Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de la acción del cloruro de cianógeno sobre los alcoholatos de sodio

Cagnoni, Jorge A.

1947

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:
Cagnoni, Jorge A.. (1947). Contribución al estudio de la acción del cloruro de cianógeno sobre los alcoholatos de sodio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0481_Cagnoni.pdf

Cita tipo Chicago:
Cagnoni, Jorge A.. "Contribución al estudio de la acción del cloruro de cianógeno sobre los alcoholatos de sodio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0481_Cagnoni.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

FCEN-BA.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ACCION DEL CLORURO DE CIANOGENO SOBRE LOS ALCOHOLATOS DE SODIO.

por Jorge A. Cagnoni

para optar al título de Dr. en Química

Tesis 481

CATEDRA DE QUIMICA ORGANICA

-1947-

Padrino de Tesis

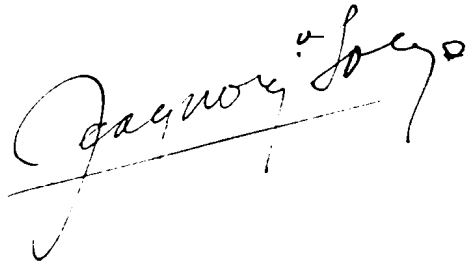
Profesor Doctor Enrique V. Zappi.

A mis padres.

Presento a la consideración de los Sres. Profesores el presente trabajo, con el que aspiro a completar el plan de estudio del Doctorado en Química.

Quiero dejar expresa constancia de mi sincero agradecimiento para todos aquéllos que en alguna forma, contribuyeron a la realización del mismo.

Al Dr. E. V. Zappi, quien sugirió y guió mi trabajo, al Dr. E. A. Calderón, el consejero de todo momento, a mis compañeros, a todos, muchas gracias.-



FCEFN-BA.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ACCION DEL CLORURO DE CIANOGENO SOBRE LOS ALCOHOLATOS DE SODIO.

INTRODUCCION

La idea original para la realización de este trabajo, se tomó de uno similar publicado por Hofmann (1) sobre algunos ésteres del cianúrico y sus síntesis, a partir del cloruro del ácido cianúrico y los derivados sodados de algunos alcoholes alifáticos y del fenol.

En dicha publicación se hace referencia de la posibilidad de preparar los ésteres cianúricos empleando cloruro de cianógeno, (ClCN), en vez de su trímero, el cloruro cianúrico ($Cl_3C_3N_3$), pero los autores se declararon partidarios de este último, debido posiblemente a que el cloruro de cianógeno presenta una serie de particularidades que lo hacen de difícil manipuleo, como se ha comprobado en el transcurso de las experiencias realizadas. En efecto, mientras que el cloruro cianúrico presenta la ventaja de ser sólido, estable en el almacenaje y da rendimientos casi cuantitativos en ésteres, el cloruro de cianógeno presenta todas las dificultades inherentes al trabajo con una sustancia gaseosa (punto de ebullición 12°C), de gran tensión de vapor, aún al estado sólido, tóxica e irritante y con tendencia a polimerizar si no es absolutamente pura. Además desde el punto de vista puramente químico se obtienen rendimientos que no llegan a la cuarta parte de los anotados en la técnica original y comprobados en algunos casos a título de simple curiosidad.

Aparte de las dificultades anotadas, la reacción del cloruro de cianógeno sobre los alcoholatos de sodio, se verifica en forma

FCEFyN-BA.

completamente normal, como se comprobó en el presente trabajo, ya que se forman los ésteres normales del ácido cianúrico y en ninguna experiencia se logró aislar iso-combinaciones como productos directos de la reacción, lo cual, a nuestro juicio, constituye una prueba más de la estructura molecular del cloruro de cianógeno y una confirmación de los trabajos de Cloëz (2) sobre la "cianetholina" y sus relaciones con los verdaderos ésteres ciánicos.

En nuestro trabajo se prepararon todos los ésteres cianúricos citados en la comunicación de Hofmann y algunos otros más que no figuran en la bibliografía consultada, completando así todas las series de alcoholes desde el metílico al amílico, incluyendo alcoholes primarios, secundarios y terciarios y el fenol.

----------o----------

PARTE TEORICA

Tomando como base los trabajos de Hofmann (1), se trató de obtener algunos ésteres del ácido cianúrico, sustituyendo el cloruro cianúrico por el cloruro de cianógeno.

La técnica de preparación indicada por los autores es completamente general y sólo varía la separación y purificación de los ésteres formados, de acuerdo a sus propiedades.

En general, se trata de hacer actuar el cloruro cianúrico, sobre el alcoholato de sodio disuelto en la cantidad del alcohol correspondiente, necesaria para tener una concentración del 15 - 20 %. En el caso de los alcoholes metílico y etílico se puede usar como disolvente éter etílico anhidro con algunas ventajas.

El autor recomienda un ligero defecto de sodio, respecto de la cantidad estequiométrica, para evitar que el producto de la reacción esté alcalino, pues los ésteres impuros son algo inestables y disminuye el rendimiento.

El cloruro cianúrico se agrega por pequeñas porciones cuidando de mantener la reacción entre límites moderados, pues se produce con gran desprendimiento de calor, siendo necesario en algunos casos refrigerar exteriormente la cámara de reacción, a la vez que debe evitarse la pérdida de disolvente por evaporación, mediante un refrigerante a reflujo.

La marcha de la reacción se visualiza por la formación de cloruro de sodio que precipita tomando el líquido un aspecto lechoso.

Terminada la reacción, las operaciones efectuadas para separar los ésteres formados dependen de cuál de ellos se trate. En los

casos en que se trabaja con disolventes solubles en agua, se vuelca el producto de la reacción en agua, con lo cual se separa el éster, que se filtra y purifica por cristalización o destilación; en otros casos se destila al vacío o se arrastra el disolvente con vapor de agua o bien se separan con disolventes selectivos.

En todos los casos hay que evitar calentamientos excesivos que transforman o descomponen los ésteres normales, como se verá en otra parte de este trabajo.

La finalidad del trabajo realizado es en primer lugar, investigar cómo se conduce la reacción entre el cloruro de cianógeno y los alcoholatos de sodio y complementariamente obtener algunos nuevos ésteres del ácido cianúrico que no aparecen en la literatura química.

Con este propósito y siguiendo la técnica recomendada por Hofmann (1), se prepararon los ésteres correspondeientes a diversos alcoholes primarios (metílico, etílico, propílico, butílico y amílico) secundarios (iso-propílico e iso-butílico), terciarios (trimetil carbinol) y el fenol.

En algunos casos, sólo se repitieron las síntesis de Hofmann, pero utilizando el cloruro de cianógeno, identificando los productos obtenidos con los ésteres normales preparados por el autor citado a partir del cloruro cianúrico.

Paralelamente, se pudo comprobar algunas deficiencias, tanto en la técnica como en la pureza de las drogas utilizadas y se aislaron sustancias que no aparecen en la memoria original, probablemente por tratarse de productos accidentales en las reacciones efectuadas.

La investigación se completó con la síntesis e identifica-

ción de algunos nuevos ésteres del ácido cianúrico.

Para no dilatar excesivamente la presente exposición, sólo historiaremos, en forma somera los principales trabajos que se han hecho sobre la preparación y reconocimiento de los ésteres del ácido cianúrico, hasta la actualidad.

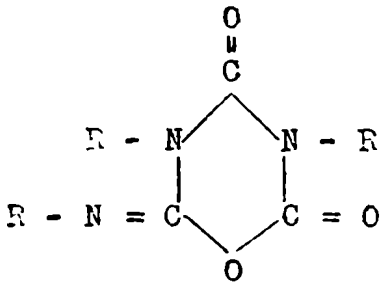
Los trabajos más completos se han efectuado en las series, metílica y etílica, no así en las propílica y amílica, en que la bibliografía es escasa, sobre todo para esta última, que prácticamente ha sido sólo mencionada.

Los ésteres del fenol se tratan con bastante detalles, y derivados del naftol, como así también de algunos alcoholes superiores aparecen en la bibliografía como patentes de colorantes y otros derivados de interés industrial.

Mulder (3) obtuvo el éster trietil cianúrico normal (P.F. 29ºC y P.E.:235ºC a 50 mm Hg), mediante cloruro cianúrico y el derivado sodado del alcohol etílico; Klaeson (4) y Ponomareff (5) estudiaron algunas propiedades interesantes de ese mismo éster y del iso-derivado correspondiente, así como también reacciones de diferenciación de los dos isómeros.

El propio Hofmann hace mención de un trabajo suyo, anterior, en colaboración con Olshausen (6) sobre la obtención de ésteres del ácido cianúrico por polimerización de la "cianetholina" de Cloëz.

Wurtz (7) informó sobre el estudio de los ésteres isociánicos y su polimerización por el tiempo o el calor, a ésteres isocianúricos; así como también por la acción de una fosfina terciaria para dar las imino-dioxo-oxadiazinas, de fórmula general:

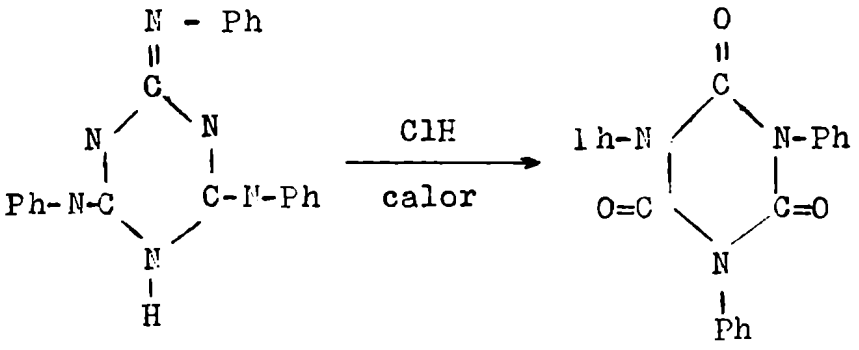


Ponamorew (8) obtuvo trietil cianurato a partir del cloruro de cianógeno (ClCN), el bromuro de cianógeno (BrCN), o el ioduro de cianógeno (ICN) y el ioduro de etilo (C_2H_5I); Klaëson y Ponamorew (9) a partir de cianato de plata con ioduro de etilo, pero se obtiene una mezcla de las formas iso y normal.

Otros ésteres etílicos, como el dietil cianurato, o ácido dietil cianúrico normal fueron estudiados por Ponomarew (10) y Hofmann (11). Propiedades físicas, termodinámicas y cristalográficas aparecen en trabajos de Hartley, Dobbie y Walker (12); de Lemoult (13) de Habich Limpricht (14); de Rammelsberg (15) y Fock (16). Mulder (17) estudia en forma muy extensa la influencia de pequeñas cantidades de agua en la síntesis del éster trietílico normal.

Sobre derivados de la serie amílica se encuentra muy escasa bibliografía; Hofmann (1) menciona su obtención y Klaëson (18) da la preparación del derivado del alcohol iso-amílico y algunas de sus propiedades y constantes.

Sobre los derivados del fenol hay bastante bibliografía, siendo especialmente interesante un trabajo de Hoffmann (19) sobre las fenilmelaninas y sus derivados donde menciona la transformación de la trifenil-iso-melanina en trifenil-iso-cianurato y amoníaco por acción del ácido clorhídrico y calor.



Por último se podría completar esta somera exposición de los principales trabajos sobre ésteres del ácido cianúrico, con una serie de derivados de alcoholes superiores, algunos alcoholes aromáticos y homólogos del fenol y derivados del naftol, que se insertan en el cuadro siguiente, junto con algunas propiedades y la correspondiente cita bibliográfica.-

1.-Cianurato tri-octílico: $(CN)_3\ [OCH_2(CH_2)_6CH_3]_3$

Pat. C. A. 36, 3962 (1943)

2.-Cianurato tri-dodecílico: $(CN)_3\ [OCH_2(CH_2)_{10}CH_3]_3$

Pat. C.A. 36, 3962 (1943)

3.-Esteres poniviníllicos del ácido cianúrico.

Pat. C.A. , 4178 (1936)

4.-Cianurato tri-bencílico: $(CN)_3\ (OCH_2\text{-}C_6H_5)_3$

P.F.: 157°C, P.E.: 320°C

Ber., 3, 518 (1870)

5.-Cianurato tri-o-tolílico: $(CN)_3(OC_6H_4\text{-}CH_3)_3$

P.F.: 152°C, soluble: acético, éter, alcohol

Ber., 20,2237

6.-Cianurato tri-m-tolílico: $(CN)_3(OC_6H_4-CH_3)_3$

P.F.: 225°C, soluble: acético, poco en éter y alcohol

Ber., 20,2237

7.-Cianurato tri-p-tolílico: $(CN)_3(OC_6H_4-CH_3)_3$

P.F.: 207°C, soluble: acético

Ber., 20, 2237

8.-Cianurato tri-timílico: $(CN)_3\{OC_6H_3(CH_3)CH(CH_3)_2\}_3$

P.F.: 151°C, soluble: éter, acético

Ber., 20, 2239

9.-Cianurato tri- (4)nitro-fenílico: $(CN)_3(OC_6H_4NO_2)_3$

P.F.: 194°C, soluble: acético

Ber., 20, 2236

10.-Cianurato (2) metoxi(4) alil-fenílico:

$(CN)_3\{OC_6H_4(OCH_3)(CH_2-CH=CH_2\}_3$

P.F.: 122°C, soluble: acético, poco en alcohol

Ber., 20, 2238

11.-Cianurato (2)p-hidroxi-naftil,(4-6)di-β-hidroxi-naftílico

Cianurato (3-4) di-p-hidroxi-naftil 6 xilílico

Cianurato (2-4) di-p-hidroxi-naftil 6 resorcílico

Pat. de colorantes C.A. 20, 510

---------- O ----------

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las sustancias necesarias

1.-Cloruro de cianógeno

2.-Alcoholes absolutos

Cloruro de cianógeno

Se preparó con un buen estado de pureza mediante la técnica de Held (20) modificada por Zappi (21) mediante la acción del cloro sobre una solución de cianuro de cinc y potasio.

Otras técnicas de preparación son las publicadas por Serullos (22) que lo obtiene por acción del cloro sobre el cianuro mercúrico, de Berthollet (23) que reemplaza los cianuros metálicos por ácido cianhídrico en solución acuosa y que es similar a la técnica utilizada por Wurtz (24) años más tarde, y por último Price y Green (25) describen la preparación del ClCN en gran cantidad.

La técnica de Held mencionada, indica saturar con cloro una solución fría de cianuro de cinc y potasio y la modificación de Zappi, consiste en usar para la preparación del cianuro, las cantidades dadas por la reacción:

$$4\ CNK + SO_4Zn.7H_2O = Zn(CN)_2.2CNK + SO_4K_2$$

que resultan algo mayores que las dadas en la memoria original.

T E C N I C A

En una solución de 40 gr. de cianuro de potasio en 400 ml. de agua, se vierte otra, de 44 gr. de sulfato de cinc, en 400 ml de agua y por el líquido turbio resultante, se hace pasar lentamente cloro gaseoso hasta que todo el precipitado se haya disuelto, manteniendo el líquido alrededor de 0°C, un pequeño exceso de cloro que pudie-

ra haber, es eliminado añadiendo unos ml. de solución de cianuro de potasio al 10 %, hasta que la coloración amarilla desaparezca. Entonces el líquido se calienta a baño maría y el cloruro de cianógeno comienza a desprenderse. El gas se recoge haciendo burbujear en otro matraz que contiene una suspensión de óxido de cinc: 5 gramos, y carbonato de calcio: 5 gramos, en 600 ml. de agua, enfriado a 0°C, donde el cloruro de cianógeno se disuelve y purifica, neutralizándose los ácidos, clorhídrico y cianhídrico que pudiera contener, Después de 12 horas de contacto, se calienta esa solución y se desprende el cloruro de cianógeno que se condensa en un tubo especial sumergido en mezcla frigorífica a menos diez grados (-10°C), después de hacerlo pasar por una serie de tubos con cloruro de calcio a fin de secarlo.

Esta última parte de la técnica fué posteriormente modificada con algunas ventajas.

Se simplificó la purificación del cloruro de cianógeno formado, reemplazando el tratamiento de 12 horas de contacto con óxido de cinc y carbonato de calcio por un simple burbujeo a través de varios tubos conteniendo la misma suspensión pero muy concentrada, con lo cual, se reduce enormemente el tiempo de la preparación, a la vez que se aumenta el rendimiento práctico, ya que el cloruro de cianógeno no parece ser bastante soluble en la suspensión del óxido de cinc y carbonato de calcio y no se desprende cuantitativamente al calentar.

En cuanto a la calidad del producto obtenido, mediante la nueva técnica, bastará señalar, como índice de la eliminación del ácido clorhídrico, que fracciones así preparadas estuvieron estacionadas durante más de un año sin mostrar más que una polimerización apenas visible.

Para manipular mejor el cloruro de cianógeno, se lo puede fraccionar en pequeñas cantidades (1 - 2 ó 5 gramos) en ampollas que se hacen fácilmente, con tubos de conexiones, cerrados a la llama, y que para mayor seguridad se guardan a baja temperatura (heladera).

El cloruro de cianógeno es un gas incoloro, de acción irritante sobre las mucosas y los ojos, sumamente venenoso, por lo cual debe manipularse con mucho cuidado y evitar las pérdidas en los aparatos.

Hierve a 12°66 C y solidifica a -8°C, en hermosas agujas blancas y brillantes.

Posee una gran tensión de vapor, como puede apreciarse por el siguiente cuadro

Temperatura (°C)	Presión de vapor (mm Hg)
- 30	68,3
- 20	148,2
- 10	270,5
0	441,1
10	681,9
20	1001,9
30	1427,4
40	1988,0
50	2719,3

El cloruro de cianógeno seco puede guardarse indefinidamente si está puro; el ácido clorhídrico gaseoso (26) lo polimeriza a

cloruro cianúrico ($Cl_3C_3N_3$), con parcial descomposición, el ácido clorhídrico por arriba de una concentración 2N, lo hidroliza a cloruro de amonio y anhídrido carbónico.

No es atacado por el ácido iodídrico, sino difícilmente y no tiene acción sobre los metales (hierro y cobre) a temperaturas ordinarias.

Los cianuros alcalinos, reaccionan violentamente con el cloruro de cianógeno dando productos amorfos y $(CN)_2$; por esta razón no se pueden usar para su obtención, a no ser que se trabaje en frío y con soluciones muy diluídas.

---------- O ----------

PREPARACION DE ALCOHOLES ABSOLUTOS

Para la preparación de los alcoholatos, primer paso en la síntesis de los ésteres cianúricos, se requieren alcoholes de alto grado de pureza y exentos de agua. Esto último es particularmente importante, pues la presencia de agua, determina la formación de productos secundarios, como se pudo comprobar en experiencias realizadas en la serie etílica, con un alcohol no estrictamente anhidro.

La purificación debe extremarse en los casos en que se usan alcoholes de calidad dudosa, sobre todo en aquellos en que por su proceso de obtención pueda contener diversas sustancias (metanol) o mezclas de isómeros (butílico y amílico).

El metanol, si ha sido obtenido por destilación de la madera, puede estar contaminado con acetona, sus homólogos y productos de condensación, acetaldehida, acetato de metilo, dimetil acetal, etc.

Se purifica (27) calentando 1-2 horas a reflujo con un 5% de hidróxido de potasio sólido, sobre baño maría y destilando directamente. Se recoge la fracción que pasa entre ±3°C del punto de ebullición del alcohol metílico y se deja 24 horas sobre cal viva, recién calcinada, en una proporción del 40% en peso y se redestila sobre baño maría y con columna recolectando la fracción que pasa entre 66-67°C.

Después de este tratamiento quedan trazas de agua, que se pueden eliminar calentando a reflujo el alcohol con 1% de limaduras de calcio y destilando la fracción que pase a temperatura constante, trabajando con columna rectificadora y tomando precauciones para evitar el contacto del alcohol con el aire.

Para el etílico puede usarse la siguiente técnica: se colocan 100 gramos de cal viva recién calcinada en forma de pequeños trozos, en un balón de destilación de 500 ml, y 300 gramos de alcohol etificado. Después de 8 horas se destila el alcohol a baño maría hasta que el termómetro marque 80°C.

Con esta operación queda un 3% de agua que debe eliminarse, mediante un tratamiento con calcio en forma análoga a la técnica descripta para el alcohol metílico.

Previamente se puede separar aldehidos, tratando con óxido de plata que oxida el aldehido a ácido, que se fija con hidróxido de potasio, destilando luego con columna, para recolectar la fracción que pasa a temperatura constante.

Para los restantes alcoholes utilizados, se siguió la misma técnica de purificación, consistente en tratar el alcohol con 1-2 % de limaduras de calcio y destilar luego con columna para recoger la fracción que pasa a la temperatura de ebullición del alcohol ($\pm$1°C)

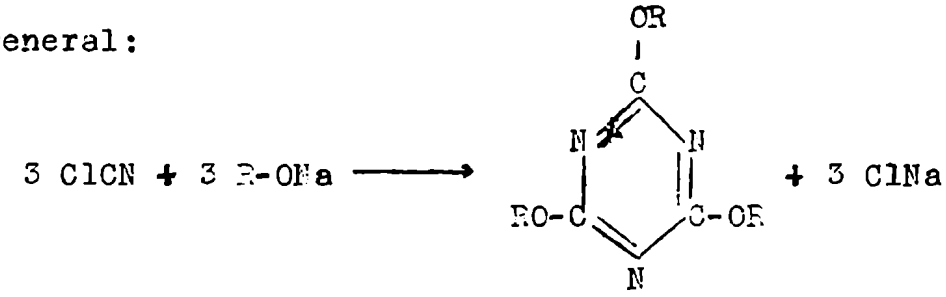
El fenol no se purificó por disponer de una droga de absoluta pureza.

----------oc-O-oo----------

PREPARACION DE LOS ESTERES CIANURICOS

Para la preparación de los ésteres del ácido cianúrico se adoptó el procedimiento de Hofmann, con la modificación indicada anteriormente, y que consiste en tratar la solución de alcoholato de sodio con el cloruro de cianógeno.

La reacción que se efectúa en la síntesis, está dada por la ecuación general:



cloruro de cianógeno + alcoholato ⟶ éster cianúrico

A los efectos de hacer más clara la exposición se discutirán separadamente las distintas series de alcoholes estudiadas, siguiendo el orden:

1- Serie metílica

2- Serie etílica

3- Serie propílica

4- Serie butílica

5- Serie amílica

6- Serie fenílica

SERIE METILICA

Técnica de los autores citados

El estudio de esta serie de ésteres constituye la parte principal del trabajo de Hofmann (1) citado anteriormente.

La preparación del éster se efectúa mediante cloruro cianúrico y metilato de sodio disuelto en alcohol metílico de acuerdo con la reacción:

$$C_3N_3Cl_3 + 3\ CH_3ONa \longrightarrow (CN)_3(OCH_3)_3 + 3\ ClNa$$

Si se dispone de cloruro cianúrico muy puro se emplea en la relación de 3 átomos de sodio para un mol del mismo, siendo sin embargo preferible trabajar con un ligero exceso de cloruro cianúrico para evitar que el líquido quede alcalino al final de la reacción.

El sodio se disuelve en alcohol metílico absoluto y el alcoholato formado se diluye con unas 10-15 veces su peso de $CH_3.OH$, agregando después a la solución, con cuidado, para evitar una reacción demasiado violenta, la cantidad pesada de cloruro cianúrico.

Terminada la reacción se filtra en caliente la solución para separarla del ClNa formado y se evapora a una temperatura lo más baja posible. El sólido obtenido consiste en el éster normal, todavía impurificado con cloruro de sodio y, a veces, algo de metilato de sodio no combinado. Se forma también carbonato de sodio, cuyo origen es fácil de establecer, desde que la evaporación se efectúa en contacto con el aire.

El autor recomienda tomar el producto nuevamente con éter, en vez de tratar enseguida con agua, ya que los líquidos alcalinos,

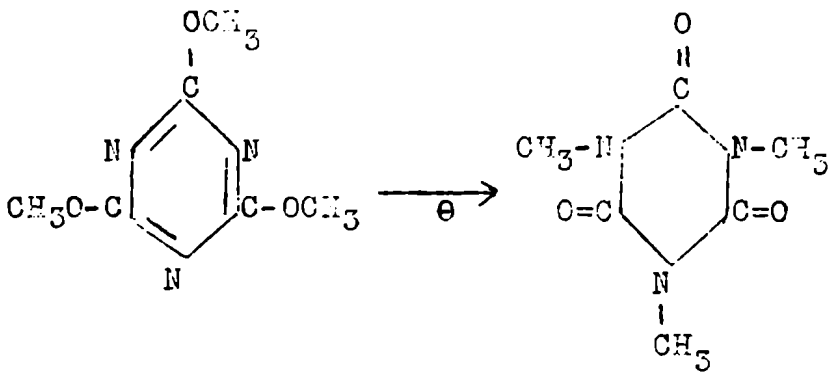
descomponen fácilmente el éster normal, como es lógico pensar, especialmente si está impuro.

El cloruro de sodio filtrado contiene cantidades considerables del éster trimetil cianúrico, que pueden recuperarse cómodamente tratando el sólido, con éter anhidro, mediante un aparato de Soxhlet.

El producto así obtenido tiene un P.F.: 131-132°C, pero por recristalización en alcohol o mejor aún en agua hirviendo, el P.F. se eleva a 135°C.

El punto de ebullición es de 265°C, a esta temperatura el éster destila sin mucha descomposición: sin embargo sufre una pequeña transformación como se evidencia por el punto de fusión del destilado que es mucho menor (alrededor de 120°C); por recristalizaciones en agua se obtiene nuevamente un producto de P.F.: 135°C. Si se mantiene el éster normal durante largo tiempo a ebullición en un balón con refrigerante a reflujo, pasa completamente a la forma iso, subiendo la temperatura de ebullición hasta 274°C.

La transformación que tiene lugar es la siguiente:



éster normal ⟶ iso-éster

El análisis del trimetil éster normal: $(C\equiv N)_3\ (OCH_3)_3 =$ $= C_6H_9N_3O_3$ dió los siguientes valores:

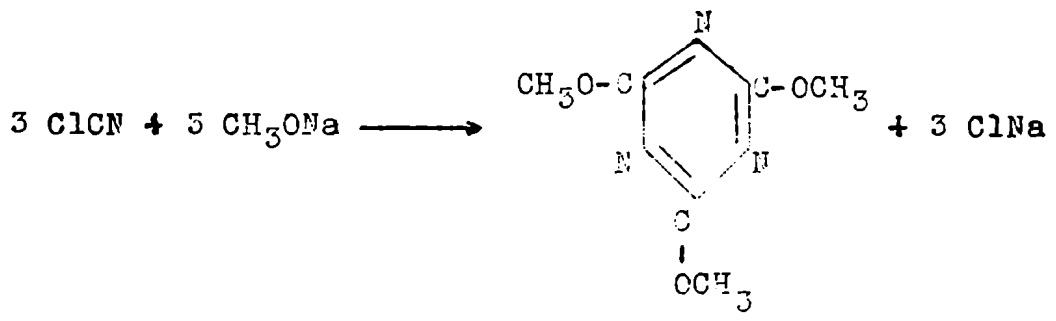
		Teórico		Hallado
C_6	:	72	42.10 %	42.43 %
H_9	:	9	5.26 %	5.31 %
N_3	:	42	24.55 %	24.21 %
O_3	:	48	28.09 %	———
		171	100.00	

----------oOo----------

Técnica empleada en el laboratorio.

En la preparación del cianurato tri-metílico mediante la acción del cloruro de cianógeno sobre el alcoholato de sodio se trabajó en todas las experiencias con 0.8 gramos de sodio disueltos en 25 ml de alcohol metílico absoluto. Cuando todo el sodio se ha disuelto se hace burbujear 2,4 gramos de cloruro de cianógeno, cuidando que el burbujeo no sea muy violento.

Con esta proporción el cloruro de cianógeno resulta estar en exceso respecto de la cantidad teórica dada en la reacción:



Terminada la reacción se filtra el cloruro de sodio formado

y la solución alcohólica se evapora hasta sequedad a temperatura ambiente.

El residuo se trata con éter, en varias extracciones (60 ml en total), disolviéndose parcialmente.

De la solución etérea se obtiene, por evaporación, cristales de cianurato trimetílico aún impuro (P.F.: 131-132°C), que se purifica por recristalizaciones en agua caliente. Los cristales (agujas blancas dispuestas en forma radiada) se filtran y secan a estufa a 60°C (P.F.: 135°C).

El rendimiento práctico, que varía entre 12 y 18 % no se modifica mayormente trabajando a distintas temperaturas o variando el tiempo de la reacción, en cambio aumenta usando ClCN parcialmente polimerizado.

El residuo de la extracción etérea consiste en cloruro de sodio, carbonato de sodio y, accidentalmente, algo de éster dimetil amino cianúrico $(CN)_3(OCH_3)_2NH_2$, que se puede separar por cristelización fraccionada en agua, dando láminas blancas de P.F.: 215°C.

----------oOo----------

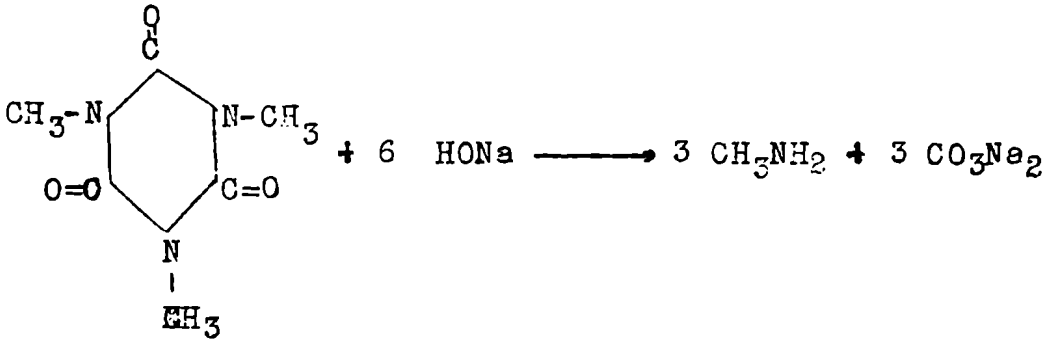
Propiedades

El cianurato trimetílico se disuelve en ácido clorhídrido concentrado en frío; añadiendo amoníaco se libera totalmente sin alteración. Hirviendo con ácido clorhídrico da cloruro de metilo que se puede encender en la boca del tubo y ácido cianúrico que se reconoce por sus reacciones características:

$$(C{\equiv}N)_3(OCH_3)_3 + 3\ ClH \longrightarrow (CNOH)_3 + 3\ CH_3Cl$$

Una transformación análoga del éster, en alcohol metílico y cianurato de sodio, se produce por tratamiento con un exceso de hidróxido de sodio.

El iso éster correspondiente da mediante el mismo tratamiento, metilamina y carbonato de sodio:



Esta reacción permite también diferenciar ambos isómeros.

El amoníaco, al actuar sobre el éster en tubo cerrado y en caliente, da sucesivamente los tres derivados siguientes:

Amino cianurato dimetílico $(CN)_3(OCH_3)_2NH_2$

Diamino cianurato metílico $(CN)_3OCH_3(NH_2)_2$

Cianuramina $(CN)_3(NH_2)_3$

El primero de estos derivados se forma a menudo durante la síntesis del éster normal. Su origen se explica por la acción del agua que es difícil de evitar absolutamente. El agua al actuar sobre el cloruro de cianógeno forma ácido clorhídrico y ácido ciánico, y éste último da por ulterior hidrólisis, amoníaco, que reacciona sobre el cianurato trimetílico formado, para dar el éster amínico.

El éster amínico se separa del cianurato metílico en la extracción con éter, en el que es insoluble. Cristalizado en agua hirviendo se presenta como láminas rómbicas, inodoras e insípidas, de punto de fusión 215°C (la memoria indica 212°C).

Su análisis conduce a la fórmula $(CN)_3(OCH_3)_2NH_2$.

La solución nítrica del éster amínico, adicionada de nitrato de plata, en solución concentrada, da copos de hermosas agujas, de color blanco y de fórmula: $C_5H_8N_4O_2, NO_3Ag$.

El amino éster es soluble en HCl, en forma semejante a una monoamina; esta solución, tratada con Cl_4Pt da un precipitado de fórmula: $2\ (CN)_3(OCH_3)_2NH_2HCl\ PtCl_4$

---------- o ----------

SERIE ETILICA

Técnica de los autores citados

El cianurato trietílico normal ha sido estudiado extensamente por Mulder, Claeson y Ponomareff, con anterioridad a los trabajos de Hofmann. Este último autor lo preparó mediante una técnica análoga a la citada para el éster metílico: 9 gramos de sodio se disuelven en alcohol etílico absoluto y el etilato formado se le agrega poco a poco 25 gramos de $(ClCN)_3$. El exceso de cloruro cianúrico hace que el líquido muestre al final, una reacción débilmente ácida, favorable para la estabilidad del éster.

Después de filtrar el cloruro de sodio formado, se evapora el alcohol y el trietiléster queda como un aceite que congela despacio y el que sólo necesita ser lavado con agua.

El rendimiento resulta ser, en estas condiciones, aproximadamente el 93% del teórico.

A causa de su bajo punto de fusión no se puede obtener tan fácilmente puro, como el éster metílico.

En algunos casos el aceite resultante de la reacción tarda días en cristalizar; al estado puro se presenta como una sustancia cristalizada en agujas cuyo punto de fusión es de 29-30°C.

Es mucho menos sensible al calor que el derivado metílico, hierve a 270°C sin mayor descomposición; sólo cuando se lo mantiene a ebullición a reflujo pasa despacio a la forma iso. Después de dos horas la transformación se completa y la sustancia que originariamente fundía a 30°C y se descomponía por calentamiento con álcalis o ácidos en derivados del ácido cianúrico y del alcohol, muestra ahora un pun-

to de fusión de 95°C y se descompone por fusión con álcalis, en anhídrido carbónico, que se fija en el exceso de álcali, y etilamina.

El éster trietílico se forma también bajo condiciones notables: si se mantiene en ebullición una mezcla de trimetil éster normal, con una cantidad equivalente de etilato de sodio (por ejemplo 2,5 gramos de éter metílico con 1 gramos de sodio disuelto en 15 gramos de alhohol etílico absoluto), durante más o menos media hora, se produce una transformación completa del metil éster en trietilcianurato normal que se separa en forma de cristales por rápida evaporación del alcohol a temperaturas no muy altas (vacío).

Hoffmann recuerda en su trabajo que transformaciones análogas fueron estudiadas por Purdie en el éster etílico del ácido fumárico, que por tratamiento con metilato de sodio en presencia de alcohol metílico, se transforma en el éster métilico del ácido fumárico.

Análogamente el trimetil sulfocianurato $(CN)_3(SCH_3)_3$ por calentamiento con etilato de sodio durante algunos minutos, se transforma en trietilcianurato, quedando en libertad CH_3SH, disuelto como sal de sodio.

---------- O ----------

Técnica empleada en el laboratorio

Cuando se reemplaza el cloruro cianúrico por el cloruro de cianógeno en la síntesis del cianurato trietílico, la reacción se produce en forma análoga, variando en cambio fundamentalmente los rendimientos que no pasan de un 18%, en el mejor de los casos.

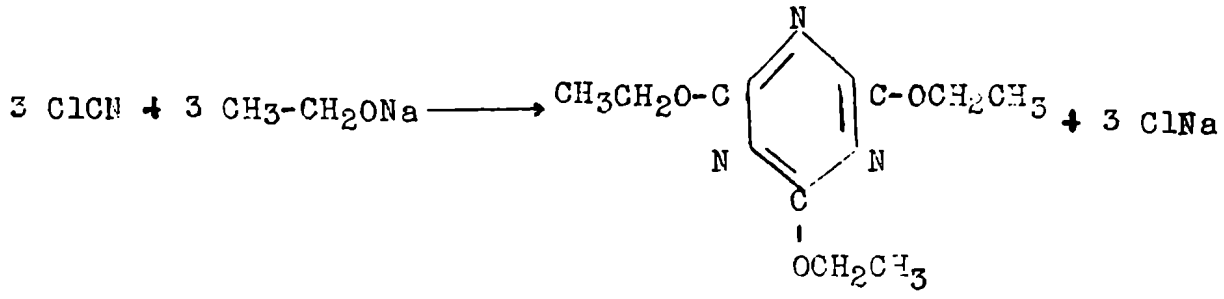
La técnica de preparación es la siguiente: 0,8 gramos de sodio se disuelven en alcohol etílico absoluto (25 ml) y por la solución

resultante se hace burbujear 2,4 gramos de ClCN agitando para favorecer la reacción. El cloruro de sodio formado se filtra, lavándolo dos veces con alcohol absoluto caliente (5 cc. cada vez).

El filtrado se evapora a temperatura ambiente, quedando un aceite espeso con algunos cristales de cloruro de sodio, que se separan lavando con agua por decantación.

El aceite se deja en un desecador con cloruro de calcio, hasta que cristaliza en agujas incoloras e inodoras.

Reacción que tiene lugar:



----------oOo----------

Propiedades

El cianurato tri-etílico hierve a 155°C a 20 mm de Hg y a 272°C a presión normal.

Es soluble en alcohol, éter, sulfuro de carbono y cloroformo, y es arrastrable por el vapor de agua.

Con agua de bromo adiciona tres moléculas de bromo, dando un compuesto inestable que se presenta como agujas amarillas, solubles en cloroformo y sulfuro de carbono.

Con cloruro mercúrico forma un compuesto de adición de fórmula: $(CN)_3(OC_2H_5)_3HgCl_2$.

Estas dos últimas reacciones no se producen con el éster trietil isocianúrico, por lo que pueden servir para diferenciar ambos isómeros. Por tratamiento con hidróxido de sodio o con hidróxido de bario, concentrado se transforma en la sal correspondiente del ácido dietil cianúrico, de fórmula $(CN)_3(OC_2H_3)_2OH = C_7H_{11}O_3N_3$, que cristalizado en agua, da cristales en forma de tablas espesas, de P.F.: 170 175°C. Es soluble en hidróxido de amonio e hidróxido de sodio y precipitable por los ácidos. La sal de plata es gelatinosa y con una solución de cobre amoniacal da una sal de cobre rosada.

Por calentamiento pasa a la forma iso, originándose iso-cianurato trietílico y éster isociánico.

Este ácido es idéntico al obtenido por Wrtz por destilación de la mono etil urea.

---------- O ----------

SERIE PROPILICA

La bibliografía sobre los ésteres propílicos del ácido cianúrico es muy escasa. Hofmann (1) informa en su trabajo sobre la preparación del derivado del alcohol propílico normal, pero en forma somera y sin detalles precisos.

El cianurato tri-iso-propílico no fué estudiado hasta el presente trabajo.

Cianurato de tri-n-propilo

Según el autor citado, introduciendo cloruro cianúrico $(ClCN)_3$ en una solución de prpilato de sodio en alcohol propílico, se repiten los fenómenos que se observaron en la serie metílica y etílica.

Volcando en agua el producto de la reacción, una vez frío, se separa un aceite espeso que a 0°C solidifica en una masa cristalina.

Estos cristales que funden a temperatura ambiente, constituyen el cianurato de tri n-propilo, ya que calentados en ClH dan cloruro de propilo y ácido cianúrico (reacción general de los ésteres normales). Por destilación a presión ordinaria se descompone en gran parte, dando mucho éster ciánico; pero disminuyendo la presión a 76 mm de Hg destila con descomposición parcial, y el destilado está constituido por un líquido espeso que vuelve a cristalizar como antes en agua helada. En el laboratorio se procedió a preparar el éster propil cianúrico de la siguiente manera: 0,8 gramos de sodio se disolvieron en 25 cc. de alcohol propílico normal; y por la solución de propilato

de sodio resultante, se hicieron burbujear 2,4 gramos de cloruro de cianógeno, agitando frecuentemente para favorecer la reacción:

$$3\ ClCN + 3\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2ONa \longrightarrow (CN)_3(OCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3)_3 + ClNa$$

El líquido lechoso resultante se volcó sobre agua fría (50 cc.) para separar el ClNa. Se decantó la capa acuosa y se hizo un nuevo lavado con 50 cc. de agua. Se decantó y la solución del éster en alcohol propílico, que queda en forma de una capa aceitosa se pasó a un balón de destilación, de donde se destiló el alcohol a presión reducida (25 mm de Hg), con un baño maría a 50°C.

Cuando terminó de destilar todo el alcohol, se redujo la presión a 1-2 mm de Hg y se destiló el éster a una temperatura de 130 140°C. Se obtuvo así un aceite espeso incoloro que solidifica por enfriamiento.

El cianurato de tri-propilo se presenta como una masa de cristales incoloros que funden a 27°C. Es soluble en todos los disolventes orgánicos e insoluble en agua.

El análisis dió: Hallado: N.: 16,22%. Calculado: N.: 16,47%

----------oOo----------

Cianurato de tri iso-propilo.

En la bibliografía consultada no se hallaron datos sobre la obtención y propiedades de este cuerpo.

Para su síntesis se siguió el mismo procedimiento general empleado para los restantes ésteres: 0,8 gramos de sodio se disolvieron en 40 cc. de alcohol isopropílico; calentando para disminuir el

tiempo de reacción; el isopropilato de sodio es poco soluble en el alcohol correspondiente, por lo cual llega a cristalizar al enfriarse.

Esto no constituye una dificultad, en la reacción con el cloruro de cianógeno, pues, el calor de la reacción mantiene la suspensión lo suficiente flúida para que pueda burbujear el gas sin inconvenientes.

A través de la solución se hicieron pasar 2,4 gramos de cloruro de cianógeno (ClCN), agitando continuamente. La reacción es la siguiente:

$$3\ ClCN + 3\ CH_3\text{-}\underset{\underset{ONa}{|}}{CH_2}\text{-}CH_3 \longrightarrow (CN)_3[OCH(CH_3)_2]_3 + ClNa$$

Terminada la reacción se volcó el producto sobre 50 cc. de agua fría para separar el ClNa y parte del disolvente; se decantó la solución del éster y luego de un nuevo lavado en agua, se procedió a destilar fraccionadamente al vacío, pasando primero el alcohol y luego el éster, reduciendo la presión a 1 mm de Hg. A una temperatura de 110°C destila un aceite incoloro, que solidifica al enfriar y que constituye el éster tri iso-propílico. Este cuerpo así obtenido se presenta como una masa cristalina de P.F.: 23°C muy soluble en éter, alcohol, cloroformo, benceno e insoluble en agua.

Se descompone por tratamiento con álcalis concentrados en caliente.

El análisis dió: Hallado:N.: 16,18%. Calculado: N.: 16,47%.

---------- O ----------

SERIE BUTILICA.

En esta serie se prepararon los ésteres normales del ácido cianúrico correspondiente a los alcoholes: butílico normal, butílico secundario y butílico terciario (trimetilcarbinol).

Ninguno de estos ésteres aparecen mencionados en la literatura química.

Cianurato de tributilo.

Se disolvieron 1,6 gramos de sodio en 50 cc. de alcohol butílico normal y por la solución se hicieron burbujear 5 gramos de cloruro de cianógeno, agitando.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:

$$3\ ClCN + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2ONa \longrightarrow (CN)_3(OCH_2CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3)_3 + ClNa$$

El producto de la reacción se volcó sobre el agua, para separar el cloruro de sodio y luego de decantar la solución alcohólica, se destiló el disolvente a presión reducida (20 mm de Hg), en baño de agua a 60-70°C. Eliminando todo el disolvente se reduce la presión a 1-2 mm de Hg con lo que destila el éster a 75°C, en forma de aceite incoloro que solidifica en agua helada.

El cianurato de tri n-butilo funde a 20-21°C; es soluble en los disolventes orgánicos usuales.

El análisis dió:Hallado: N.: 13,71%. Calculado: N.: 14,14 %

Cianurato de tri (sec.) butilo.

Se preparó en el laboratorio siguiendo la técnica general.

Se disolvieron 1,6 gramos de sodio en 70 cc. de alcohol butílico secundario, en caliente.

Por la solución se hicieron pasar 5 gramos de cloruro de cianógeno, agitando continuamente.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:

$$3\ ClCN + 3\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3 \longrightarrow (CN)_3\left[OCH(CH_3)CH_2CH_3\right]_3 + 3\ ClNa$$

El producto de la reacción se agitó dos o tres veces con 100 cc. de agua fría, cada vez, para separar el cloruro de sodio y parte del alcohol.

La solución alcohólica del éster se detiló a presión reducida. A 1-2 mm de Hg de presión y 70°C pasa un líquido espeso, incoloro que no congela a -15°C.

El análisis dió: Hallado: N.: 13,65%. Calculado: N.: 14,14%

----------oOo----------

Cianurato de tri (ter.) butilo.

Se disolvieron 1,6 gramos de sodio en 90 cc. de alcohol butílico terciario (trimetil carbinol), calentando a ebullición incipiente para acelerar la reacción y mantener disuelto el alcoholato formado. Una vez disuelto todo el sodio se hicieron burbujear, en caliente (60-70°C), 5 gramos de cloruro de cianógeno, agitando.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:

$$3\ ClCN + 3\ (CH_3)_3\text{-}CONa \longrightarrow (CN)_3\text{-}\left[OC(CH_3)_3\right]_3 + 3\ ClNa$$

Luego de eliminar el cloruro de sodio en la forma usual, se pasó la solución del éster a un balón de destilación, eliminando el disolvente como antes.

Disminuyendo la presión a 1-2 mm de Hg, el éster sublimó a unos 60°C, dando cristales blancos en forma de pequeñas agujas.

A presión normal el cianurato de tri (ter.) butilo funde a 92°C. Soluble en éter y benceno, muy soluble en alcohol, acetona y cloroformo, insoluble en agua.

El análisis dió: Hallado: N.: 13,92%. Calculado: N.: 14,14%

---------- O ----------

SERIE AMILICA

Los ensayos en esta serie son los más incompletos de toda la comunicación de Hofmann.

El autor se limita a exponer la técnica de preparación sin detalles y sin especificar cuál de los alcoholes amílicos usó, aunque se supone que debió ser el metil (2) butanol (1).

Por otra parte no hay seguridad de que llegara a aislar el éster. El autor indica que lo separa volcando el producto de la reacción entre el cloruro cianúrico y el amilato de sodio, en agua.

En estas condiciones sólo se separa la solución amílica del éster, ya que el alcohol amílico es insoluble en agua.

En nuestro trabajo se prepararon los ésteres cianúricos correspondientes a los alcoholes: amílico normal y metil (2) butanol(1).

Cianurato de tri-amilo.

Se disolvieron 1,0 gramos de sodio en 50 cc. de alcohol amílico normal y por la solución se,hicieron actuar 5 gramos de cloruro de cianógeno, agitando continuamente.

La reacción que tiene lugar es:

$$3\ ClCN + CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{-}CH_2ONa \longrightarrow (CN)_3\text{-}\left[OCH_2(CH_2)_5\text{-}CH_3\right]_3 + 3\ ClNa$$

El producto de la reacción se trató con agua para eliminar el cloruro de sodio y luego se arrastró el disolvente con vapor de agua.

El aceite espeso, ligeramente amarillo, resultante, se destiló a presión reducida. A 1-2 mm de Hg de presión y 78°C comienza a destilar un líquido incoloro, espeso, que solidifica al enfriar.

La masa cristalina resultante que funde a 25°C, está constituida por el cianurato de tri-amilo; agujas pequeñas, incoloras, muy solubles en alcohol, éter, acetona y algo menos en benceno.

El análisis dió: Hallado: N.: 12,01%. Calculado: 12,39%

Cianurato de tri iso-amilo.

Se disolvieron 1,6 gramos de sodio en 70 cc. de alcohol isoamílico (punto de ebullición 128°C) y en caliente, se hicieron burbujear a través de la solución, 5 gramos de cloruro de cianógeno.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:

$$3\ ClCN + 3\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)CH_2ONa \longrightarrow (CN)_3\left[OCH_2\text{-}CH(CH_3)CH_2\text{-}CH_3\right]_3 + 3ClNa$$

Se eliminó el cloruro de sodio con agua y luego el alcohol por arrastre con vapor de agua.

El éster, aún impuro, en forma de aceite amarillento, se destiló a 1-2 mm de Hg de presión, pasando a 69°C.

El destilado que solidifica por enfriamiento, funde a 19°C.

El éster es insoluble en agua y soluble en todos los disolventes orgánicos usuales.

El análisis dió: Hallado: N.: 11,98. Calculado 12,39%.

SERIE FENILICA.

Técnica de los autores citados.

Los ensayos del autor en esta serie no se diferencian en su parte preparativa de los vistos anteriormente.

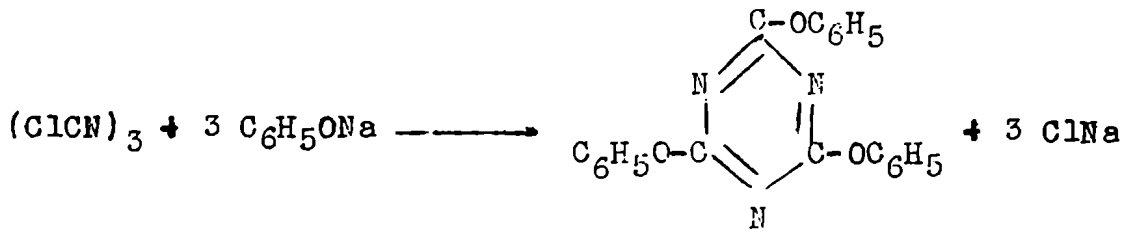
El cloruro cianúrico $(ClCN)_3$ se hace actuar sobre el fenato de sodio, disuelto en un exceso de fenol, según se desprende del texto de la comunicación, permitiendo que la masa reaccionante se caliente, con lo cual el fenol se mantiene líquido, favoreciendo la reacción.

Terminado el agregado del cloruro cianúrico, se trata primero con agua para eliminar el cloruro de sodio y después con álcali para disolver el fenol en exceso.

También puede destilarse el fenol para evitar el tratamiento alcalino que puede resultar perjudicial a pesar de ser el éster tri-fenílico muy estable, a diferencia de los vistos en las restantes series.

De cualquiera de los dos métodos aconsejados, resta una materia cristalina que debe purificarse por cristalización.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



La recristalización se efectúa empleando ácido acético glacial caliente, en el cual es muy soluble, o empleando alcohol calien-

te en el que es menos soluble.

Obtenido en esta forma, el éster se presenta como agujas sedosas de punto de fusión 224°C.

----------oOo----------

Técnica empleada en el laboratorio.

En la preparación del cianurato de trifenilo a partir del cloruro de cianógeno (ClCN) y el fenato de sodio, se modificó parcialmente la primera parte de la técnica original de Hofmann.

En un primer ensayo se intentó preparar el fenato de sodio siguiendo la técnica dada por Gatterman (28) que dice: 31 gramos (1/3 mol) de fenol muy puro se agregan lentamente y agitando a una solución de 13,5 gramos de hidróxido de sodio en 20 cc. de agua contenida en una cápsula de niquel o porcelana. Se calienta sobre tela metálica terminando con llama luminosa hasta que el producto ya no se aglomera. Se deja enfriar y se pulveriza en mortero seco y caliente. Por último se vuelve a calentar con cuidado hasta que quede perfectamente seco y suelto.

El producto así obtenido se puede guardar por algún tiempo tomando ciertas precauciones.

Posteriormente se abandonó este proceso porque resulta muy difícil evitar una parcial carbonización del fenato, obteniéndose soluciones oscuras al disolverlo para hacer actuar el cloruro de cianógeno. Los ensayos siguientes se efectuaron de acuerdo con la siguiente técnica:

4 gramos de fenol se disuelven en 25 ccl de alcohol etíli-

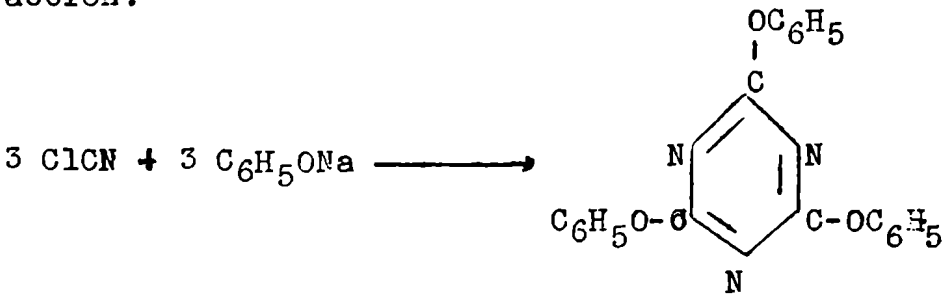
co absoluto y luego de enfriar exteriormente con hielo se agregan por pequeñas porciones 0,8 gramos de sodio.

El fenol resulta estar en exceso respecto de la cantidad teórica para preparar el fenato de sodio.

Por la solución resultante se hace burbujear 2,4 gramos de cloruro de cianógeno, agitando y cuidando que la temperatura no pase de límites moderados.

Precipita cloruro de sodio y queda en solución el éster cianúrico, junto con el exceso de fenol.

Reacción:



El producto de la reacción se vuelca sobre agua fría para separar el cloruro de sodio y el disolvente, quedando el éster junto con algo de fenol en forma de un aceite espeso incoloro.

Luego de un nuevo lavado con agua se trata el aceite con solución de hidróxido de sodio al 20% en frío, para disolver el fenol libre, quedando una masa cristalina de cianurato trifenílico aún impuro que se lava con agua para eliminar el álcali y luego se purifica por cristalización en ácido acético o en alcohol.

En algunos de los ensayos efectuados, se aislaron durante la purificación del éster, dos sustancias, que presentaban distinta solubilidad en alcohol, por lo que se las pudo cristalizar fraccion-

damente.

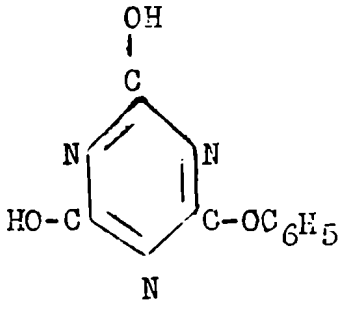
Dichas sustancias no son mencionadas en la bibliografía original.

La primera de ellas se presentaba como cristales en forma de agujas blancas y brillantes de P.F.: 112°C.

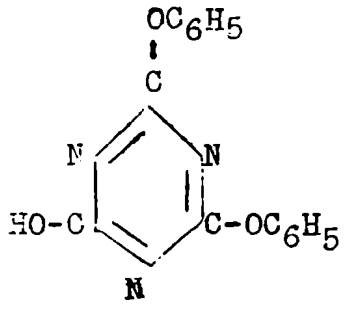
El dosaje del nitrógeno dió 19,7%.

La otra sustancia aparecía como un polvo blanco de P.F.: 132°C (nitrógeno %: 14,1).

A pesar de que no se hizo un reconocimiento extricto de estas sustancias, por disponer de muy pequeñascantidad de las mismas, se supone que pueda tratarse de los ácidos monofenil cianúrico (nitrógeno teórico %: 20,5) y difenil cianúrico (nitrógeno teórico: 14,9%), cuyas fórmulas son:



Ac. monofenil cianúrico.



Ac. Difenil cianúrico.

El análisis del cianurato de trifenilo dió los siguientes valores: $(CN)_3:(C_6H_5O)_3 = C_{21}H_{15}N_3O_3$

	Calculado	Hallado
C_{21}	70,58 %	69,98 %
H_{15}	4,20 "	4,45 "
N_3	11,76 "	11,69 "
O_3	13,46 "	-- --

----------oOo----------

Propiedades

El cianuro trifenílico normal, cristalizado del alcohol, se presenta como agujas pequeñas de aspecto sedoso; del acético glacial cristaliza en pequeños prismas. Funde a 224°C y destila en su mayor parte sin alterarse. Por calentamiento prolongado a reflujo, se transforma en el iso-éster correspondiente de P.F.: 275°C

Es muy estable frente a ácidos y álcalis aún en ebullición, pero se descompone por calentamiento en tubo cerrado con ácido clorhídrico a 180°C y por fusión con hidróxido de sodio.

---------- o ----------

CONCLUSIONES.

1.-) Se estudió la manera cómo se conduce la reacción entre el cloruro de cianógeno y los alcoholatos y fenato de sodio, comparativamente con el cloruro cianúrico; comprobándose que se obtienen los ésteres normales del ácido cianúrico.

2.-) Se obtuvieron los ésteres del ácido cianúrico ya preparados por Hofmann.

3.-) Se comprobó que los rendimientos de los ésteres obtenidos a partir del cloruro de cianógeno, son inferiores a los obtenidos a partir del cloruro cianúrico.

4.-) Se completó la técnica de preparación de los ésteres cianúricos de los alcoholes propílico e isoamílico.

5.-) Se obtuvieron los siguientes ésteres del ácido cianúrico no registrados en la literatura química:

Cianurato tri-iso-propílico normal

Cianurato tri-butílico normal

Cianurato tri-sec-butílico normal

Cianurato tri-ter-butílico normal

Cianurato tri-amílico normal

--------- O ----------

BIBLIOGRAFIA.

(1) Hofmann.- Ber., 19, 2066 (1886)

(2) Cloëz.- Comp. rendus. Ac. Sc., 44, 482 (1857)

(3) Mulder.- Ber., 15, 69 (1882); 16, 390 (1883); 16, 2763 (1883) 18,106 (1885); R., 1,63 (1882); 1, 191 (1882) R., 2, 133 (1885); 3, 274 (1884); 3,377 (1884) 3,540 (1884)

(4) Klason.- Journal für pr. Ch., (2) 33, 116 (1886)

(5) Ponomareff.- Ber., 15, 513 (1882)

(6) Hofmann y Olshausen.- 3, 269 (1870)

(7) Wurtz.- Ann. 42, 44 (1864)

(8) Ponomareff.- Bull. Soc. Chim., 41, 315 (1884)

(9) Hofmann y Ponomareff.- Ber., 19, 2093 (1886)

(10) Ponomareff.- Ber., 18, 3267 (1885)

(11) Hofmann.- Ber., 19, 2077 (1886)

(12) Hartley, Dobbie y Walker.- J. Chem. Soc. 79, 849 (1901)

(13) Lemoult.- Comp. rendus Ac. Soc., 125, 869 (1897)

(14) Habich y Limpricht.- Ann. 109, 102

(15) Rammel berg.- J. 273 (1875)

(16) Fock.- Ber., 19, 2076 (1886)

(17) Mulder.- R, 1,63 (1882); 1,191 (1882); 3,274 (1884)

(18) Klason.- Journal für pr. Ch. 33, 116 (1886)

(19) Hofmann.- Ber. 18, 3217 (1885)

(20) Held.- Bull. Soc. Chim. 17, 290 (1897)

(21) Zappi.- An. Asoc. Quím. Arg., 18, 5 (1930)

(22) Serullas.- Ann. Chim. Phys. 35, 291 (1827)

(23) Berthollet.- Ann. 64, 367 (1787)

(24) Wurtz.- Ann. 64, 367 (1847)

(25) Price y Green.- Journal Chim. Ind., 39, 98T (1920)

(26) Nef.- Ann. 287, 265 (1895)

(27) Cumming, Hopper y Wheeler.- "Systematic Org. Chemistry"

(28) Gattermann.- Wieland.- Prácticas de Química Orgánica.

----------o----------