

Tesis de Posgrado

Acción del cloruro de cianógeno sobre las sales alcalino térreas de ácidos carboxílicos

Hanelo, María Olga

1951

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:

Hanelo, María Olga. (1951). Acción del cloruro de cianógeno sobre las sales alcalino térreas de ácidos carboxílicos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0695_Hanelo.pdf

Cita tipo Chicago:

Hanelo, María Olga. "Acción del cloruro de cianógeno sobre las sales alcalino térreas de ácidos carboxílicos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0695_Hanelo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

T.
45

1972

TRABAJO PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN QUÍMICA

presentado por:

MARTA OLGA MARTEL

ACCION DEL CLORO EN CLORURO
DE LAS SALES ALCOHOLICAS
DE ACIDOS CARBOXILICOS

TEPS! 695

1972

.....

à ses parents.

En las páginas siguientes se exponen los resultados de una investigación efectuada sobre las posibilidades de una reacción de nitrilos que fuera propuesta al pasar en 1857 por un investigador francés y que recién fué retomada y dada como método nuevo de preparación, 70 años después.

Este método, como se verá más adelante, permite el pasaje directo de las sales minerales de los ácidos carboxílicos a los nitrilos correspondientes sin necesidad de obtener previamente las sales amoniacales, de mejores rendimientos que la transformación catalítica de ácidos en nitrilos, por reacción con amoníaco en fase gaseosa y presenta la particularidad de no necesitar grandes excesos de reactivos y dar, en algunos casos, productos secundarios fácilmente separables y poco accesibles por otras técnicas.

Además de estas particularidades interesantes, el método considerado permite vincular directamente el grupo cianógeno de los cianuros con el de los nitrilos y si bien el mecanismo de la reacción no está todavía aclarado, parece poco menos que evidente que el ciano grupo atraviesa inalterado la reacción.

En este trabajo se han logrado algunos resultados, en esencia confirmatorios de datos anteriores y se ha extendido el método que fuera propuesto para sales sódicas y potásicas, al campo de los metales alcalino térreos.

Estos resultados se someten a la consideración de los señores Profesores en lo que sigue, a fin de optar al título de doctor en química, de acuerdo con las exigencias de la reglamentación vigente.

Dejo expresa constancia de mi agradecimiento al Profesor Dr. Enrique V. Zaydi por apadrinar este trabajo, como así mismo al Dr. Oscar Bouso por la guía y colaboración prestada y al Dr. Manuel Fernández Rosero (CNE del Estado M.N.E.) por haberme permitido realizar la mayor parte del trabajo experimental en el laboratorio de la fábrica de productos químicos del departamento manufactura de CNE.

INTRODUCCION

En el año 1947 Douso (1) publicó los resultados de un estudio de la acción del ClCN sobre las sales alcalinas de ácidos orgánicos. Aquel trabajo se originó en una comunicación de Gloor de 1857 (2) quien dijo que el benzoato de potasio sometido a la acción del ClCN a 160°C produce grandes cantidades de benzonitrilo, pero sin dar indicaciones sobre procedimientos y resultados.

Posteriormente a Gloor, muchos investigadores han estudiado las más diversas cuestiones sobre nitrilos y ClCN , aunque nadie retomó la reacción así propuesta hasta el autor citado, quien arribó a algunos resultados en lo que se refiere a condiciones de trabajo, rendimientos y generalidad de la reacción.

Estos resultados se limitan a sales ácidas y potásicas de diversos ácidos orgánicos. Pareció pues, interesante determinar si las conclusiones obtenidas podían extenderse a sales alcalino térreas. El motivo de este interés era demostrar que la reacción es de carácter general, no dependiendo de las cationes ni de las aniones de las sales.

Vamos a resumir los principales resultados a que se llegó en el trabajo antes citado (1).

1) La reacción del ClCN sobre las sales alcalinas de ácidos orgánicos produce el nitrilo correspondiente al ácido

de la que deriva la sal, según el esquema general



2) El ClCN entra en reacción casi cuantitativamente.

3) La reacción se produce con rendimientos óptimos entre 200° y 250°C.

4) Se obtienen buenos rendimientos de nitrilo con varios radicales ácidos lo que demuestra que la reacción no depende del ácido.

5) Los rendimientos en nitrilo son levemente mayores para las sales cálcicas que para las potásicas.

Como se dijo antes, pareció conveniente comprobar si había alguna dependencia con respecto al metal de la sal. Es por esto que en el presente trabajo se ha estudiado la reacción en el campo de las sales alcalino térreas.

El método fué en todos los casos el mismo y el procedimiento de trabajo paralelo en todo a lo expuesto en (1).

CONSIDERACIONES GENERALES

La reacción se efectuó poniendo exceso de benzato para poder referir los datos al ClCN.

Se experimentó a varias temperaturas llevando ensayos paralelos para los tres tipos de sales.

La técnica empleada consistió en hacer pasar el ClCN gaseoso a través de un reactor que contenía el benzato el cual estaba colocado en un baño de estufa mantenido a temperatura deseada.

El contacto entre el ClCN y la sal se producía entre una fase gaseosa y una sólida por cuando las sales no estaban fundidas en ningún momento. Se pudo comprobar que mejorando el contacto entre estas fases con procedimientos tales como la remoción de la masa reaccionante, el rendimiento aumentaba.

A pesar de que estas condiciones no favorecen la reacción, se ha logrado, sin embargo, rendimientos muy elevados, que en el caso del calcio son comparables a los obtenidos por House, y en general mayores para el Ca y menores para el Ba, ocupando el Sr una posición intermedia.

Como ocurría en el trabajo citado, se obtiene también cianamina, confirmando lo indicado en (1) de obtenerse mayor cantidad de cianamina a baja temperatura. Esta comprobación fué hecha en un orden cualitativo, dado la índole de trabajos.

RENDIMIENTO DE BENZONITRILO BRUTO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

% RENDIMIENTO
PR CN BRUTO

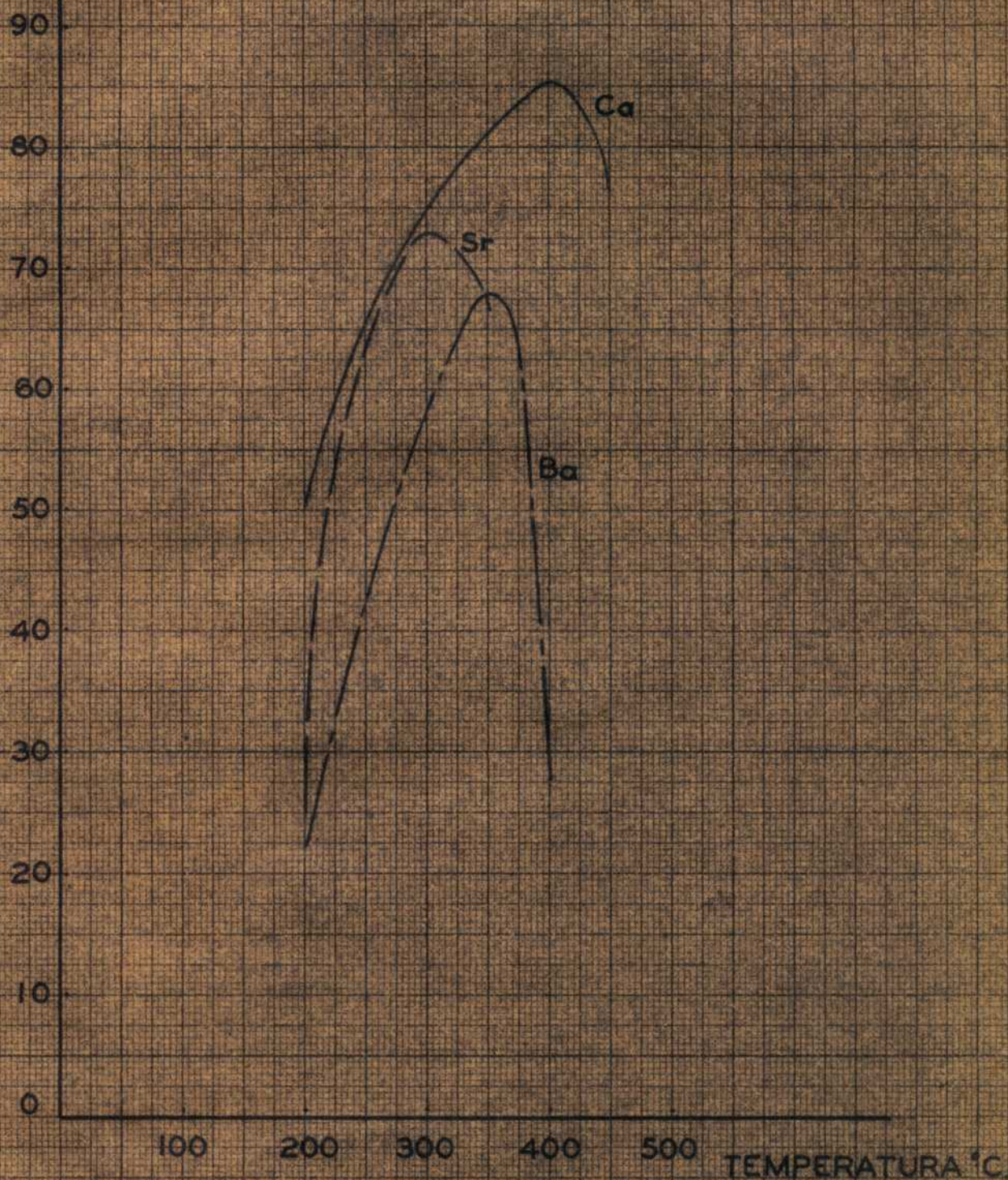


GRAFICO 4

En general no ha podido detectarse otros productos de reacción que el benzonitrilo y la cianamina.

Se ha observado también un rango óptimo de temperaturas indicadas por rendimientos más altos, que oscilan entre los 350° y 400°C para el Ca y 300° y 350°C para el Sr y Ba, como puede verse en el gráfico N° 1.

Se observa un máximo de rendimiento a temperaturas del orden de 350°C. pero debe hacerse notar que la porción descendente de la curva de rendimiento es en realidad la expresión de un fenómeno que ocurre a esa altura de la escala de temperatura, que consiste en la descomposición de la sal. Efectivamente, la estabilidad de los benzoatos alcalinos terrestres es precaria por encima de los 300°C y en el caso del benzoato de bario se produce la descomposición antes de fundir la sal.

En estas condiciones, si bien del estudio del gráfico se podría deducirse un mayor rendimiento a temperaturas superiores a 400°C, el hecho de descomponerse las sales cambia las condiciones de operación en tal forma, que la extrapolación deja de ser válida.

Llevados los resultados de los ensayos a un gráfico (gráfico 2) representando rendimientos a varias temperaturas en función de los pesos atómicos de los cationes, se observa en general una disminución de rendimiento a medida que suman-

RENDIMIENTO DE PbCN EN FUNCION DEL PESO ATOMICO DE LOS CATIONES

% RENDIMIENTO

PbCN BRUTO.

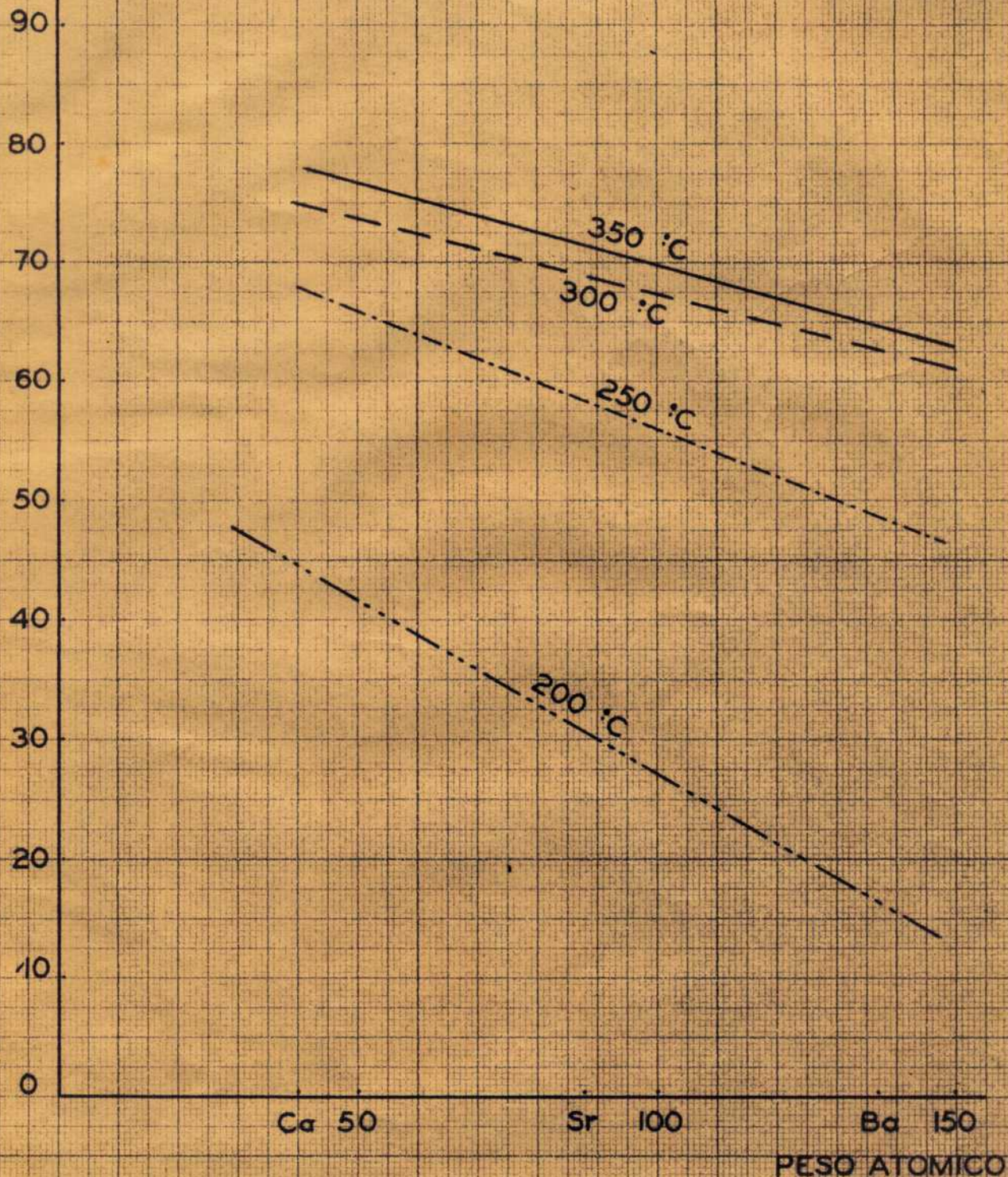


GRAFICO 2

tan éstos, lo que parecería indicar que en el caso de sales más pesadas, se obtendrían resultados menos satisfactorios.

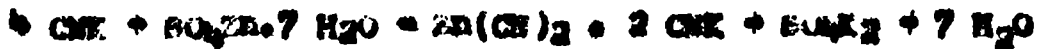
Se deduce entonces, uniendo estos resultados a la indicación de que las sales de sodio dan rendimientos en bcnitrilo levemente superiores a las de potasio, que hay una ligera dependencia de la marcha de la reacción o del rendimiento del nitrilo respecto del catión de la sal.

PARTI EXPERIMENTAL

a) PREPARACION DE MATERIAS PRIMAS

cloruro de cianógeno

El cloruro de cianógeno fué preparado por el método Hald-Zappá (3) por reacción entre el cloro y una solución de CNK y SO_4Zn en la relación correspondiente a baja temperatura.



En estas condiciones se consigue que el ClCN formado en los primeros momentos no reaccione con el CNK excedente y puede obtenerse en esta forma una solución relativamente concentrada de ClCN en agua, de la cual puede separarse este líquido por evaporación lenta. El ClCN bruto se purifica en la forma usual (con O_2 y CO_2Ca), se seca con CaCl_2 y envasó en ampollas conteniendo aproximadamente 1.2 g. cada una (0.02 mol). Estas ampollas se conservan un cierto tiempo en la heladera sin polimerizarse.

El ClCN tiene un punto de fusión de -5° a -6°C según Hurts (4) y -6.5°C según Cook y Robinson (5). Al estado sólido se presenta en forma de agujas blancas y fundido es un líquido móvil, incoloro cuyo punto de ebullición dado por Hurts es de 12.5°C y 12.55°C según Cook y Robinson.

Ultimamente ha adquirido importancia industrial en KCN (7) donde puede obtenerse envasado en cilindros de acero. En estos recipientes, el ClCN sufre una polimerización

gradual, transformándose en un sólido no volátil que consiste principalmente en cloruro cianídrico (un trímero del CN de fórmula $\text{Cl}_3\text{C}_3\text{N}_3$).

Los factores que influyen en dicha polimerización son la temperatura, contenido de agua y compuestos solubles de hierro formados a expensas del recipiente, por acción del ClCN agua y HCl presente como impureza. La tendencia del ClCN a polimerizarse, es incrementada con el aumento del contenido de agua. El HCl disminuye la estabilidad del ClCN , pero su efecto parece ser menor respecto que el agua y compuestos solubles de hierro. El HCl en las cantidades que aparece como impureza (0.37 - 2.35 %) no influye en su estabilización. Para estabilizarlo se usa pirofosfato ácido en cantidad del 2 al 5% en peso que es eficaz entre 25° y 125°C.

benzoatos de calcio, estroncio y bario

Los benzoatos de Ca , Sr y Ba se prepararon por doble descomposición a partir de benzoato de potasio puro con los cloruros correspondientes y luego fueron reestabilizados, se secaron en estufa a 120°C y luego se molieron. Antes de ser usados se volvieron a secar hasta 200°C.

benzoato de calcio

Se presenta como trihidrato en agujas rómbicas y es soluble en 37.7 partes de agua a 5°C (8) y a 15°C en 29 partes de agua fría (9). Según Hager (10) se presenta como te-

trahidrato, en agujas incoloras eflorescentes al aire seco, solubles en 20 p. de agua fría.

Análisis: Ca encontrado : 13.80 %
Ca calculado para la fórmula $(C_7H_5O_2)_2Ca$: 14.21 %

Benzoato de nario

se presenta en forma de dihidrato como pequeñas láminas. Otros lo describen con 3 moléculas de agua en agujas o tablas duras que pierden su tercera molécula de agua a solo 110°C.

Análisis: Na encontrado : 35.4 %
Na calculado para $(C_7H_5O_2)_2Na$: 36.22 %

} $\Delta = 1.1\%$

Benzoato de estroncio

crystaliza en agujas que contienen dos moléculas de agua, la segunda de las cuales la pierde por encima de los 130°C. es poco soluble en agua fría, más soluble en caliente. poco soluble en alcohol, éter y benceno. se descompone al ser calentado por encima de 350°C.

Análisis: Sr encontrado : 26.4 %
Sr calculado para $(C_7H_5O_2)_2Sr$: 26.55 %

b) condiciones generales de experimentación.

El aparato utilizado fué el mismo descrito previamente (1) y en general el método operativo correspondió al propuesto. Como se dice en ese trabajo, se hizo pasar el ClCN sobre los benzoatos contenidos a la temperatura deseada, recogiendo el destilado (benzonitrilo más clafenina) en un pequeño balón, separando el benzonitrilo del ClCN y de la clafenina. En algún caso, éste se purificó con el fin de identificarlo, como se describe luego.

A continuación se detallan las experiencias realizadas con cada sal, dando en cada caso un resumen de datos experimentales en forma de cuadro.

En estos cuadros se indican temperatura de trabajo, cantidades de reactivo, relación molar Na/ClCN que es una medida del exceso de sal (relación teórica 0,5) y cantidades obtenidas y porcentajes de destilado bruto (benzonitrilo más clafenina) y benzonitrilo rectificado.

La producción de clafenina se da como diferencia de peso entre el destilado bruto y el benzonitrilo refinado. Evidentemente este dato no es la expresión fiel de la cantidad de clafenina producida, pero es lo suficientemente exacto para los fines de este trabajo. Finalmente se expresa el porcentaje de clafenina sobre el total de destilado obtenido a cada temperatura, lo que permite ver la variación de rendimiento de este compuesto al variar la temperatura.

e) ensayos sobre benzato de calcio

De acuerdo al esquema general expuesto anteriormente, la ecuación de la reacción es la siguiente:



Las temperaturas de trabajo fueron siempre mayores que el punto de ebullición del PhCN (191°C) lo que permitía recogerlo fácilmente por destilación. El sistema de trabajo ha sido el descrito antes, obteniéndose el PhCN como líquido levemente amarillento en algunos casos, incoloro en otros, a veces con ligero precipitado blanco (clorfenina) y en general con olor a ClCN.

Terminado el pasaje del ClCN se aseguraba la destilación total de los productos volátiles elevando la temperatura del reactor convenientemente. El destilado bruto se rectificaba separando en esta forma el PhCN.

Las temperaturas óptimas para la reacción están comprendidas entre 350°C y 400°C en cuyo ámbito el rendimiento oscila entre 75 y 85%. A temperaturas superiores se carboniza parcialmente el benzato de calcio y el destilado bruto de la reacción es un líquido marrón oscuro que contiene acetona, lo que se comprobó por su diluyéndolo con alcohol y tratándolo con 2-4- dinitrofenil hidrazina de un precipitado de punto de fusión 225°C.

La producción de clorfenina varía apreciablemente con

la temperatura siendo notable su producción cuando se realiza la experiencia a 200°C. Esta clafenina se obtiene como resultado de la rectificación del benzonitrilo y ha sido identificada como tal por su punto de fusión (212°C), su mezcla con una muestra genuina, peso molecular 293 (teórico 319) e hidrólisis a ácido benzoico. Esta última reacción ha permitido confirmar la identidad del producto obtenido en ambos casos ácido benzoico por mezcla 121g.

En la próxima página se transcriben en forma de cuadro, los datos y resultados de las experiencias realizadas con benzoato de calcio.

Como hizo la hidrólisis a C_6H_5COOH ?
Porque no la describe?

CUADRO I

Exp. No	Temp. °C	$(C_6H_5C_2O)_2Ca$		ClCH ₃	Ba/ClCH ₃	PhCN bruto		PhCN rect.		Rango dest. °C	Clafonina	
		g	g			g	%	g	%		g	%
41	450	1.83	0.56	0.71	0.72	78.5	0.56	59.5	183-194	0.16	17.0	22.2
35	400	1.80	0.53	0.73	0.77	86.5	0.62	69.6	188-193	0.15	16.9	19.4
36	400	2.04	0.68	0.66	0.96	84.2	0.71	62.3	189-194	0.25	21.9	26.0
37	350	1.87	0.51	0.80	0.69	81.1	0.58	68.2	190-193	0.11	12.9	16.0
38	350	1.93	0.61	0.69	0.79	77.3	0.64	62.7	188-194	0.15	13.6	19.0
15	300	1.50	0.55	0.59	0.69	67.3	0.48	52.1	189-193	0.14	15.2	22.5
39	300	2.00	0.38	1.14	0.45	70.5	0.34	53.1	190-194	0.11	17.4	24.4
17	250	1.73	0.47	0.80	0.53	67.9	0.37	47.4	186-193	0.16	20.5	30.1
18	250	2.31	0.80	0.63	0.85	63.5	0.71	53.0	188-193	0.14	10.5	16.4
29	200	1.69	0.65	0.83	0.55	50.9	0.37	34.2	189-192	0.18	16.7	32.7
20	200	1.80	0.78	0.51	0.64	49.2	0.41	33.0	185-194	0.21	16.2	32.8

d) ENSAYOS SOBRE REACTIVO DE ESTIBIO

El procedimiento utilizado con esta sal es completamente el paralelo al descrito para el Calcio. La temperatura máxima a que se puede trabajar en este caso es de 35°C, límite impuesto por la descomposición del bismuto.

La única observación interesante que puede hacerse en este caso es que los productos volátiles de la reacción parecen quedar más tenazmente adheridos al residuo de cloruro y bismuto en exceso y resultan más difíciles de extraer totalmente.

En el cuadro II se transcriben los resultados obtenidos para esta sal.

CUADRO II

Exp. No.	Temp. °C	(C ₆ H ₅ OCO) ₂ Sr		ClCH ₃	Ba/ClCH ₃	PhCH ₃ bruto		PhCH ₃ recf.		Rango dest.	Clasificación		
		gr	%			gr	%	gr	%		%/ClCH ₃	%/PhCH ₃ bruto	
28	350	2.15	0.50	0.60	0.50	0.82	61.6	0.77	57.8	190-194	0.05	3.8	6.1
		2.05	0.85	0.45	0.85	0.55	73.3	0.43	57.3	188-195	0.12	16.0	21.8
30	300	2.04	0.53	0.71	0.53	0.90	75.6	0.72	60.5	188-191	0.18	15.1	20.0
		2.37	0.75	0.59	0.75	0.70	70.7	0.58	58.5	130-195	0.12	12.2	17.1
34	250	2.32	0.63	0.68	0.63	0.73	64.0	0.55	48.2	185-192	0.18	15.8	24.6
40	200	2.41	0.52	0.87	0.52	0.36	24.8	0.24	16.5	187-194	0.12	8.3	33.3

a) **ENSAYOS SOBRE EL BEZCOATO DE NADIC**

sobre esta sal se hicieron ensayos paralelos. A la temperatura de 400°C ya se produce una ligera descomposición del bezcoato notándose un olor a frutas (acetona), y simultáneamente destila un líquido claro que da reacción con la dinitrofenilhidrazina. Por esta razón los rendimientos son bajos y no puede asignarse mucha importancia a los resultados obtenidos a esta temperatura.

En las demás experiencias, al reaccionar las primeras porciones de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ sobre la sal, se nota un rápido deapreciación de nitrilo, pero poco a poco esta disminuye y al finalizar la reacción se hace necesario elevar mucho la temperatura para desalojar el benzonitrilo y su trimer. Este fenómeno es el mismo que el apuntado para el estroncio pero de mucha más intensidad y parecería indicar una asociación molecular.

Los rendimientos resultan algo menores que los observados para el Ca y Sr y es más notable la disminución cuando se disminuye la formación de cianfeno al bajar la temperatura.

Los resultados obtenidos figuran en el cuadro III.

CUADRO III

Exp. No	Temp. °C	$(C_6H_5COO)_2Ba$	C/ClO ₄	B ₂ /ClO ₄		PhCN bruto		PhCN reot. anal.		Rango °C	Clasificación	
				GF	%	GF	%	GF	%		GF	%/ClO ₄
42	400	8.45	0.78	0.51	0.33	25.3	0.19	14.6	186-196			
22	400	2.07	0.60	0.56	0.30	30.0	0.16	16.0	190-194			
23	350	2.14	0.60	0.58	0.67	67.0	0.52	52.0	189-194	0.15	15.0	22.3
24	350	2.60	0.84	0.50	0.96	68.5	0.72	51.4	187-193	0.24	17.1	25.0
25	300	1.95	0.63	0.50	0.63	59.7	0.53	48.6	190-191	0.10	11.1	15.9
26	250	2.05	0.60	0.55	0.43	43.0	0.33	33.0	190-191	0.10	10.0	23.2
27	200	2.10	0.68	0.50	0.26	22.8	0.16	14.1	190-193	0.10	8.7	30.4

F) CONCLUSIONES

1) Se ha comprobado que el $CN(X)$ reaccionando con las sales alcalinas térreas del ácido benzoico produce el nitrilo correspondiente al ácido, lo que confirma la generalidad de la reacción propuesta en (1).

2) Las sustancias producidas en la reacción (benzonitrilo y cianamina) no contienen halógeno en su molécula, de acuerdo a lo observado previamente.

3) La temperatura óptima de reacción está entre 300° y $350^{\circ}C$ y es más para el calcio, el rendimiento aumenta hasta los $400^{\circ}C$, a temperaturas superiores la inestabilidad de las sales influye desfavorablemente sobre el éxito de la reacción.

4) Se ha podido determinar una ligera dependencia entre el rendimiento de benzonitrilo y la naturaleza del catión, siendo menor a medida que aumenta el peso atómico de éste, aún cuando esta última consideración pueda ser provocada por la menor estabilidad de las sales al aumentar su peso molecular.

Chirbauch

FOOTNOTES

BIBLIOGRAFIA

- 1 - BROWN G. Thesis doctoral (1947)
- 2 - CHOW, ANN. 1-6, 23 (1957); Bull. Soc. Chim. Paris (séances 1958-1960) pág. 203
- 3 - HALL BULL. SOC. CHIM. 3, 17, 29, (1897); RAPPI AN. SOC. CHIM. ARG. 13, 5 (1930) BULL. SOC. CHIM. 3, 47, 453 (1930)
- 4 - WILKIN, ANN. 72, 204 (1949)
- 5 - COOK Y MANNING, J. Chem. Soc. 114, 1401 (1933)
- 6 - BENGLIAS ANN. CHIM. PH. 2, 3, 362 (1828); BENZOLINUS ANFACON, 8, 90
- 7 - KIMURA, STILES, JONES Y LEWIS. IND. ENG. CHEM. 41, 284 (1949)
- 8 - LE CHAMBERLIN. Enciclopedia de Química, Tomo 4, pág. 95
- 9 - SCHMIDT Tratado de Química Farmacéutica, Tomo III, pág. 121
- 10 - HALL - Tratado de Química Práctica, pág. 917