

## Tesis de Posgrado

# Estudio de la reacción del nitrato mercurioso con las formas enólicas - (reacción Zappi) : su aplicación a los nitroderivados

Tuja, Juan Carlos

1948

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Tuja, Juan Carlos. (1948). Estudio de la reacción del nitrato mercurioso con las formas enólicas - (reacción Zappi) : su aplicación a los nitroderivados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0568\\_Tuja.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0568_Tuja.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Tuja, Juan Carlos. "Estudio de la reacción del nitrato mercurioso con las formas enólicas - (reacción Zappi) : su aplicación a los nitroderivados". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0568\\_Tuja.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0568_Tuja.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

---

TESIS PRESENTADA POR JUAN CARLOS TUJA

PARA OPTAR AL TÍTULO DE

-- DOCTOR EN QUÍMICA --

APADRINADO POR EL

DR. ENRIQUE V. ZAPPI

---

*Tesis: 568*

Buenos Aires  
- 1948 -

ESTUDIO DE LA REACCION DEL NITRATO MERCURICO

CON LAS FORMAS ENOLICAS - (REACCION ZAPPI) -

SU APLICACION A LOS NITRODERIVADOS

Quiero expresar al Dr. Enrique V. Zepi mi profundo agradecimiento por todas las enseñanzas, los valiosos consejos e innumerables atenciones que en todo momento me dispensó.

Agradezco también su colaboración al Dr. Luis M. Simónin, como así también a todos aquellos que de una forma u otra han facilitado mi tarea.

**Trabajo realizado en el Laboratorio de**

**Química Orgánica**

**(2º Curso)**

## INTRODUCCION

-----

El nitrato mercurioso, reactivo general de las formas endólicas, fue descubierto por Zappi en 1931 (1), a raíz de que en un trabajo anterior (2), observara que todos los líquidos que contenían maleato de etilo, tenían una acción reductora sobre el nitrato mercurioso.

Después de numerosas experiencias, observaciones, ensayos en blanco, etc., teniendo como antecedente el comentario que al respecto hicieron en un trabajo, Guglielmelli y Ruiz (3), llegó a la conclusión de que: Las sustancias que no presentan forma endólica, ya sea por ignorarse su constitución química o porque no se hallan en condiciones de asumir esa estructura en las condiciones del ensayo, no reducen el nitrato mercurioso y solo producen precipitados blancos de combinaciones mercuriales.

Así presenta los casos del formiato y oxalato de etilo, que no producen precipitados, no obstante las propiedades fuertemente reductoras que los ésteres citados presentan en algunas reacciones.

El acetato, monocloracetato y butirato de etilo, y los ésteres que no poseen forma enélica libre, tampoco reducen el nitrato mercurioso.

Los ácidos libres, fórmico, acético, oxálico, succínico, etc., no reducen a pesar de sus propiedades fuertemente reductoras.

Los aldehídos, fórmico y benzoico, que por su constitución no pueden tener forma enélica, no reducen el nitrato mercurioso. En cambio todos los otros aldehídos, sí.

También presenta casos como el del alcaufor que, a pesar de tener un grupo  $-CH_2-CO-$  enlizable, no reduce el nitrato mercurioso, pero esto lo explica de acuerdo

con estudios realizados por Braët y Savelberg (4), en los que se llega a la conclusión de que no existe una forma enol en solución, y sí, en presencia de agentes enolizantes, como el etilato de sodio o reactivo de Grignard, observación confirmada por otra parte por Grignard y Blanchou (5).

También estudia el caso de las pseudo-formas, es decir, de aquellas sustancias que poseen hidrógenos móviles capaces de generar formas tautoméricas diferentes al tipo enol, las que también reducen el nitrato mercurioso, citando como ejemplo el de la urea:



Otro grupo de sustancias que reducen el nitrato mercurioso, según Zappi, son todas aquellas que poseen algún ligadura del tipo alílico o acetilénico, pero no por cual-

quier otra.

La reacción con el nitrato mercurioso, es estudiada por Zappi en el citado trabajo (1), sobre numerosas sustancias, aldehidos, cetonas, ácidos, alcoholes, ésteres, éteres óxidos, fenoles, hidrocarburos, derivados halogenados, aminas, etc., comprobando en todos los casos que:

1<sup>a</sup>) Los cuerpos que poseen un grupo enol (- C(OH) - CH -) reducen la solución de nitrato mercurioso, precipitando mercurio metálico con intensidad tanto mayor cuanto más grande es la concentración de enol.

2<sup>a</sup>) Las sustancias que tienen pseudo-formas, como los isonitroderivados ( $C=H \begin{matrix} O \\ // \\ CH \end{matrix}$ ), iminoalcoholes (- C(OH)=NH) tíoiminoalcoholes (- C(SH)=NH), isonitrilos ( $C \equiv NH$ ), también reducen el nitrato mercurioso.

3<sup>a</sup>) La misma reacción tienen las sustancias del tipo alílico (R - CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>) o acetilénico (R - C ≡ C - CH<sub>3</sub>)

El cloruro férrico, único reactivo de las formas enélicas (6 y 7) hasta la reacción Zappi, produce una coloración que varía entre el rojo, el violeta y el azul. Esta reacción se produce, según Zappi (1), también por sustancias que no tienen forma enélica y en cambio no se manifiesta con otras sustancias enolisadas.

De lo anterior se deduce que, mientras el cloruro férrico da reacción positiva con algunas sustancias capaces de asumir la forma ceto o aldoscónica, el nitrato mercurioso se presenta como una reacción general de todas las formas enélicas, sean ceto o aldoscónicas y pseudoscónicas, funciones iminoéster y lectinas.

Además, la reacción Zappi presenta una sensibilidad muy superior a la del cloruro férrico.

- - - - -



dad de enol presente en las soluciones empleadas.

Para el dosage de enol se empleó el método de Kurt H. Meyer (8), según la técnica de titulación directa. En cada caso se debe pesar una cantidad exacta de la sustancia cuya cantidad de enol se desea conocer, disolviéndola en un poco de alcohol. Luego se agrega gota a gota una solución valorada de bromo, hasta aparición de color por exceso del mismo.

La solución de bromo se preparó, de acuerdo con lo aconsejado por Cooper y Barnes (9), en alcohol metílico absoluto.

La equivalencia entre la cantidad de enol y el bromo empleado en la titulación, se deduce de la reacción siguiente:



- - - - -

Para realizar las experiencias de este trabajo se eligieron las siguientes sustancias:

I) NITROAMIDOS ESTERIFICADOS

a) Primarios:

1) Nitroacetato de etilo

2)  $\beta$  nitropropionato de etilo

b) Secundarios:

1) Nitrosulonato de etilo

2)  $\alpha$  nitropropionato de etilo

c) Terciarios:

1) Metilnitromalonato de etilo

II) NITROPARAFINAS

a) Primarias:

1) Nitroetano

2) Nitropropano

b) Secundaria:

1) Nitroisopropano.

Todas estas sustancias han sido preparadas en el laboratorio para efectuar las reacciones. Sus propiedades físicas se detallan en el cuadro N<sup>o</sup> 1.

Las reacciones con el nitrato mercurioso han sido efectuadas de acuerdo con las recomendaciones que detalla la técnica expuesta por Zappi (1).

La experiencia demostró que los ésteres de los nitroácidos reaccionan de una manera diferente a la que teóricamente se debía esperar, pero en todos los casos confirma la especificidad de la reacción Zappi.

Así también las nitroparafinas han reaccionado de una manera no esperada, demostrándose que no existen en solución las pseudo-formas isnitroderivadas en las tres sustancias ensayadas.

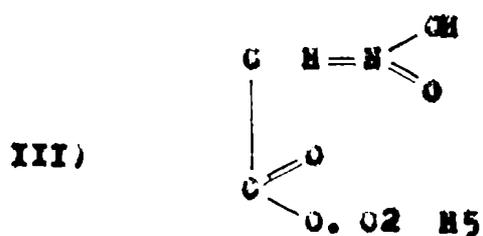
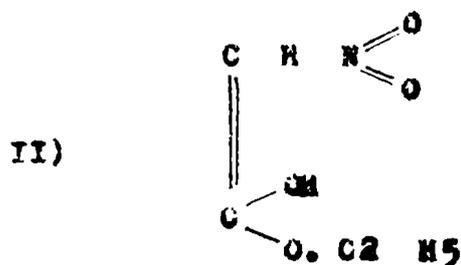
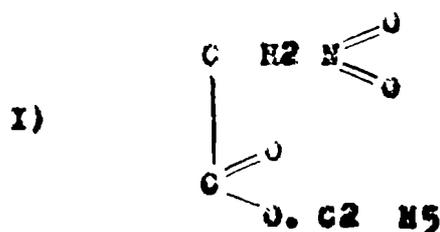
A continuación se detallan las reacciones efectuadas,

CUADRO N.º 1.

SUSTANCIAS	Peso Molec.	Densidad	Pto. Ebull. a C.	Datos obtenidos	
				Densidad	Pto. Ebull. a C.
Nitroacetato de etilo (10)	133	$1,992\frac{20}{4}$	93-95(10mm)	$1,989\frac{15}{15}$	95-97(10mm)
Nitropropionato de etilo (10)	147	---	161-165	----	161-165
Nitroacetato de etilo (10)	205	$1,988\frac{20}{4}$	134-135 (14mm)	$1,905\frac{15}{15}$	134-137 (14mm)
Nitropropionato de etilo (10)	147	---	190,5	----	189-190
Metilnitroacetato de etilo (11)	219	---	126-127 (10mm)	----	126-130 (10mm)
Nitroetano (12)	75,07	$1,052\frac{20}{20}$	114,8	$1,049\frac{20}{20}$	113-115
Nitropropano (12)	89,09	$1,003\frac{20}{20}$	132	$1,002\frac{20}{20}$	128-131
Nitroisopropano (12)	89,09	$0,992\frac{20}{20}$	120	$0,995\frac{20}{20}$	119-122

sus resultados y las observaciones que sugieren.

El nitroacetato de etilo presenta, de acuerdo con su fórmula, la posibilidad de tener tres estados tautómeros, a saber:



Si existen en solución una de las formas tautómeras II o III, o ambas a la vez, la reacción con el nitrato mercurioso debe resultar positiva.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el nitroacetato de etilo reduce el nitrato mercurioso, al calentarse según aconseja la técnica de Zappi (1), dando una reacción francamente positiva, que indica la presencia de enol o de la pseudo-forma isómero.

El cloruro férrico no produce ninguna coloración con el nitroacetato de etilo.

Seguendo el plan trazado para la realización de este trabajo, la desulfuración de enol (efectuada según el método descrito de Kurt H. Meyer), arroja un resultado que demuestra la presencia de apreciable cantidad de enol en solución (13 a 15%).

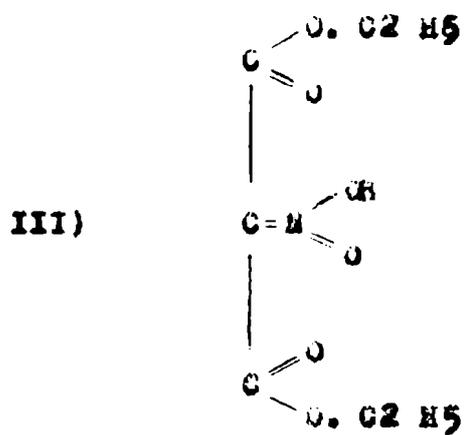
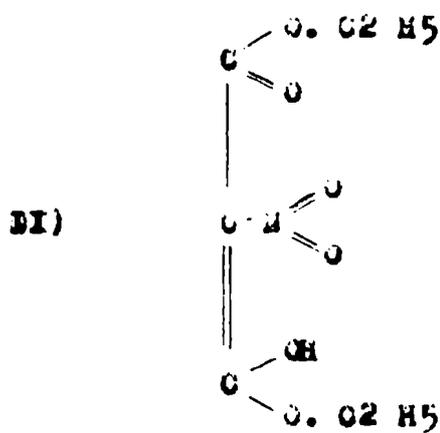
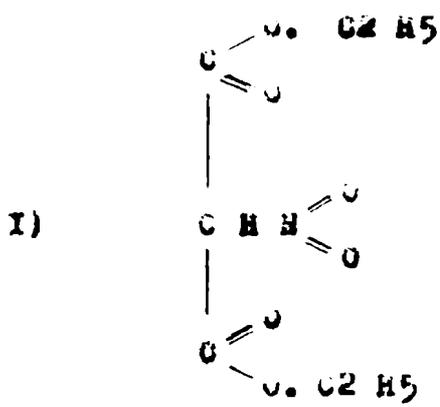
Estos resultados obtenidos, demuestran que la reacción del nitrato mercurioso es más específica, para este tipo de sustancias, o mucho más sensible que la del cloruro férrico y a su vez se comprueba que la primera está comple-

tamente de acuerdo con el dosaje realizado.

Este ensayo se completó al experimentar con el acetilacetato de etilo, sustancia ésta que ya ha sido utilizada en el trabajo original, y que por presentarse en solución, da resultados francamente positivos, con el fin de que sirva de testigo para los reactivos empleados y para poder efectuar una comparación de los resultados anteriores con éstos ya estudiados. Las reacciones son positivas, ya que el cloruro férrico también indica la presencia de enol, a pesar de que el dosaje efectuado en el acetilacetato de etilo indica un porcentaje menor (10%) que para el nitroacetato de etilo, lo que pone en evidencia que la diferente manera de reaccionar, no se debe a una falta de sensibilidad del cloruro férrico, sino a su especificidad para determinadas sustancias.

El nitroacetato de etilo también presenta tres O ras

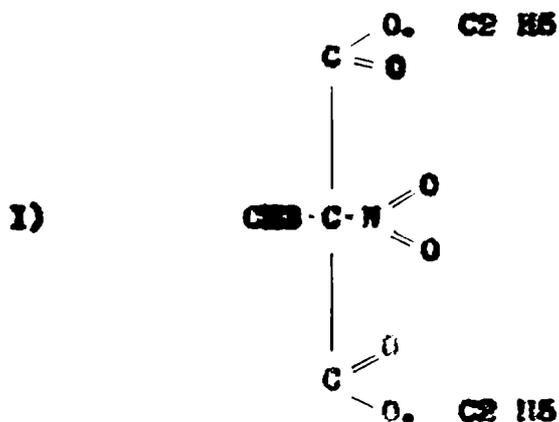
tautomeria:



El dosaje de Kurt H. Meyer indica la presencia de gran cantidad de enol (63 a 65%), siendo también positiva la reacción del nitrato mercurioso, pero, como en el caso anterior, el cloruro férrico no produce ninguna coloración, demostrando nuevamente su falta de especificidad para estos enoles.

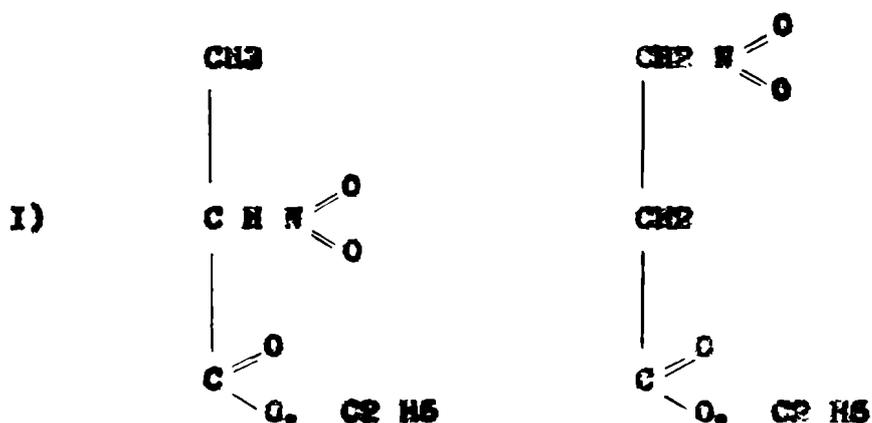
Comparando los resultados anteriores con los obtenidos al ensayar el malonato de etilo, comprobados que son similares, tanto para el nitrato mercurioso como para el cloruro férrico. El dosaje de enol no arroje cantidad apreciable, lo que confirma la gran sensibilidad de la reacción Zappi.

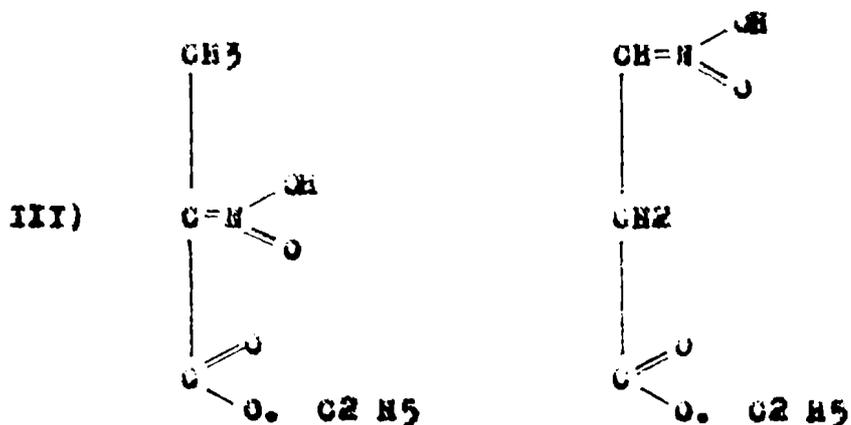
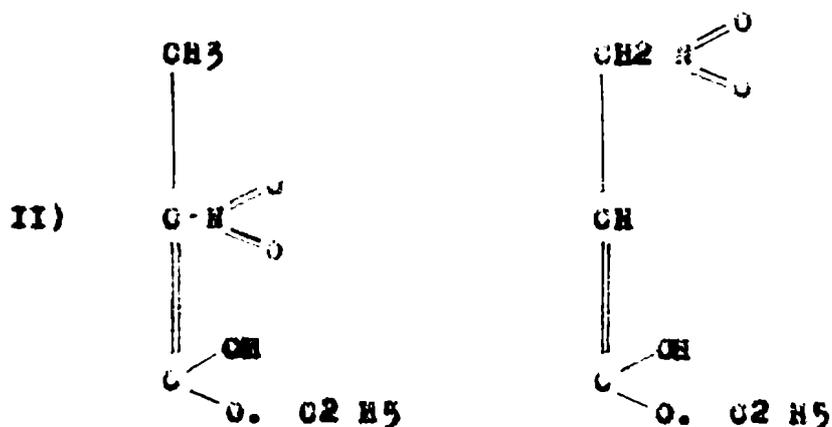
El metilnitromalonato de etilo, como se puede apreciar a través de su fórmula desarrollada, por no tener hidrógenos móviles vecinos, le es imposible adquirir cualquiera de las formas tautómeras, enol o isonitro.



Los dos reactivos dan resultados negativos, confirmando todo lo previsto. El dosaje no indica cantidad de enol.-

El  $\alpha$  y  $\beta$  nitropropionato de etilo pueden presentarse en cualquiera de los tres estados tautómeros que detallamos:





Contrariamente a lo que se esperaba, en los dos casos resultan negativos los ensayos (excepto el cloruro férrico con el  $\alpha$  nitropropionato de etilo, que resulta muy levemente positivo), de lo que se deduce que ninguna de las dos sustancias se encuentran en solución bajo las formas tautómeras II o III. Esto fué confirmado con el dosaje efectuado, el que

no revela el mínimo apreciable de enol, en las respectivas soluciones.

El éster correspondiente, propionato de etilo, arroja idénticos resultados que el  $\beta$  nitroderivado, ya que el cloruro férrico reacciona también en forma negativa.

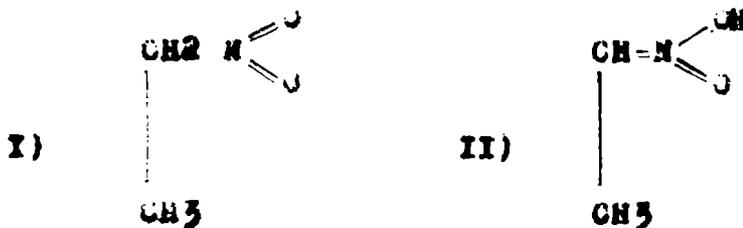
Por lo tanto, a pesar de los resultados no esperados, se confirma una vez más la seguridad del nitrato mercurioso como reactivo de las formas enólicas, como así también la falta de normalidad con que actúa el cloruro férrico en estos casos.

Observando en conjunto las reacciones efectuadas, en el caso de los ésteres malónico y acético parecería que, al incorporar a sus moléculas el grupo  $\text{NO}_2$  aumentase la cantidad de sustancia enolizada, pero, contrariamente, con el propionato de etilo no se modifican los resultados al introducir en su molécula el grupo  $\text{NO}_2$  en cualquiera de las dos po-

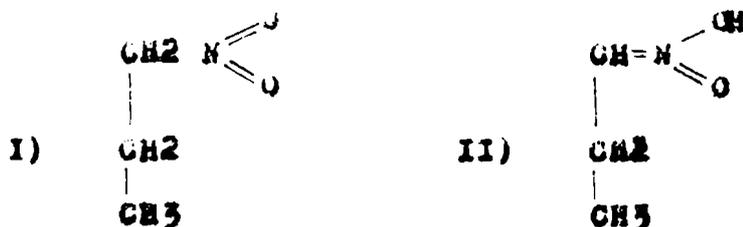
siones  $\alpha$  o  $\beta$ . De manera que no se podría indicar realmente una acción en uno u otro sentido, o tratar de establecer una relación general entre los resultados y el grupo  $\text{NO}_2$ .

Las nitroparafinas estudiadas, se comportaron todas de una manera idéntica. Como puede observarse a través de sus fórmulas, cada una de ellas puede presentarse bajo dos formas tautómeras, a saber:

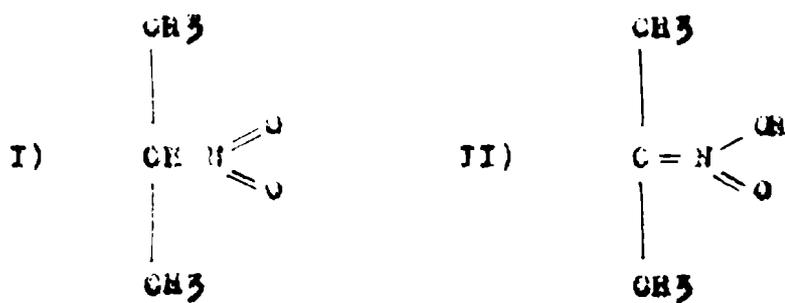
Nitroetano



Nitropropano



Nitroisopropano



Tanto la reacción Zappi como el ensayo con el cloruro férrico, indicaron una completa ausencia de las formas isonitro (II) de las nitroparafinas en las soluciones ensayadas.

-----

PARTICULAR EXPERIMENTAL

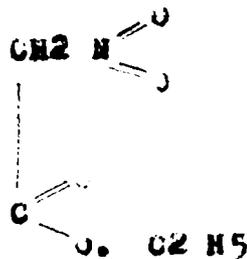
El trabajo realizado en esta tesis puede dividirse en dos partes:

- 1ª) Preparación de las sustancias a ensayar.
- 2ª) Reacciones con el nitrato mercurioso, con el cloruro férrico y dosaje de la cantidad de enol en cada una de las sustancias.-

- - - - -

PREPARACION DE SUSTANCIAS

Nitroacetato de etilo



Para la obtención de este éster se siguió la técnica de Bouveault y Wahl (13).

Se utilizaron en la preparación las siguientes sustancias: acetilacetato de etilo de densidad  $1,02\frac{15}{15}$  y punto de ebullición 180-181 °C; anhídrido acético de densidad  $1,07\frac{15}{15}$  y punto de ebullición 135-137 °C; ácido nítrico "réel" de densidad 1,52 a 15 °C; amoníaco gaseoso.

En una probeta de vidrio bien larga, cerrada con un tapón con tres orificios, por uno de los cuales se colocó un termómetro, por otro un embudo de vástago largo ex--

trángulo en su parte inferior que llega hasta el fondo, y por el tercero un tubo corto que se conecta a la trampa de agua, se colocaron 50 gramos de acetilacetato de etilo, disueltos en 25 gramos de anhídrido acético, todo calentado a una temperatura de 35°C. Al hacer funcionar la trampa se produce, por el aire que entra por el véstago estrangulado, una agitación enérgica del líquido. Entonces se introdujo gota a gota, por el mismo embudo, una mezcla preparada con 27 gramos de ácido nítrico "real" y 27 gramos de anhídrido acético, que ha sido previamente enfriado. El método seguido para la preparación del ácido nítrico "real" se detalla al final.

La mezcla se homogeniza debido al intenso burbujeo; la temperatura se vigiló constantemente para que se mantuviera entre 32 y 34°C, introduciendo la probeta en agua helada cuando era necesario. Al finalizar esta operación la temperatura se elevó bruscamente, tomando una coloración pardo lu-

tensa, pero, notándolo a tiempo se consiguió que la misma no pasase de los 35°C.

Cuando la coloración por completo desapareció, se terminó de agregar el ácido e inmediatamente se volcó el contenido de la probeta sobre agua, en la que se separó un aceite pesado. Se agitó energicamente para hidrolizar todo el anhídrido acético; se separó el agua por decantación, se extrajo con éter y se lavó varias veces con agua.

Bouveault y Wahl continúan con la separación por medio del carbonato de sodio, del éster, el que se libera con ácido clorhídrico, y es fraccionado por destilación. Se prefirió para los fines del trabajo, la purificación por medio del amoníaco según A. Wahl (14), por considerarla más efectiva.

La solución etérea, seca con sulfato de sodio anhidro, se trató con una corriente de amoníaco gaseoso, precipitando la sal de amonio del nitroacetato de etilo. Se filtró con

tropa y se cristalizó luego todo el precipitado disolviéndolo en 80 cc. de alcohol metílico caliente. Los cristales se disolvieron en agua y de la solución se precipitó con ácido clorhídrico al 10%, el éster, que se extrajo con éter nuevamente, se lavó con agua varias veces, secándose sobre sulfato de sodio anhidro. Se destiló al vacío (10 mm.) obteniendo una fracción que pasó entre 75 y 92°C, que se desechó. La segunda fracción, que pasó entre 92 y 98°C, manteniéndose la temperatura casi constante en 97°C, fue la que se utilizó para la ulterior purificación. Una tercera fracción, que también se desechó, llegó hasta 140°C quedando un pequeño residuo en el balón.

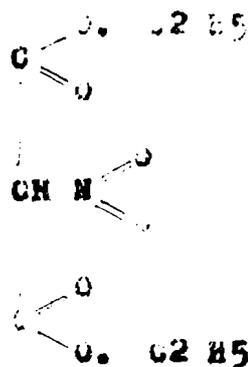
La segunda fracción se purificó nuevamente con amoníaco, precipitando la sal de amonio, recristalizando, liberando el éster y efectuando una nueva destilación al vacío (10 mm.), de la que se obtuvo una primera fracción que destiló

entre 95 y 97°C y una segunda, que destiló hasta 102°C. Esta última se desechó, tomando la primera para efectuar las reacciones.

El método seguido asegura una gran pureza de la sustancia preparada.

El ácido nítrico "real", usado, se preparó según Fran-  
chiamont (15), destilando ácido nítrico fumante de densidad  
1,48 (el autor no indica de qué densidad) con anhídrido fos-  
fórico, obteniendo un ácido de densidad 1,52 a 15°C, que se  
decolora completamente haciendo pasar una corriente de aire  
bien seco y calentando a 80°C.

Nitrosalenoato de etilo



Las sustancias utilizadas en toda la preparación fueron: malonato de etilo, de densidad  $1,058 \frac{15}{15}$  y punto de ebullición  $199^\circ\text{C}$ ; ácido nítrico fumante de densidad  $1,48$ ; solución de amoníaco al  $27\%$ .

En la obtención de esta sustancia, también se siguió una técnica para la preparación y otra para la purificación, por haberse comprobado prácticamente los mejores resultados obtenidos en cada caso.

Así, se nitro el malonato de etilo según Wahl (16). Se volcaron lentamente  $50$  gramos de malonato de etilo sobre  $150$

premos de nitrato fumante colocados en un erlenmeyer; la temperatura se elevó, pero con un baño de agua helada se evitó que pasara de 30°C. Después de agregado todo el éster, se dejó una hora, manteniendo la temperatura por debajo de los 30°C. Volcando el líquido sobre agua fría (a menos de 10°C) se precipitó una sustancia aceitosa más pesada que el agua, de color verde brillante. La temperatura del agua se elevó por adición de la mezcla nítrica, hasta 17°C. Se decantó el aceite, extrayéndolo luego con éster y lavando con agua. La técnica de Wahl, purifica el éster precipitando con carbonato de potasio, la sal de potasio del nitronalonato de etilo.

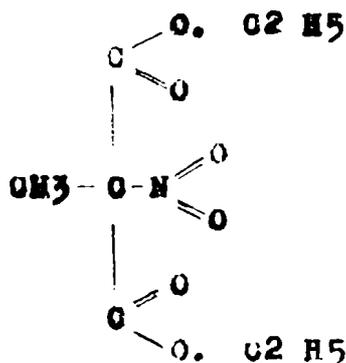
La purificación efectuada, fué la que precipita la sal de amonio del éster, según el método de Ulpiani (17).

La solución etérea del nitronalonato de etilo se evaporó. Al aceite que queda se agregaron 50 cc. de solución con-

centrada de amoníaco, volcamos gota a gota, agitando y enfriando bien. Se filtró y el precipitado se cristalizó en 60 cc. de alcohol caliente, del cual, por enfriamiento precipitó la sal de sodio del nitrononato de etilo en forma de tabletas rectangulares de color amarillo. Se tomó el punto de fusión que fue de 146° con descomposición. Según Ulpiani, la sal pura debe fundir a 150° con descomposición. Después de tres recristalizaciones en alcohol, se obtuvo una sustancia de punto de fusión 150,5 °C con descomposición.

De esta sal se libera el nitrononato de etilo, disolviendo en agua y acidificando con ácido clorhídrico al 10%. Se extraje con éter el aceite separado, se secó durante 10 minutos sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el éter. Se destiló el aceite al vacío (14 mm) siendo el punto de ebullición del nitrononato de etilo obtenido de 134-137°.

**Metilnitromalonato de etilo**



Se obtuvo según Ulpian<sup>6</sup> (18) por acción del yoduro de metilo, sobre la sal de amonio del nitromalonato de etilo.

Se emplearon las siguientes sustancias: yoduro de metilo de densidad  $2,200 \frac{15}{15}$  y punto de ebullición  $42,5^\circ$  sal de amonio del nitromalonato de etilo de punto de fusión  $150,5^\circ\text{C}$ .

Se tomaron 20 gramos de sal de amonio y 20 gramos de yoduro de metilo disueltos en 40 gramos de agua y repartidos en 4 tubos cerrados a la lámpara. Se calentó a  $100^\circ\text{C}$  durante dos y medio horas, al cabo de las cuales se dejó enfriar. Se abrieron los tubos en los que se había depositado un aceite de color pardo rojizo, muy poco soluble en agua, pe-

ro muy soluble en alcohol y éter.

Se extrajo con éter, el que se lavó con agua ligeramente amoniacal para separarlo del nitronitrato de etilo, se secó con sulfato de sodio anhidro y luego se evaporó el solvente. El aceite que quedó se diferenció del nitronitrato de etilo por no combinarse con el amoníaco.

Dicho aceite se destiló con arrastre de vapor, obteniéndose de esta manera, el metilnitronitrato de etilo perfectamente limpio. Luego se fraccionó al vacío (10 mm) pasando entre 126° y 130°C.



A 14 gramos de metilnitroacetato de etilo, disueltos en un poco de éter, se agregó poco a poco, 270 cc. de alcoholato de sodio al 2% (un mol de éter por átomo de sodio). Se formó un precipitado blanco que se dejó en reposo durante 24 horas.

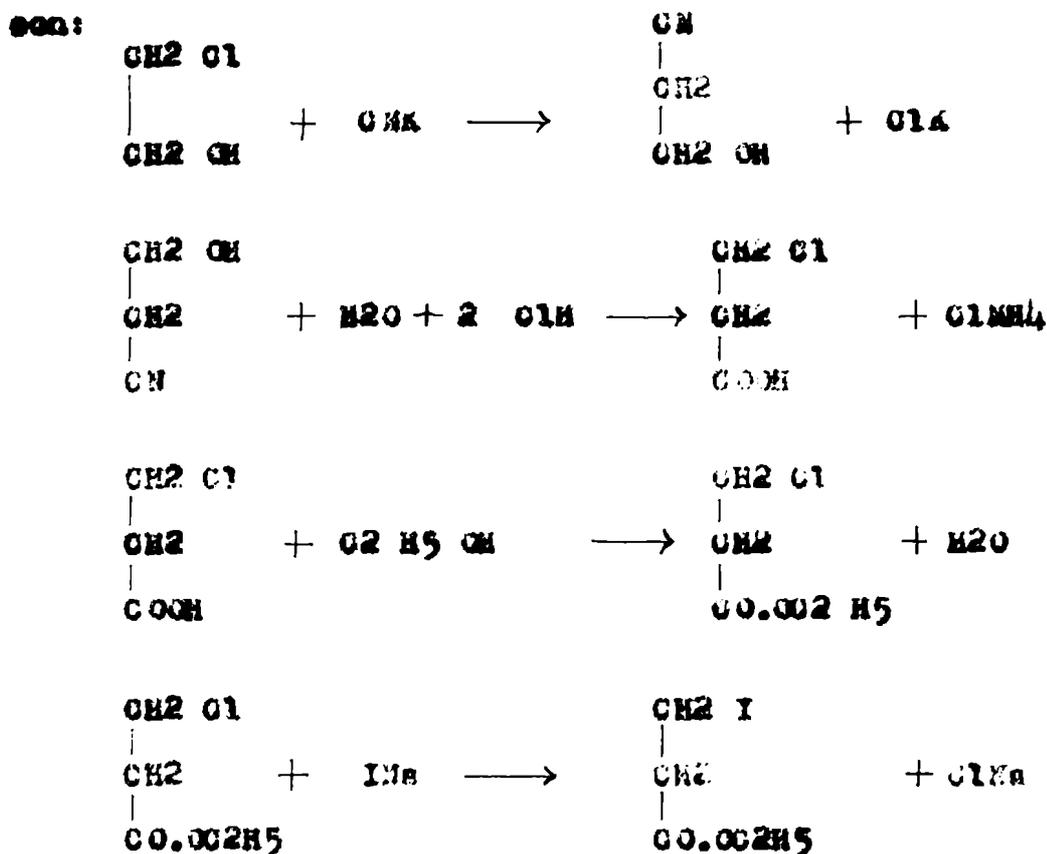
Dicho precipitado se filtró luego, secándose en la trompa. Una vez seco, se disolvió todo en alcohol hirviendo, filtrándose rápidamente en caliente; por enfriamiento cristalizó en agujas blancas y sedosas, cuyo punto de fusión fue de 198,5°C. La sal pura debe fundir, según Ulpiani, a los 200°C.

Después de dos nuevas recristalizaciones, se obtuvieron cristales de punto de fusión 199,5°C.

Disolviendo los cristales en agua y acidificando con clorhidrico diluido, se separa el Nitropropionato de etilo con gran pureza. El punto de ebul. del éter separado fue de 189-190°C.



to de etilo, fué el siguiente: a partir de la etilenoalohi-  
 drina, se preparó la etilenoamhidrina, de la que se pasó  
 al ácido  $\beta$  cloropropiónico, el que luego fué esterificado y  
 transformado en  $\beta$  yodopropionato de etilo. Según las fór-  
 mulas, las reacciones efectuadas en las diferentes síntesis,



Las sustancias empleadas en toda la preparación, fueron: etilenclorhidrina, de densidad 1,210 a 20°C y punto de ebullición 129°C; alcohol absoluto, de densidad  $0,790\frac{20}{20}$ ; cloruro de potasio comercial; ácido clorhídrico concentrado puro p.e. de densidad 1,19; ácido clorhídrico gaseoso; yoduro de potasio purísimo; nitrito de plata preparado de acuerdo con la técnica que se detalla más adelante.

La etilenclorhidrina se preparó según Jacobs y Meidberger (21), tratando 130 gramos de etilenclorhidrina disueltos en 560 cc. de alcohol absoluto, con una solución preparada con 60,7 gramos de cloruro de potasio y 132cc. de agua, a que se agregó gota a gota, hirviendo luego todo con refrigerante a reflujo. Se mantuvo hirviendo a reflujo durante 10 horas, después de terminada la adición, al fin de las cuales se filtró para separar el cloruro de potasio formado. El líquido filtrado, se concentró hasta consistencia de jarabe.

Luego se fraccionó a una presión de 15 mm., pasando la fracción utilizada, entre 109 y 112°C. La etilenoanhídrida hierve según Jacobs y Heidelberg, a 15 mm. a 110°C.

Se calentaron en tubo cerrado, 20 gramos de la etilenoanhídrida preparada con 150 cc. de ácido clorhídrico concentrado, a 100°C durante tres horas. El cloruro de amonio formado, se separó enfriando la solución. El contenido se diluyó con agua y se extrajo con éter, secándose con sulfato de sodio anhidro. Se concentró hasta consistencia de jarabe, del cual, por enfriamiento, cristalizó el ácido  $\beta$  cloropropiónico.

El ácido se esterificó según Moureu (22), disolviéndolo en alcohol absoluto (20 gramos de ácido en 90 cc. de alcohol absoluto) y se saturó con ácido clorhídrico gaseoso. Se dejó 48 horas y luego se precipitó el éster por dilución. Se lavó con agua alcalina y luego con agua.

El éster se secó sobre cloruro de calcio anhídrido y luego se destiló, pasando entre 159 y 161°C. El punto de ebullición del  $\beta$  cloropropionato de etilo, según Courou, es de 162°C.

El éster etílico del  $\beta$  cloropropiónico, se transfirió en el  $\beta$  yodopropionato de etilo, según la técnica de King y L'Ecuyer (23), disolviendo el primero (20 gramos) en 100 cc. de acetona y agregando 26 gramos de yoduro de sodio seco; se calentó a baño maría durante dos horas bajo reflujo, destilando luego el solvente. Del residuo, lavado con tiosulfato de sodio, se destiló el  $\beta$  iodopropionato de etilo, a una presión de trece milímetros, pasando entre 83° y 85°C. El punto de ebullición según King y L'Ecuyer es a 15 mm. de 85°C.

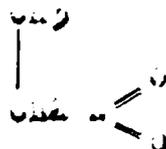
El  $\beta$  nitropropionato de etilo, se preparó según Leukowitch (20), tratando en una cápsula de porcelana, 15 gramos de  $\beta$  yodopropionato de etilo con 15 gramos de nitrito de plom-

ta, que se agregaron poco a poco. Para que no se apeletomas, se agregó arena lavada y luego se calentó a baño maría para iniciar la reacción; se agitó constantemente durante una hora.

Se extrajo con éter, filtrando para separar una pequeña cantidad de nitrito de plata y evaporando luego. Al destilar se separaron dos fracciones: una, entre 150 y 160°C y la segunda, que destila hasta 200°C, la que se desechó.

La primer fracción, se rectificó cuatro veces, hasta obtener el  $\beta$  nitropropionato de etilo que destiló precisamente todo, entre 161 y 165°C.

### Nitroetano



Se empleó en esta preparación la técnica de Grignard (24).

Las sustancias utilizadas, fueron las siguientes: alcohol absoluto, de densidad 0,790; fósforo rojo; yodo resublimado purísimo y nitrito de plomo preparado según la técnica detallada más adelante.

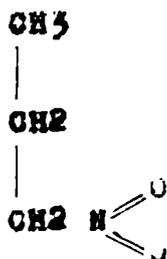
Primamente se preparó el yoduro de etilo, también según técnica de Grignard (25).

Se tomaron 50 gramos de alcohol absoluto y 4 gramos de fósforo rojo, a los que se agregó poco a poco y enfriando, 40 gramos de yodo resublimado. Luego se calentó a refluxo hasta separación del yodo; se lavó con agua para sacar el exceso de alcohol; después con una solución diluida de hidróxido de sodio.

El yoduro de etilo separado, se sacó sobre cloruro de calcio anhidro y se destiló, pasando entre 72 y 75°C.

Tomó el yoduro de etilo (5 gramos), se trató en un erlenmeyer, con 7 gramos de nitrato de plata, en frío al principio y calentando más tarde a baño maría. Se extrajo con éter, evaporándose y destilando. El nitroetano destila a 114,0°C, habiéndose desechado las fracciones que pasaron antes de 113°C, después de 115°C.

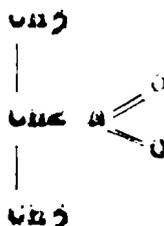
### Nitropropano



Se siguió idéntica técnica que para la sustancia anterior, tomando en cambio de alcohol etílico, 65 gramos de alcohol propílico. El propanol utilizado tenía una densidad de 0,787 y un punto de ebullición de 82°C.

El yoduro de propilo preparado, destiló entre 100 y 105°C y el nitropropano destiló todo, entre 120 y 131°C.

## Nitroisopropano



se preparó según Orignara (24).

se utilizaron, alcohol isopropílico, de densidad  $0,700 \frac{15}{15}$  y punto de ebullición  $70-80^\circ\text{C}$  y ácido yodhídrico, de densidad 1,7.

Se tomaron 50 gramos de alcohol isopropílico y 30 gramos de ácido yodhídrico de densidad 1,7, para preparar el yoduro de isopropilo según Morris (25), calentando a reflujo durante 3 horas. Luego se destiló pasando entre  $88$  y  $91^\circ\text{C}$ .

El yoduro de isopropilo se trató con nitrito de plata, calentando a baño maría, extrayendo con éter y evaporando.

El nitroisopropano preparado, destiló entre  $119$  y  $122^\circ\text{C}$ .

Nitrito de plata

NO<sub>2</sub>Ag

El nitrito de plata utilizado en las preparaciones anteriores, fué obtenido en laboratorio, por doble descomposición entre el nitrato de plata y el nitrito de sodio, según técnica de Pascal (27).

A una solución bien concentrada de 65 gramos de nitrato de plata en agua tibia, se agregó otra solución, también concentrada y tibia, de 70 gramos de nitrito de sodio; al enfriarse coaguló una pasta que se filtró a la trompa lavándose varias veces con agua.

REACCIONES CON EL NITRATO MERCURIOSO, CON EL  
CLORURO FERRICO Y DOSAJE DE LA CANTIDAD DE ENOL  
EN CADA UNA DE LAS SUSTANCIAS

Para efectuar las reacciones con el nitrato mercurioso, se utilizó, de acuerdo con las recomendaciones de Zappi(1), una solución preparada según las normas que de la Farmacopea Nacional Argentina (26).

Preparación del reactivo

Se tomaron 50 gramos de ácido nítrico de densidad 1,20, se mezclan con 50 gramos de mercurio en una cápsula de porcelana y se dejan en reposo 24 horas, después de las cuales se depositaron los cristales de nitrato mercurioso. Estos cristales se disolvieron en agua destilada y hervida previamente, acidulada con ácido nítrico en la proporción de 1 en 10, de manera que una parte de nitrato mercurioso correspondiera

a 5 partes de agua. Se conservó en un frasco al que se había agregado una pequeña cantidad de mercurio.

### Solución de cloruro férrico

Para efectuar la reacción con el cloruro férrico, se utilizó una solución al 1% recién preparada y neutra.

### Dosaje de enol

El dosaje de la cantidad de enol presente en cada una de las soluciones alcohólicas ensayadas, se realizó según la titulación directa de Kurt H. Meyer (8).

En cada caso se pesó exactamente una cantidad de sustancia disolviéndola en un poco de alcohol. Esta solución fue titulada con una solución de bromo valorada, que se fue agregando gota a gota hasta aparición de color por exceso de bromo.

En las titulaciones efectuadas, se utilizó una solu-

ción de bromo en alcohol metílico absoluto 0,044 N/l.

Técnica de la reacción del nitrato

mercurioso

Cada una de las sustancias ensayadas con la solución del nitrato mercurioso, se disolvió previamente en 5 veces su peso de alcohol etílico de 90%, y a esta solución se le agregó una cuarta parte de su volumen del reactivo.

Las sustancias que en dicha solución alcohólica presentan gran cantidad de la forma enélica, produjeron inmediatamente un precipitado gris de mercurio finamente dividido, Si la cantidad de enol presente era menor, fué necesario calentar por un instante a ebullición para que se produjese dicho precipitado gris, el que, en ninguno de los casos por ulterior ebullición se redisolvió.

En el ensayo n° 2 figuran los resultados obtenidos con

cada una de las sustancias, ensayadas todas bajo las mismas condiciones, con el nitrato mercurioso y el cloruro férrico.

También figuran en dicho cuadro, los porcentajes de error encontrados en cada una de las titulaciones.

Las sustancias que figuran con 0,2 cc. de solución de bromo gastada en la titulación, se considera que no tiene forma endóica presente, ya que la sensibilidad del punto final no puede ser menor que esa fracción.

- - - - -

CUADRO N° 2

SUSTANCIAS	Reacción NO <sub>2</sub> , Mg	Reacción Cl <sub>2</sub> , Fe	Dosis de Kurt Meyer		
			Eust. mg.	ccBr <sub>2</sub> 0.01M	Rmol %
Nitroacetato de etilo	Positiva Calent.	Negativa	0,0928 0,1502	5,4 7,9	15,5 13,9
Acetilacetato de etilo	Positiva	Positiva	0,0642 0,1114	2,4 3,9	10,7 10,0
Nitromalonato de etilo	Positiva Calent.	Negativa	0,2286 0,0668	32,0 10,1	63,0 68,2
Malonato de etilo	Positiva Calent.	Negativa	0,0342 0,1162	0,2 0,2	-.- -.-
Metilnitromalona- to de etilo	Negativa	Negativa	0,1430 0,0676	0,2 0,2	-.- -.-
α Nitropropionato de etilo	Negativa	Levemente positiva	0,1400 0,1182	0,2 0,2	-.- -.-
β Nitropropionato de etilo	Negativa	Negativa	0,1600 0,0743	0,2 0,2	-.- -.-
Propionato de etilo	Negativa	Negativa	0,0678 0,0954	0,2 0,2	-.- -.-
Nitroetano	Negativa	Negativa	----	---	-----
Nitropropano	Negativa	Negativa	----	---	-----
Nitroisopropano	Negativa	Negativa	----	---	-----

CONCLUSIONES

- 1) Se ha confirmado la especificidad del nitrato mercurioso como reactivo de las formas enólicas, coincidiendo en todos los casos esta reacción con el dosaje de enol.
- 2) Se ha comprobado las diferentes formas de comportarse el cloruro férrico frente a sustancias enolizables, y la falta de relación entre los resultados y el dosaje de enol.
- 3) No se ha podido demostrar una influencia determinada del grupo NO<sub>2</sub>, sobre la enolización de los ésteres, al ser incorporado a los mismos.
- 4) Se ha comprobado que las nitroparafinas estudiadas no reaccionan con el nitrato mercurioso.

- - - - -

## BIBLIOGRAFIA

-----

- 1) Zoppi. (1931)- Anal. Asoc. Quim. Argentina 19, 199.
- 2) Zoppi. (1929)- Anal. Asoc. Quim. Argentina 17, 245.
- 3) Guglielmelli y Ruiz (1930)- Anal. Asoc. Quim. Argentina 18, 178.
- 4) Breat y Sabelberg (1924)- J. Prakt. Chem. 107, 65.
- 5) Grignard y Blanchon (1931)- Bull. Soc. Chim. 49, 28.
- 6) Claisen, Bishop y Sinclair (1894)- Liebigs Ann. Chem. 281, 340.
- 7) Wislicenus (1895)- Ber. 28, 769.
- 8) Meyer, K. H. (1911)- Liebigs Ann. Chem. 380, 212.
- 9) Cooper y Bernes (1938)- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 379.
- 10) Heilbron- Dictionary of organic compounds, Book III.
- 11) Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie (1920), II, 631.
- 12) Hodgman, Ch.D. - Handbook of Chemistry and Physics.
- 13) Bouveault y Wahl (1904)- Bull. Soc. Chim. (3), 31, 850.
- 14) Wahl (1901)- Bull. Soc. Chim. (3), 25, 928.
- 15) Franchimont (1883)- Rec. trav. Chim. 2, 331.

- 16) Wahl (1901)- Bull. Soc. Chim. (3), 25, 926.
- 17) Ulpiani (1903)- Atti accad. Lincei (5), 12, 440.
- 18) Ulpiani (1903)- Atti accad. Lincei (5), 12, 441.
- 19) Ulpiani (1903)- Atti accad. Lincei (5), 12, 442.
- 20) Leukowitsch- (1879) J. Prakt. Chem. 20, 167.
- 21) Jacobs y Heildelberger (1917)-J. Am. Chem. Soc. 39, 1465.
- 22) Moureu (1894)- Ann. chim. phys. (7), 2, 171.
- 23) King y L'Ecuyer (1934)- J. Chem. Soc., 1903.
- 24) Orignard- Traité de Chimie Organique 5, 397.
- 25) Orignard- Traité de Chimie Organique 5, 286.
- 26) Morris (1916)- J. Am. Chem. Soc. 38, 2518.
- 27) Passel- Traité de Chimie Minérale. 8, 629.
- 28) Farmacopea Nacional Argentina III Edición, 769.