguiéronse los siguientes esquemas de preparación:

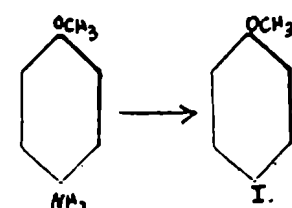
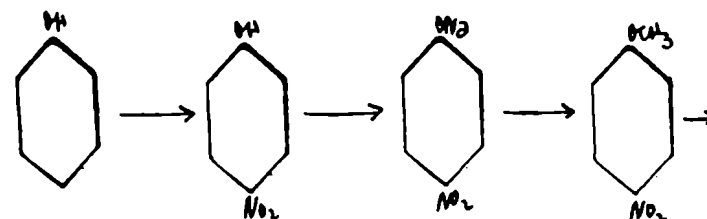
Orto yodoanisol:



Meta yodoanisol:



Para yodoanisol:



Serie del Orto yodoanisol

Ortonitrofenol. a) Según Gattermann (18).

X y.
X.

Agregando en un matraz 50 grs. de fenol a una mezcla de 200 cc. de agua, 80 de nitrato de sodio y 100 de ácido sulfúrico concentrado manteniendo la mezcla a 20-25 y destilando luego el o-nitrofenol con vapor de agua para separarlo de p nitrofenol, formado simultáneamente. R^{to} obtenido: 25 gra.

P. F: 45°

b) - Según Dupont y Freundler (19)

Por acción de 150 grs. de NO₂ H (D.1.34) y 450 grs. de H₂ S O₄ en frío sobre 80 grs. de fenol agitando energicamente. Se arrastra luego el o-nitro fenol con vapor de agua. R^{to} obtenido: 50 grs. P. F: 45°

Comparados ambos métodos adoptamos este último por ser de mejores rendimientos.

Ortonitrofenolato. Según Weyl (20)

Haciendo reaccionar el ortonitrofenol con hidróxido de sodio, utilizando un pequeñísimo exceso de o-nitrofenol.

Se secó luego el o-nitrofenolato a 150° en baño de aceite hasta obtenerlo reducido a polvo finísimo

Ortonitroanisol. - A) Según Muhlhauser (21)

Disolviendo en un doble volumen de ácido acético:

-
- (18) - Gattermann. Prácticas; pág. 243 - 1927
(19) - Dupont y Freundler - Prácticas; pág. 251, - 1898.
(20) - Weyl Cornubert; pág. 565 y bibliografía al pie.
(21) - Muhlhauser - Ann; tomo 207, pag. 238.

139 grs. de ortonitrofenol

57 grs. de OH K

142 grs. de yoduro de metilo

y calentando 6 hs. con refrigerante de reflujo bajo una presión de 200 milímetros de mercurio.

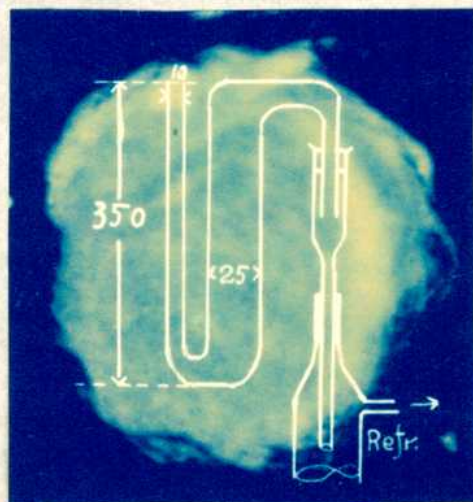
Luego de enfriada la mezcla se agregó agua y extrajo con éter. Se secó la solución etérea con Cl_2 Ca y se obtuvo el nitroanisol luego de expulsado el éter por destilación.

P. de ebull. Determinado según indicaciones de Kamm (22):

280° a 760 mm

Rendimiento 110 grs.

NOTA - La destilación a presión fué hecha en un aparato a reflujo al que se adaptó en la parte superior del refrigerante el dispositivo ilustrado mas abajo, que permite someter la destilación a una presión determinada de mercurio sin peligro de retrocesos.



(22) - Oliver Kamm - Análisis orgánico cualitativo. Madrid, 1930, pág. 125.

Ortonitroanisol. B) Segun Ullmann (23), 30 gramos de N. fenolato de sodio colocados en un balón y secados a 105°, y cuando están aún calientes se agregan 10 cc. de tolueno y 24 cc de sulfato de metilo recién destilado.

Revolviendo de tiempo en tiempo se calienta durante una hora en baño de aceite a 110 - 120° hasta desaparición del color amarillento.

Se diluye luego con agua y se extrae el o-nitroanisol con éter.

Rendimiento 93 %

P. eb. 277 a 750 mm. (segun Kamm) (22)

P. eb. 150-151 a 20 mm. (Destilación.)

NOTA - Observamos que el O nitroanisol expuesto a la luz en frasco blanco se colorea enseguida pero en frasco color caramelo se ha conservado 2 años sin variación ninguna de color.

O - anisidina.

Obtenida por reducción del O nitroanisol, segun

a) - Muhlhauser (24)

Por la proporcional agregación de O-nitroanisol a una mezcla calentada de Sn y HCl, eliminación del Sn por H₂ S y extracción con éter R. 72 %

b) - Vermeulen (25)

En 15,3 de O-nitroanisol tratado por 75 cc. de

(23) - Ullmann. Ann. 327-8, pág. 15. (1903)
(24) - Muhlhauser - Ann. tomo 207, pág. 238.
(25) - Vermeulen - Rec., tomo 25, pág. 20.

HCl (D. 1,19) y 32 cc. de H₂O se introducen 39 grs. de Sn pulverizado. Cuando éste se ha disuelto por completo se agrega OH Na hasta reacción alcalina, se destila al vapor y se extrae la O anisidina con éter.

Se recibió una O anisidina de la casa Schering cuyas propiedades físicas coincidieron con la preparada

O. Eb. 760 - 218° - 220°

El segundo método dió un rendimiento mayor 80 % un producto de mayor pureza.

O. Yodoanisol.

Preparado segun Jannasch e Hinterskirch (26), 36 grs, de O-anisidina se disuelven en 150 de HCl y 450 grs. de agua. Enfriando poco a poco se diazota del modo conocido con una solución al 20 % de NO₂ Na. La solución del diazótico se mezcla poco a poco con 75 grs. de I K en 150 de agua y se deja la mezcla enfriada varias horas.

Luego se calienta a reflujo y se destila el O-yodoanisol con vapor de agua.

P. eb. 760 237° - 238° (segun Kamm)

P. eb. 12 105° Destilación

NOTA - Se trató de modificar el rendimiento (que fué de 80%) con el agregado de polvo de cobre precipitado y bronce de cobre segun Organic Syntheses (27) sin resultado.

(26) - Jannasch Hinterskirch y Naphtali - Ber, tomo 31, pag. 1710
(27) - Organic Syntheses Coll, voll. I, pag. 128

O-Yodocloruro de anisol.

Obtenido según indicaciones de Ingold (28) trabajando a -5°

Disolvimos en un tubo largo y estrecho 2 grs. de O.-Yodoanisol en 8 volúmenes de $\text{Cl}_3 \text{CH}$, hicimos pasar cloro hasta saturación y obtuvimos el yodocloruro (de 1.5 a 2 gramos) con punto de fusión $62,5 - 63^{\circ}$ y con un porcentaje de cloro activo 23,2 %, siendo el teórico 23,3 %.

En varias operaciones conseguimos conservar el yodocloruro al aire libre hasta 2 días sin alteración de sus propiedades físicas y químicas. Después de ese plazo, se descompuso siempre con formación de un aceite rojizo donde caracterizamos el compuesto de P. F. 48° citado por Ingold (27).

Titulación. La técnica seguida fué la indicada por Willeroth (29). A 0,1 grs. de dicloro tratado en un Erlenmeyer hasta disolución por unos cc. de $\text{Cl}_3 \text{Ch}$ se agregan 10 cc. de $\text{I}_2 \text{K}$ al 10 % y 2 cc. de HCl al 50 % y se titula del modo corriente con Tiosulfato y almidón.

Valor Yiosulfato por gramo de sustancia:

Teórico: 64 Práctico 63,5 - 64,5.

el % Teórico 23.2 Cl % hallado 23,1 - 23,6.

-:-

(28) - Ingold - J. Soc. pág. 1245 - año 1927.

(29) - Willgerodt - Org. verb. m. mehr. Iod., pág 22.

Serie del Meta Yodoanisol.

Nitrobenceno al P. de Ebullición constante 208°.

M. Dinitrobenceno - Obtenido segun Gattermann (30), haciendo reaccionar 10 grs. de nitrobenceno sobre una solución de 25 grs. de ácido sulfúrico y 15 grs. de ácido nítrico fumante, calentando el todo y separando el Dinitroderivado que se solidifica al arrojar la masa sobre agua fría.

Rto 10 grs. P. F. 90°

M. Nitroanilina.

Según un método proporcionado por el Dr. R. Calderon (31).

Por reducción parcial del M. Dinitrobenceno empleando como reductor una solución de polisulfuros obtenida disolviendo 20 grs. de azufre en 75 grs. de SNa_2 (9 H_2O) y 325 cm. de agua. La tal solución llevada a ebullición se agrega poco a poco a 50 grs. de M. Dinitrobenceno suspendidos en agua hirviente.

Se continua luego la ebullición, se enfría hasta que la m. nitroanilina cristalice. Se deja un día y al siguiente se separa la M. N. anilina por solubilización en agua hirviente.

Se trató de modificar el método utilizando soluciones de polisulfuros obtenidas segun Mellor (32) disolviendo S cristalizado en las cantidades teóricas de hidróxido de sodio, pero los resultados fueron inferiores en rendimiento al

(30) - Gatterman - Prácticas, pág. 170, año 1927.

(31) - R. Calderon - Tesis. Aun no publicada.

(32) - Mellor - Inorganic and Theoretical chemistry, tomo II, págs. 629 y sig.

método que emplea solución de $3 \text{ Na}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_8$ como disolvente para el azufre

P.F. de la M. N. anilina 115° coincidente con una M.N. anilina recibida de la casa Kodak.

M. Nitrofenol.

Preparado: a) según Hollemann Wilhelmy, (33) por la diazotación rápida del sulfato de anilina (150 grs. de M. N. anilina disuelta en 150 cc. de $\text{H}_2 \text{ SO}_4$ y 1250 de $\text{H}_2 \text{ O}$), mediante la reacción con 75 grs. de $\text{NO}_2 \text{ Na}$ en solución concentrada, y el subsiguiente calentamiento con agua acidulada. (En total 4 lts. de $\text{H}_2 \text{ O}$ y 250 de $\text{H}_2 \text{ SO}_4$.)

El M. N. fenol se obtiene luego por extracción con éter.

f P. F. 97° (destilación cuidadosa por los peligros de explosión), Rend. 78,5 %.

b) según Organic Syntheses (34).

En un vaso de pp. de 4 lts. se colocan 210 grs. de M. N. anilina finamente dividido, y se trata por una solución fría de 450 cc. de $\text{HCO}_3 \text{ Na}$ de $\text{H}_2 \text{ SO}_4$ concentrado y 800 grs. de hielo y se diazota rápidamente con una solución de 105 grs. de $\text{NO}_2 \text{ Na}$ en 250 de $\text{H}_2 \text{ O}$.

Luego se agrega la solución siguiendo los minuciosos detalles indicados en el método, a otra de 1 lt. de $\text{H}_2 \text{ SO}_4$ en 750 de agua, y por fin se decanta el M. N. fenol y se lo destila luego de lavado y comprimido en un buchner.

(33) - Hollemann Wilhelmy - Rec. tomo 21, pág. 435.
(34) - Organic Syntheses - Coll. vol. I, pág. 306

P. Eb₁₂ 160 - 5 P. F. 95-96

Este último método descrito con lujo de detalles en el libro de referencia nos produjo un rendimiento excelente, 84 %.

M. Nitrofenolato de Sodio.

No hay diferencias sustanciales con la preparación del o-nitrofenolato de sodio. (20)

M. Nitroanisol.

Obtenido por metilación del O nitrofenolato siguiendo a Vermeulen (35)

7 grs. de metanitrofenol en solución en 28 cc. de OH Na 2,5 N son agitados con 10 cc. de sulfato de metilo vigorosamente.

Luego de algunos minutos se deposita el M. nitroanisol el que se extrae por éter.

Rto. 5 grs. P. F. 38°

M. Anisidina -

Preparada según Blanksma (36), por acción de una solución de azufre en sulfuro de sodio (S Na₂ 9 H₂O) en alcohol de 96.

Se hacen hervir 12 grs. de sulfuro de sodio cristalizado y 1.6 de azufre en 300 cc. de alcohol etílico de 96 % quedando una solución concentrada de sulfuro de sodio en el fon

(20) - Weyl Cornubert y bibliografía - Fritzsche Ann, tomo 110, pag. 150 (1859)

(35) - Vermeulen. Rec., tomo 25, pag. 15

(36) - Blanksma. Rec., tomo 28, pag. 107.

do del balón.

Se agregaron en este caso 10 grs. de M. nitroanisol y se hace hervir por 6 horas con refrigerante de reflujo.

Se elimina luego el alcohol y luego la anisidina por arrastre con vapor de agua. Se la purifica por transformación en clorhidrato y nueva precipitación.

P. Eb. 750 240° (22)

Rto. 68 %

M. Yodoanisol.

Preparado según Votocék Matějka, (37) 25,8 grs. de M. anisidina disueltos en 53,5 grs. de HCl concentrado y 200 de H₂O fueron diazotados con 14,81 grs. de No₂ Na.

La solución del diazoico se agregó a una caliente (a 50°) de I K (52,4 grs.) en 100 de H₂O.

Luego destilóse al vapor de agua

71 % de Rendimiento

P. Eb. 760 244 - 45 (Kama)

P. Dest. 11 110-111

Se trató infructuosamente de mejorar el rendimiento mediante el uso de polvo de Cu (26)

M. Dicloroyoduro.

Se preparó según las indicaciones generales para tales compuestos disolviendo el M. yodoanisol en Cl₂ CH (8 volúmenes) y haciendo pasar cloro hasta saturación.

Precipitó un compuesto cristalino amarillo

X

M. yodoanisol	Obt .	P. F.	Val. Tiosulf. N/10 x gr.
2 grs.	1,88 gr.	94°	65,5 cc.
2 "	1,90 "	95°	65,6 "
2 "	1,80 "	94,5°	63,4 "
5 "	4,55 "	94,5°	63,3 "
5 "	4,80 "	95°	63,5 "

Serie del P. Yodoanisol

Para nitrofenol:

Obtenido según Dupont y Freundler (38).

Para obtener el p. nitrofenol se trata por lejía de OH Na el residuo de la destilación del O-nitrofenol, y se deja cristalizar.

El P. nitrofenolato se separa y si es necesario se trata por carbón animal.

Se descompone en caliente por HCl.

El P. nitrofenol cristaliza por prismas blancos clinorrómbicos fusibles a 115, bastante solubles en alcohol y agua

P. Nitroanisol.

Obtenido segun Ullmann (39), 14 grs. de P.N.Fe-
nol. 35 cc. de lejía alcalina y 10 cc. de dimetilsulfato, die-
ron 11,2 grs. de P.N. anisol de 54° de p. de fusión.

Para Anisidina.

Obtenida según Blanksma (40).

Siguiendo en un todo las indicaciones indicadas
para la m. anisidina.

Rendimiento algo superior 80 %.

P. Eb. 760 242° (22)

Para Yodoanisol.

Obtenido segun Jannasch e Hinterskirch (25)

P. F. 52 - 53 P. dest 726 737

P. dest 11 112°

P. Dicloroyoduro -

Obtenido segun las indicaciones generales para
tales derivados, saturando de cloro seco, una solución de 1 vo-
lúmen de P-yodoanisol en 10 volúmenes de cloroformo a -5°.

(39) - Ullmann. Ann. 327-8, pág. 15 (1903)
(40) - Blanksma. Rec., tomo 28, pág. 107.

Obtenido: un pp. blanco amarillento, que cambia de color a 63° - 65° y funde a 85°; tiene un porcentaje de Cl activo de 23,3 (un valor de tiosulfato N/10 x gramo, de 63,9 siendo el teórico 64 cc. x gr.)

Producto de descomposición.

Calentado el p. yodocloruro en vaso abierto en baño de aceite, elevando la temperatura aproximadamente 10° por hora, al llegar a 63° - 65° se notó una abundante evolución de Hcl y quedó en el vaso de pp. un compuesto blanco de P. F. 83° que por el análisis luego de varias cristalizaciones en cloroformo demostro tener la fórmula $C_7 H_6 O Cl_I$ y ser el cuerpo estudiado (5) por Buchan Mc. Combie y Brazier en (41), o sea: el 2 cloro 4 yodoanisol.

P. Yodoso anisol.

Fué obtenido según indicaciones de Liebrecht(7) por oxidación del yodocloruro con hipoclorito de sodio.

Valor del Tiosulfato 78 cc. por gramo.

P. F. con explosión: 204°

P. Yodilo anisol.

Obtenido tambien siguiendo indicaciones de Liebrecht (7) por oxidación del yodoso, con ácido hipocloroso.

Valor del Tiosulfato: 177 cc. por gramo.

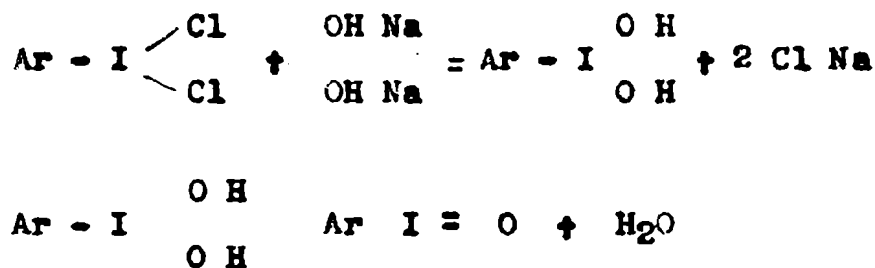
P. F. con explosión: 220°

2º) TRABAJO ORIGINAL

Serie del O-yodoanisol.

Tentativas de obtención del orto yodosoanisol

a) - Por acción de una legía alcalina sobre el yodocloruro (8) según la reacción:



A 2 gramos de Dicloroyoduro fueron agregados 5 cc. de H₂O destilada y cantidades variables de O H Na en 5 cc. de H₂O por gotas. Se dejó la mezcla 24 horas., luego se lavó hasta desaparición de la reacción alcalina, se seco y lavó con elg reformo.

H₂O X

obt x

Dicloro	OH Na	Obt.	P. F.	V. Tiosulf. hallado	
2 grs.	0,25	1,78 gr.	265	55,2 cc.	{ Valor Teórico x gr. 80 cc.
2 "	0,5	1,50 "	248	52,5 "	
2 "	1	1,76 "	255	59,7 "	
2 "	1	1,80 "	260	50,0 "	
2 "	2	1,70 "	258	53,7 "	
2 "	2	1,90 "	261	52,8 "	

NOTA - En una de las operaciones al agregar agua se produjo una gran evolución de HCl y de calor y el todo se transformó en una masa aceitosa donde se caracterizó el ortoyodoanisol y el producto citado por Ingold de P.F. 48.

✓ b) - Por acción del agua sobre una solución del yodocloruro en piridina (9)

En tres experiencias se tomaron 2 grs. de dicloroyoduro se disolvieron en 3 cc. de piridina y se agregaron 25 cc. de agua, gota a gota.

Se nota un enturbamiento, fugaz en el punto de caída de la gota, enturbamiento que desaparece inmediatamente. Por último se nota un enturbamiento permanente y se recupera casi cuantitativamente el O yodoanisol (1,85 - 1,90 grs.)

Evaporada a baja temperatura la mezcla agua piridina, se recuperan 0,05 - 0,06 grs. de ortoyodoanisol.

Y El ortoyodoanisol fué caracterizado por la formación del dicloroyoduro en la solución clorofórmica y por la obtención O-O dianisol de pF: 154° por tratamiento con Cu en polvo, según indicaciones de Ullmann. (42), haciendo reaccionar a 210° - 260° el residuo obtenido por evaporación al cloroformo, con la misma cantidad de Cu en polvo, extrayendo luego el O O dianisol con Bencene. P.F. 153,5.

Tentativas de obtención de O yodiloanisol.

a) - Por acción del hipoclorito de sodio sobre el Dicloroyoduro (13)

x C 2 grs. de Dicloroyoduro tratados por una solución obtenida saturando con la cantidad de cloro teórico según la ecuación $2 \text{ OH Na} + \text{Cl}_2 = \text{Cl Na} + \text{ClO Na} + \text{H}_2\text{O}$, 2 gramos de OH Na disueltos en 15 cc. de agua.

(42) - Ullmann - A. tomo 332, pág. 67.

Dicloro	Obt.	P. F.	Val. Tiosulf. x gramo.	
2 grs.	1 gr.	265°	62,5 cc.	(Valor Tiosulfato (Teórico (x gramo 150 cc. (
2 "	1,5 "	265°	58,7 "	
2 "	1,4 "	260°	-	

b) - Por acción del ácido hipocloroso sobre el yodocloruro (12)

2 gra. de dicloroyoduro tratados por una solución de ácido hipocloroso (obtenido saturando de cloro otra de 4 grs. de $\text{CO}_3 \text{H Na}$ en agua según la ecuación:



Dicloro	Obt.	P. F.	Val. Tiosulf. x gramo	
2 grs.	0,8 grs.	260°	52,5 cc.	(Valor Tiosulfat (Teórico (x gramo: 150 cc
2 "	0,9 "	255°	63,0 "	
2 "	0,5 "	257°	60,0 "	

En los cuerpos anteriores se notó que por estacionamiento de días, se tornaban sin excepción en masas pastosas humedecidas por O yodoanisol, disminuyendo la cifra de Tiosulfato.

La purificación fué imposible, así como la separación en 2 o mas especies químicas, pues:

En agua fría son insolubles, en medio neutro, alcalino, y se descomponen en medio ácido.

En agua caliente, se descomponen dando en parte O yodoanisol y disminuyendo la cifra de Tiosulfato.

Son insolubles en alcohol etílico (absoluto y de

96°) éter, cloroformo, acetona, benceno, nitrobenzene, toluene, anisol o-nitroanisol y o-yodoanisol.

c) - La destilación al vapor de agua, de los compuestos anteriores produce descomposición parcial y productos en los que no es posible determinación de O. activo.

d) - Oxidación directa del O yodoanisol: 1º con ácido Persulfúrico (15).

2 grs. de o yodoanisol agitados enérgicamente en el seno de una solución de ácido persulfúrico, obtenido mediante la mezcla de 10 grs. de ácido sulfúrico y de Persulfato de K y 15 cc. de agua helada fueron recogidos luego casi cuantitativamente (1,9 grs.) en 10 experiencias en que se varió el orden de agregado de los reactivos y el tiempo de contacto entre ellos (de 2 a 30 horas).

2º con ozono (14)

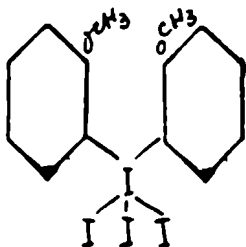
2 grs. de orto yodoanisol 1 cc. de agua, se trataron en 8 experiencias con oxígeno ozonizado en un aparato compuesto por un tubo ozonizador y un burbujeador.

Se usaron desde 20 a 200 lts. de oxígeno en duraciones hasta 200 horas, recogiendo el yodoanisol sin variación de peso.

En los compuestos obtenidos por oxidación del yodocloruro y en sus aguas madres, se ha demostrado la presencia del hidrato de O dianisol yodónico, pues agitados aquellos largo tiempo con agua debilmente alcalina con hidrato de plata o de sodio, en el filtrado por agregado de yoduro de potasio se obtuvo un pp. rojo acompañado de orto yodoanisol.

Por el análisis el tal precipitado demostró ser un:

hidrato



Peryoduro del orto anisol yodonio algo impuro, pues

X
0,14 grs. dieron por Carius 0,179 de I Ag que equivale a 0,096 de I o sea a 68,57 % de yodo

X
C 22,8 % H 1,59 % Hallados

P. de Fusión: 135 - 136.

Para el Peryoduro de orto dianisol yodonio:

I - 70,36 % C 23,2 % H 1,95 %

El porcentaje de yodo obtenido aunque bajo quita toda posibilidad de que se trate de otro compuesto pues un per yoduro con I² daría un porcentaje de I del 66,5 %.

X
Tratado largo tiempo bajo agitación por OH Ag se disuelve y por filtración se obtiene un líquido que tratado por

SH₂ produce un pp. negro

Cr O₄K " " " amarillo

poco I K " " " blanco, y por lo tanto

puede asegurarse la presencia en él, de hidrato de diorthoanisol yodonio:

El pp blanco obtenido al tratar la solución por I K tenía un P de fusión 154° con descomposición y medido su porcentaje de iodo, por Carius da 53,5 % de iodo.

Con el tiempo amarillea un poco.

Para el yoduro de di orto anisol yodonio correspondía un porcentaje de yodo de:

54,2 %

La preparación de la base yodonio no pudo intentarse por vía directa por no haber sido posible la preparación al estado puro del yodoso ni del yodilo derivado.

Conclusión parcial.

En la serie del o yodoanisol solo han podido obtenerse, por vía indirecta el yoduro de yodonio correspondiente y el peryoduro de la misma base.

-----:-----

Serie del M. Yodocloruro

Tentativas de preparación del M. yodoso derivado

Por acción de lejías alcalinas sobre el dicloroyoduro (8).

1,5 grs. de dicloroyoduro tratados por 5 grs. de H_2O y 1 gr. de hidroxido de sodio disuelto en 5 de H_2O enfriado y agitando durante 4 hs.

El producto resultante, lavado repetidas veces con agua y $Cl_3 CH$ se presenta como un polvo blanco, amorfo, granuloso con ligero olor a M.I.anisol.

Dícl.	Obt.	Val. Tiosulf.		I %		P. F.
		Hall.	Teór.	Hall.	Teór.	
1,5	0,81	78,5		48,9		250
2,5	1,9	79,0	80		50,1	
4,9	4,7	79,5		49,7		251

Con el tiempo se descompone cuantitativamente en M.I. Anisol, cuya presencia se pone de manifiesto por que en el cloroformo de lavaje puede precipitarse el M. yodocloruro de anisol de P. F. 94°

Tentativas de obtención del M. yodilo

1° - Oxidación del yodoso con ácido hipocloroso.

En 4 ensayos 3 grs. de yodoso tratados por una solución de ácido hipocloroso obtenido saturando de cloro una solución de 8 grs. de $\text{CO}_3 \text{HNa}$ en H_2O .

Recojo casi cuantitativamente el M.I. anisol.

2° - Oxidación del yodocloruro con hipoclorito de sodio.

En 4 ensayos 3 grs. de dicloroyoduro tratados por una solución saturada de hipoclorito de sodio.

Recojo cuantitativamente el M.I. anisol.

3° - Destilación del yodoso con vapor de agua.

Se obtiene cuantitativamente el M.I. anisol.

Tentativa de obtención del yodoso derivado.

En 5 ensayos: 2 grs. de yodoso + cantidades variables de I K disuelto en H₂O. Se recupera siempre cuantitativamente el M.I.anisol.

En todos estos casos el M.I.Anisol se puso de manifiesto por la formación del M.Dicloroyoduro de anisol de P. F. 94^o.

Conclusiones parciales.

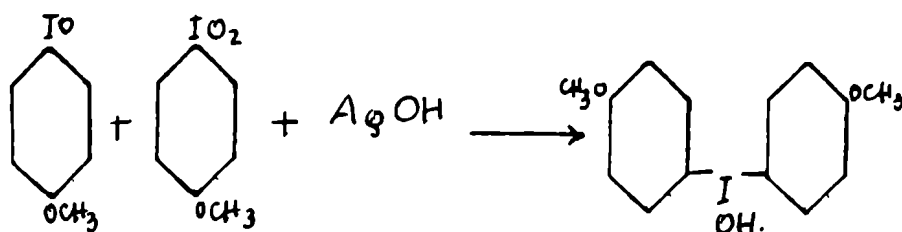
En lo que respecta a la serie del M. Yodoanisol solo pudo obtenerse el yodoso derivado.

Es muy posible, que se forme el yodilo derivado, el cual, muy inestable, genera cuantitativamente M.I.Anisol.

Serie del P. Yodo anisol

Peryoduro de p. dianisol yodonio.

Obtenido según la reacción:



precipitando luego el peryoduro con exceso de ioduro de potasio.

P. F. 145

X ¹⁰/₁₀

I % Teórico	70,36	Hallado	69 %
C: Teórico %	23,2	Hallado	22,7 %
H. Teórico: %	1,95	Hallado	1,67 %

diferencias que pueden ser atribuidas a una retención de agua por la sustancia aún despues de un secado sobre Cl₂ Ca.

Tratado largo tiempo con agitación por OH Ag y filtrado produce, en medio ligerisimamente alcalino, con I K en p.p blanco de P. F. 180°

que demostró ser el Yoduro al p. dianisol yodonio:

I % Teórico	54,2 %	Hallado:	53,8 %
-------------	--------	----------	--------

Conclusión parcial:

En la série del p. yodoanisol, fueron preparados: el yoduro y el peryoduro de yodonio respectivo por el método directo.

Tentativas de obtención de

Amalgamas de Yodonio.

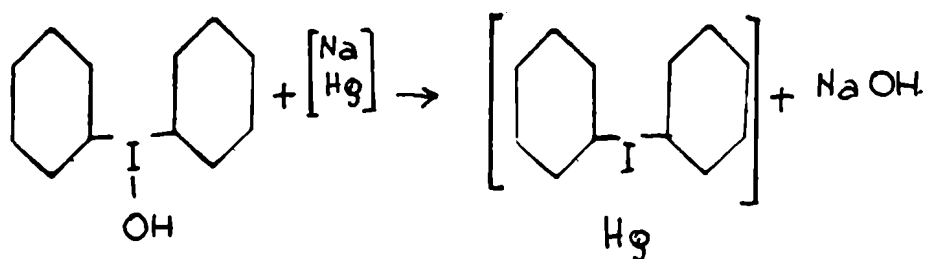
Dadas las semejanzas existentes entre las sales de amonio y fosfonio, y las de yodonio se pensó fuera posible la obtención de amalgamas de yodonio así como se han obtenido los de amonio y las de fosfonio (45) (46).

Métodos a emplear:

1º - Reacción entre una solución concentrada de hidrato de yodonio y amalgama de sodio en un aparatito ad-hoc, (Fig.2) de acuerdo con la técnica empleada para las amalgamas de amonio. (47)

2º - Pasaje de una corriente por una solución del nombrado hidrato, utilizando como catodo una superficie de Hg en el aparato indicado en la (Fig.3) (48)

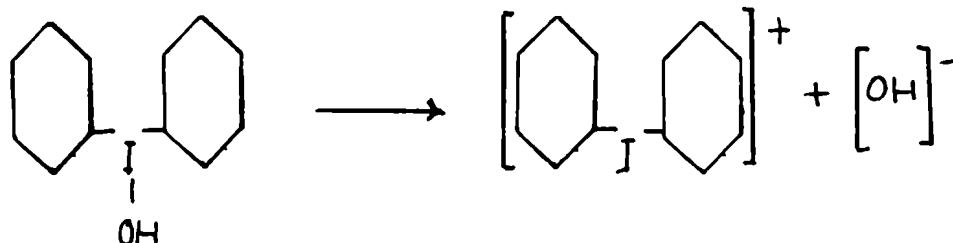
La reacción posible de formación de la amalgama sería:



La amalgama luego, por descomposición en medio acuoso debería generar nuevamente el hidrato de yodonio revelable por su reacción con I K.

-
- (45) - Mellor. Inorganic and Theoretical Chemistry, vol.IV. página 105; y
(46) - Id. volumen VIII, pág. 822.
(47) - Vitoria. Prácticas; pág. 678.
(48) - Id. id. " 653

La reacción electroquímica sería:



y la formación de la amalgama revelable en la misma forma.

Trabajo realizado:

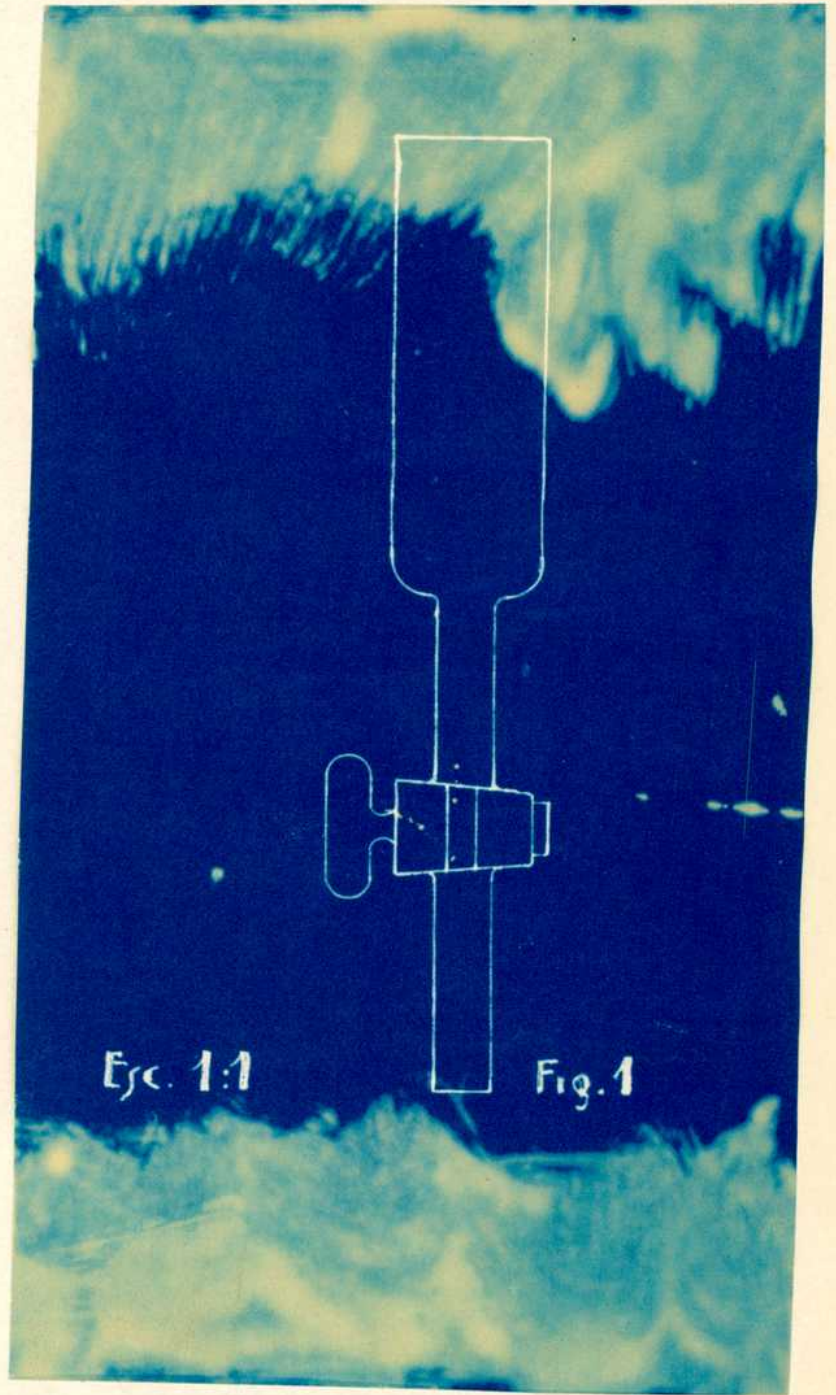
1º - A partir de una solución de hidrato de difenil yodonio al 5 %

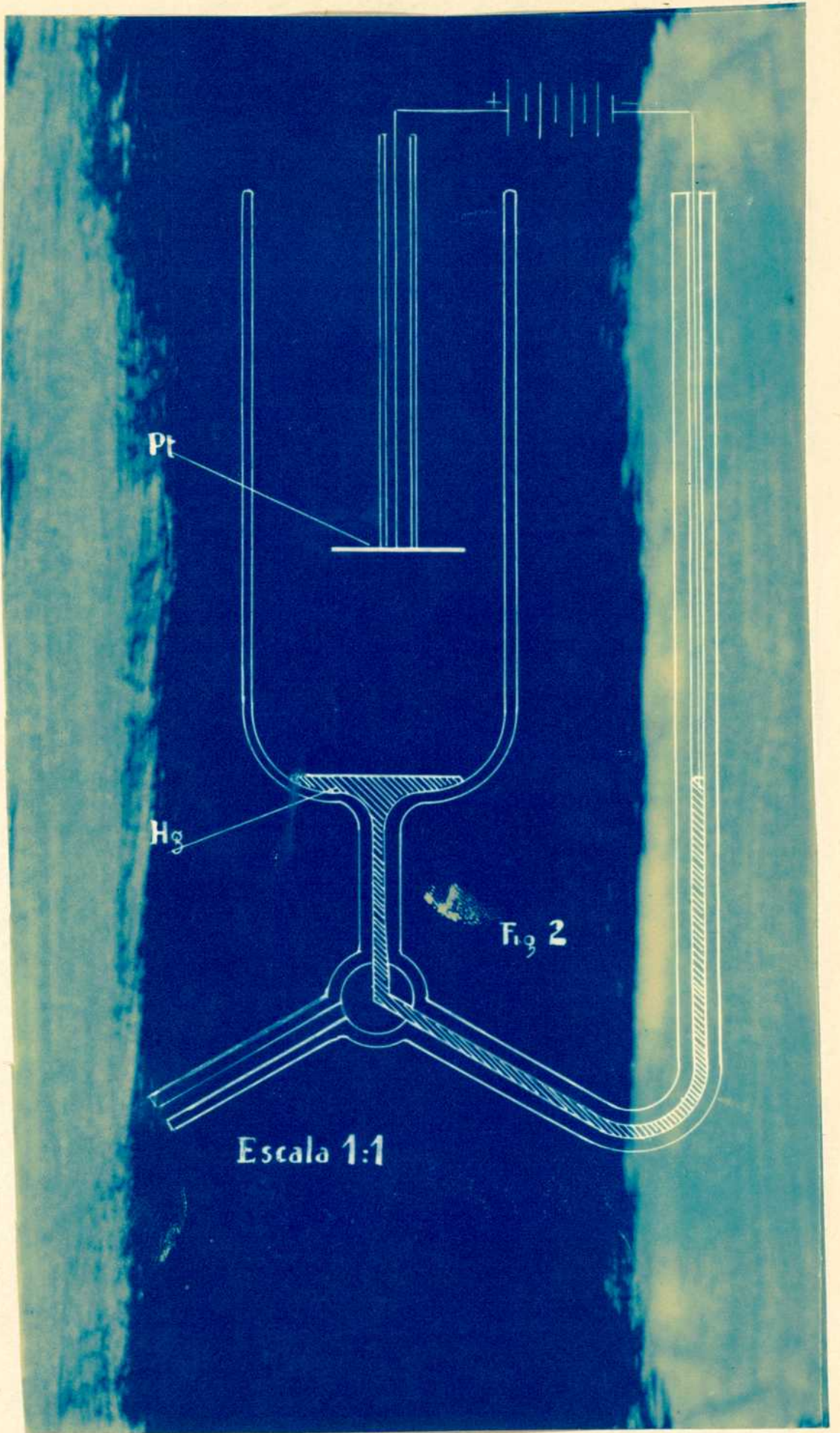
10 cc. de la tal solución tratados por una amalgama de sodio al 1 % aproximadamente, se dejaron reaccionar durante $\frac{1}{2}$ hora; se decantó la amalgama, se trató por H₂O destilada y no se notó enturbiamiento, ni aún luego de agregado el I K.

2º - 20 cc. de solución al 10 % de hidrato de difenol yodonio se electrolizaron en el aparato indicado, sin observarse luego de 8 ensayos ningún indicio que permitiera suponer la formación de amalgama alguna.

Se trabajó a temperatura normal, y a $\pm 0,5^\circ$. -

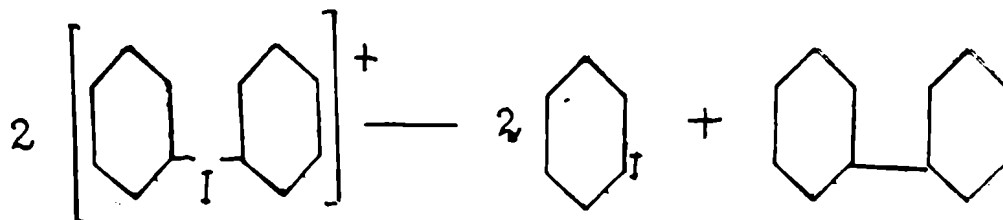
Se repitieron las experiencias con los hidratos de orto y para dianisol yodónico con el mismo resultado negativo.





Descomposición electrolítica de los hidratos
de díaril yodonio.

Habiendo observado que al paso de la corriente el mercurio del aparato (Fig.2) se recubría de una película blanca, se formaba en su superficie una sustancia que iba acumulándose en ella, y que, en el caso del hidrato de defenilyodonio se notaba marcado olor a yodobenceno, tratamos de determinar la naturaleza de los productos allí formados, partiendo de la hipótesis de que podía haber una descomposición del cation, díaril yodonio, según la ecuación

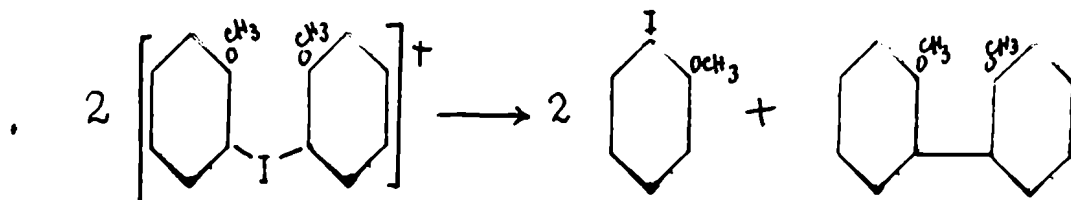


Se efectuó entonces una electrolisis en el aparato indicado (Fig.2) utilizando como fuente de energía eléctrica, 4 pilas secas en serie.

Durante la operación se agitó el mercurio ininterrumpidamente.

Al fin de ella se separó el producto formado sobre el mercurio, que se presentaba como un pp. blanco de consistencia pastosa con marcado olor a yodobenceno. Por destilación al vapor de agua se separó benceno y difenilo.

El método aplicado al di-orto anisol yodonio permitió determinar que su hidrato se descompone según la ecuación:

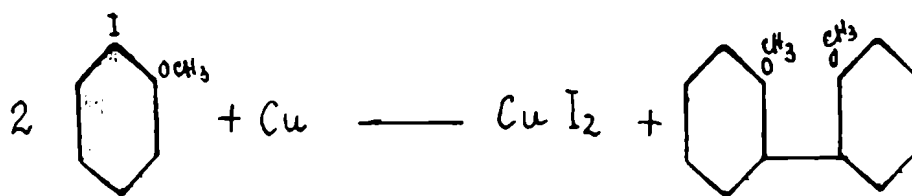


y x

Se electrolizó una solución al 10 % del yodonio, se trató por benceno y luego de eliminado el benceno, se separó el yodoanisol, de O-O dianisol formado, por tratamiento por éter, en el cual el 2º es casi insoluble.

y x

Como comprobación se preparó el O-O dianisol según Ullmann (49), haciendo actuar sobre el yododerivado del anisol, polvo de cobre:

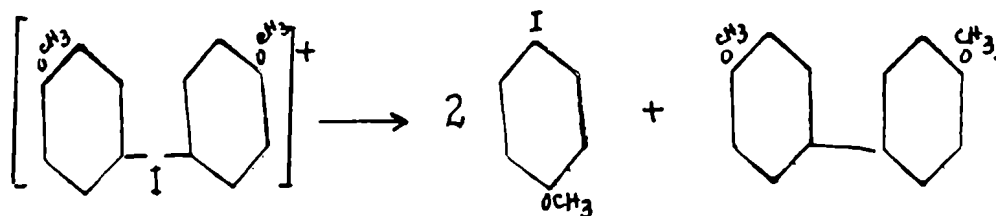


P. F. 154°

P. F. de la mezcla 153°

X y

El hidrato de p. dianisol yodonio se comportó semejantemente produciendo pp. dianisol y p. yodo anisol.



Extraído el producto de descomposición con bencol, se separó el p. yodoanisol, del p-p-dianisol, con éter.

Preparado el pp. dianisol segun Ullmann (44) coincidió en su p. de f. con el obtenido por la anterior descomposición.

P. F. 172 - 173 R. F. de la mezcla 181,5

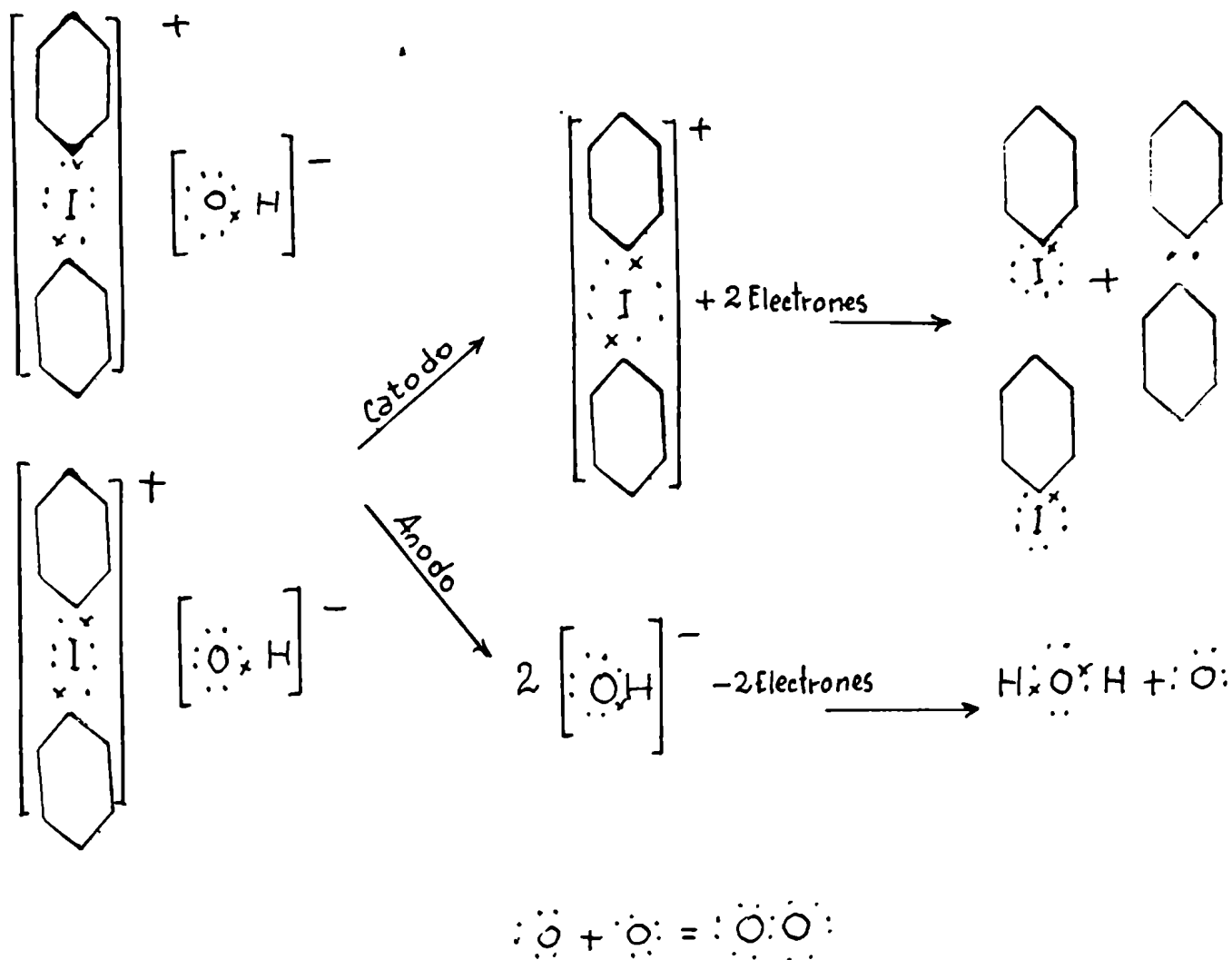
Como conclusión podemos decir que en los casos estudiados los hidratos de yodonio se descomponen por electrolisis según la ecuación



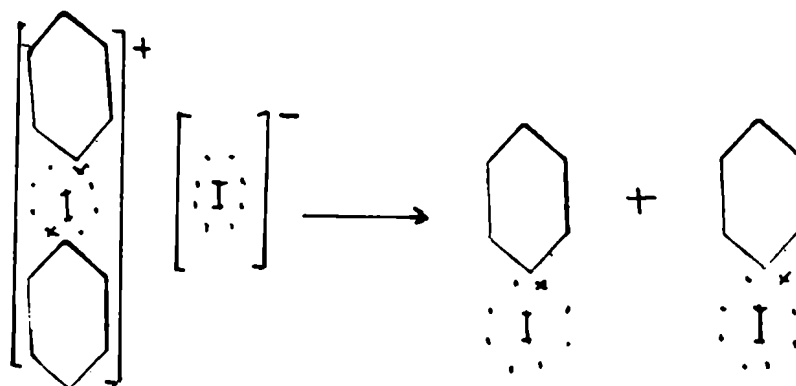
Lo que puede ser previsto y explicado teóricamente de acuerdo con la teoría electrónica de la valencia si admitimos, como la mas lógica la fórmula electrovalente para las sales de yodonio.

Al llegar el catión yodonio al catodo, pierde su carga por ganancia de 2 electrones, que, no pudiendo ser aceptados por su misma estructura producen su ruptura formando el yodorilo y el diaril derivado.

En el anodo la descarga se produce por ganancia del mismo número de electrones.



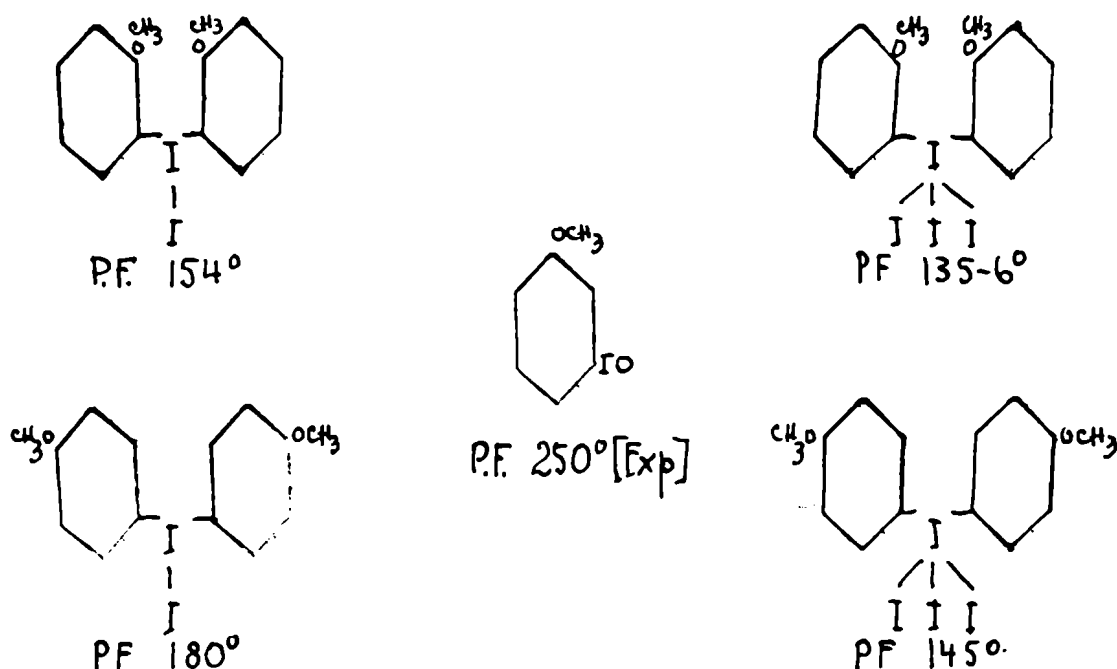
La descomposición del catión por electrolisis indica su poca estabilidad, lo que está de acuerdo con la formación del yodobenceno por fusión del yoduro de defenil yodonio. (50)



(50) - Meyer Harman. Ber., tomo 27, pág. 507

CONCLUSIONES GENERALES

1° - Se han preparado las siguientes nuevas especies químicas:



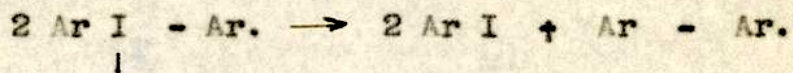
2° - En las condiciones experimentales ensayadas, ha sido imposible el completar la serie de los derivados iodoplurivalentes del anisol, pudiéndose establecer una relación de estabilidad para los yodoso derivados

para > orto > meta: pues si bien el meta ha sido posible prepararlo y aislarlo al estado de pureza, frente a los reactivos se muestra mas instable que el orto del cual pudo obtenerse la base yodonio.

3° - Con respecto a los productos de descomposición se obtuvieron los indicados por Ingold y Brazier, etc, en el caso el orto y para yodo decloruros;

4° - Se ha encontrado que bajo nuestras condiciones de experimentación (soluciones acuosas y temperaturas desde 0, °C) no se obtiene indicio alguno de formación de las amalgamas de yodonio, por lo cual deberemos suponer que ocurre en este caso lo que en el de los de fosfonio, que apenas formados se descomponen, aun a - 20° C.

5° - Se ha encontrado en 3 casos, que la descomposición por electrolisis de los derivados: hidrato de diaril yodonio se produce segun la ecuación



Buenos Aires, Noviembre de 1936,-

Bmestuprado F

