

## Tesis de Posgrado

# Contribución al estudio de la acción del cloruro de cianógeno sobre fenolatos de sodio : obtención de cianuratos normales

Cerrato, Heriberto

1952

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:**

Cerrato, Heriberto. (1952). Contribución al estudio de la acción del cloruro de cianógeno sobre fenolatos de sodio : obtención de cianuratos normales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0738\\_Cerrato.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0738_Cerrato.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Cerrato, Heriberto. "Contribución al estudio de la acción del cloruro de cianógeno sobre fenolatos de sodio : obtención de cianuratos normales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0738\\_Cerrato.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0738_Cerrato.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Resumen de la tesis:

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ACCION DEL CLORURO DE CIANOGENO  
SOBRE FENOLATOS DE SOLIO - OBTENCION DE CIANURATOS NORMALES.-

al título de Doctor en Química por

presentada para optar

HERIBERTO CERRATO

Buenos Aires  
1952

Trabajo efectuado en  
los laboratorios de la  
Cátedra de Química Or-  
gánica. Prof. Dr.E.V.Zappi

TESIS: 738

Hace poco más de 90 años que se comenzó a estudiar la acción del cloruro de cianógeno sobre alcoholatos y fenolatos de sodio con el fin de obtener ésteres del ácido cianúrico. Clöez comenzó los estudios en 1857 preparando lo que él llamó "cianetholina", por acción del cloruro de cianógeno sobre etilato de sodio. Más tarde Hoffmann y Ponomarew prepararon cianuratos normales alifáticos a partir del cloruro de cianógeno y de su trímico, el cloruro cianúrico. Posteriormente el mismo Hoffmann y Thikomolow trabajaron en la serie aromática.

Más vinculado con nuestro tema podemos citar a Otto, que preparó los cianuratos de nitrofenilo, o-, m- y p-cresilo, alfa y beta naftilo, timilo, eugenilo, etc. a partir de las sales sódicas respectivas y de cloruro cianúrico.

En el presente trabajo se repite la obtención de algunos de estos cianuratos preparados por Otto, pero a partir del cloruro de cianógeno.

El primer fenol que se estudió fué el p-cresol, encontrándose una serie de anomalías entre las características del producto obtenido y aquellas indicadas por dicho autor. En efecto: el contenido de nitrógeno del producto preparado era solo de 5.84% para un teórico de 10.52%. El punto de fusión del producto cristalizado en ligroina o alcohol diluido era solo de 87°C siendo el indicado por Otto de 207°C. También se observó que el producto de P.F. 87°C, recristalizado en otros solventes (acético, alcohol conc., cloroformo, etc.) elevaba su P.F. hasta 215°C.

La determinación de nitrógeno en éste compuesto dió 10.50%.

Estos hechos nos condujeron a pensar en la posibilidad de que el cianurato de p-cresilo cristalizase con alguna sustancia como molécula de cristalización, la que probablemente fuese agua, puesto que los autores citados no indican nada al respecto, habiendo ellos trabajado en medio anhidro. En cambio, nosotros, de acuerdo a la nueva técnica que hemos desarrollado trabajamos en solución acuosa.

Para comprobar esto se calentó el producto hasta cerca de 200°C a fin de separar el agua. De las paredes frías del tubo en que se realizó el calentamiento, se recogió un líquido que se reconoció como p-cresol.

Esto nos llevó a pensar en la cristalización del cianurato de p-cresilo con moléculas de p-cresol.

Se realizaron determinaciones de peso molecular y un índice de acetoilo, estableciéndose que dicho compuesto responde a la fórmula

**CIANURATO DE TRI-P-CRESILO- 3-P CRESOL**

por otra parte el contenido teórico de nitrógeno para este compuesto es de 5.81% lo que concuerda con nuestro dato de 5.84%.

Como confirmación de este resultado diremos que a lo largo de nuestro trabajo siempre se encontró al estudiar cada fenol un producto con punto de fusión inferior al indicado en la bibliografía y cuyo contenido en nitrógeno siempre fué el correspondiente al del cianurato con 3 moléculas de cristalización del fenol en estudio.

También se prepararon en todos los casos los cianuratos puros quitando las moléculas de cristalización por diversos métodos. Con algunos fenoles bastó cristalizar en distintos solventes, pues algunos de estos presentan la particularidad de quitar dichas moléculas, mientras otros las conservan.

Con otros fenoles, más ávidos de estas moléculas de cristalización, fué necesario recurrir a la fusión y luego cristalización o bien destilación de los fenoles y luego cristalización.

-----  
PARTE EXPERIMENTAL  
-----

Preparación de cloruro de cianógeno.

La técnica utilizada en nuestro trabajo es la indicada por E.V. Zappi (An. Asoc. Quim. Arg. 18, 5-1930) que consiste en saturar con cloro una solución de cianuro de zinc y potasio.

Técnica de preparación de cianuratos.

Las técnicas indicadas en la bibliografía para preparar cianuratos indican generalmente disolver el fenolato de sodio en alcohol y luego pasar el cloruro de cianógeno gaseoso o bien disolver el fenol en alcohol y agregar sodio metálico y luego pasar el cloruro de cianógeno gaseoso.

Estos métodos presentan a nuestro juicio varios inconvenientes, como ser: preparar alcohol absoluto, trabajar con sodio metálico y especialmente trabajar con cloruro de cianógeno gaseoso.

Por esto hemos desarrollado la siguiente técnica?

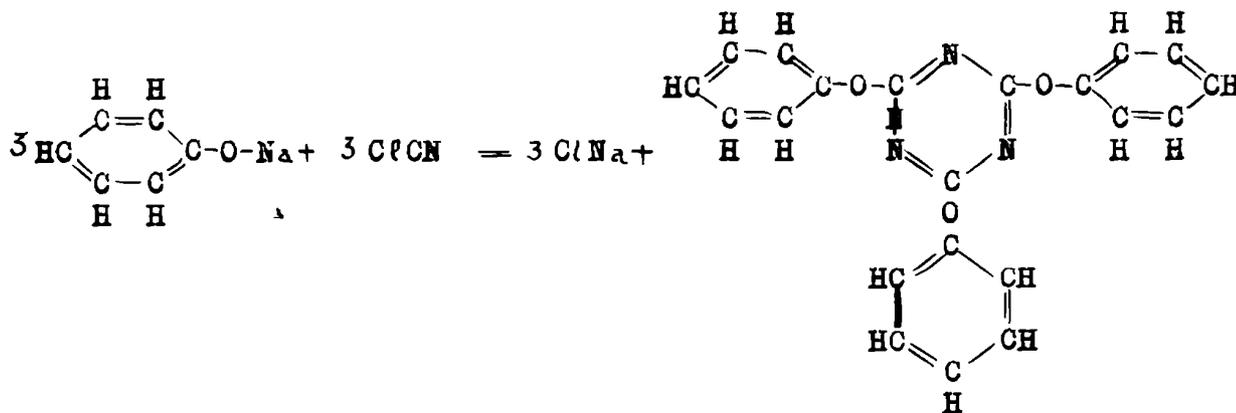
"Se disuelve la cantidad pesada del fenol en estudio en el volumen de hidróxido de sodio N/1 necesario para transformarlo en el fenolato correspondiente.

El cloruro de cianógeno, por su parte, es guardado en heladera en un baloncito de cuellomcorto, con cierre hermético, y cuando se lo va a utilizar se lo enfría exteriormente con hielo y agua y con una jeringa hipodérmica previamente enfriada, y tomada de forma de no calentarla con las manos, se mide el volumen deseado de líquido (P.S. 12°C) e inmediatamente se sumerge la aguja en la solución de fenolato.

La temperatura ambiente hace que el cloruro de cianógeno de evapore y la presión resultante lo impele a través de la aguja, reaccionando a medida que sale. La operación dura en conjunto de 5 a 10 minutos y la absorción del cloruro de cianógeno es total, pues no se nota desprendimiento alguno de gases en la superficie del líquido ni se alcanza a percibir su olor. Como los cianuratos formados son insolubles en agua, se los recoge por filtrado y lavado hasta neutralidad.

Los productos que se obtienen por esta técnica se tratan como se indicó anteriormente para purificarlos y obtener los dos productos a que da origen cada fenol.

La reacción que se produce es, tomando como tipo el fenol, la siguiente



De lo expuesto anteriormente y del resultado de nuestro trabajo se llegó a las siguientes conclusiones:

- 1o) Se establece una nueva técnica operatoria para la obtención de cianuratos normales, por acción del cloruro de cianógeno sobre fenolatos de sodio en solución acuosa.
- 2o) Se indica una nueva manera de manipular el cloruro de cianógeno.

3o) Se han obtenido y purificado los siguientes cianuratos, a partir del cloruro de cianógeno e indicados en la bibliografía, encontrándoselos iguales a los sintetizados a partir del cloruro cianúrico

	Punto de fusión		Nitrógeno %	
	Bibliog.	Hallado	Teórico	Hallado
Cianurato de tri-fenilo	224	231	11,76	11,88
Cianurato de tri-o-cresilo	152	158	10.52	10.60
Cianurato de tri-m-cresilo	225	225	10.52	10.48
Cianurato de tri-p-cresilo	207	215	10.52	10.50
Cianurato de tri-alfa-naftilo	225	328	8.27	8.28
Cianurato de tri-beta-naftilo	220	281	8.28	8.28

4o) Se ha preparado el cianurato de tri-p-Cl-fenilo de P.F. 212°C que constituye una sustancia no registrada en la bibliografía. Nitrógeno teórico: 9.12%. N% hallado 9.15%.

5o) Se ha demostrado la cristalización de los cianuratos normales aromáticos con fenoles de cristalización, preparándose los que se indican a continuación, los que constituyen especies químicas nuevas:

	P.F.	Nitrógeno %	
		Teor.	Hallado
Cianurato de tri-fenilo-3 fenol	51	6.57	6.60
Cianurato de tri-o-cresilo- 3 o-cresol	29	5.81	5.74
Cianurato de tri-m-cresilo- 3 m-cresol	liq.	5.81	5.79
Cianurato de tri-p-cresilo- 3 p-cresol	87	5.81	5.84
Cianurato tri-alfa-naftilo- 3 alfa-naftol	104	4.46	4.35
Cianurato tri-beta-naftilo- 3 beta-naftol	156	4.46	4.47
Cianurato tri-p-clorofenilo- 3 p-clorofenol	119	4.96	4.98

*Calderon*

*20/4*

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

))-----((

• • • • •

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ACCION DEL CLORURO DE CIANOGENO  
SOBRE FENOLATOS DE SODIO - OBTENCION DE CIANURATOS NORMALES.-

-----

*Tesis: 738*

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR  
EN QUIMICA

Trabajo efectuado en  
los laboratorios de la  
Cátedra de Química Or-  
gánica. Prof. Dr.E.V.Zappi.

HERIBERTO CERRATO  
Buenos Aires  
1952

Al someter a la consideración de los Señores Profesores la presente tesis, dejo expresa constancia de mi agradecimiento a los Doctores Enrique V. Zappi y Emilio A. Calderón por sus eficaces contribuciones a la realización de este trabajo.-

A MIS PADRES.-

## INTRODUCCION HISTORICA

Hace ya más de noventa años que se comenzó a estudiar la acción del cloruro de cianógeno sobre alcoholatos y fenolatos de sodio, con el fin de obtener ésteres del ácido cianúrico. Así, Cloëz, en 1857(1) estudió la acción del cloruro de cianógeno sobre el etilato de sodio, obteniendo un compuesto al que llamó cianetholina, el cual, por polimerización daba origen al éster etílico del ácido cianúrico(2).-

Posteriormente, Hoffmann(3) y Ponomarew(4) obtuvieron cianuratos normales a partir de alcoholatos y cloruro de cianógeno, como así también de su trímico el cloruro cianúrico, haciendo notar la conveniencia de trabajar con este último, por las ventajas que representa manipular un producto sólido, estable y que da elevados rendimientos, sobre un líquido que hierve a baja temperatura y de difícil almacenaje.

Todos estos investigadores trabajaron en la serie alifática, a excepción de Hoffmann y Tikhomolow(5) que lo hicieron en la aromática; el primero con el fenol y el segundo con los nitro-fenoles.

Más vinculado con nuestro tema podemos citar el trabajo de Otto(6) sobre cianuratos normales de nitro-fenilo; o-, m- y p-cresilo; alfa y beta-naftilo; timilo,; eugenilo; etc. a partir de sus sales sódicas correspondientes y de cloruro cianúrico.

En el presente trabajo se repite la obtención de algunos de

dichos cianuratos, pero con cloruro de cianógeno.

Trabajaron también sobre cianuratos, pero a partir del cloruro cianúrico: Dobbie y Walker(7), Lamoult(8), Rammelsberg(.9) Fock(10) y Klaesson(11).

En un reciente trabajo de tesis, Cagnoni-Zappi(12), se estudió la síntesis de cianuratos de metilo, etilo, propilo e isopropilo, isoamilo ya conocidos y de butilo, sec-butilo, ter-butilo no conocidos.-

Nuestro trabajo tiene por objeto continuar con el estudio de la acción del cloruro de cianógeno sobre diversos fenolatos con el fin de obtener cianuratos normales, algunos ya conocidos y contemplar la posibilidad de sintetizar otros.-

Como se indicó anteriormente, se comenzó este estudio tratando de obtener algunos de los cianuratos preparados por Otto, para poder reconocerlos, en caso que se formaran, por las constantes indicadas por dicho autor.

El primer fenol que se estudió fué el p-cresol, y por tal motivo es el que se estudió con más detalle, por las anomalías que presentaba el producto obtenido con respecto al indicado por aquel autor.-

En efecto, mientras Otto señalaba un P.F. de 207°C el producto obtenido presentaba las características de un cianurato pero con un P.F. mucho más bajo, 87°C. También era más bajo el porcentaje de nitrógeno, pues era de sólo 5,84% para un teórico

de 10,52%.-

Se pensó entonces en la posibilidad de que fueran cristales con alguna molécula de otra sustancia como molécula de cristalización; probablemente agua, por el método de preparación.

Se trató de quitar esta agua por calentamiento prolongado, a alta temperatura( aproximadamente 200°C), provocando así también la fusión de la sustancia.

El método dió resultado, pues se obtuvo en las paredes frías del tubo en que se realizó la fusión, un líquido condensado, mientras que la sustancia que quedaba en el fondo del tubo, recristalizada, presentaba el punto de fusión indicado por Otto.-

Analizado el líquido obtenido, resultó no ser agua sino p-cresol.

Esto hizo pensar inmediatamente en la formación de cristales de cianurato de tri-p-cresilo con p-cresol de cristalización.

Para confirmar esta suposición y determinar cuantas moléculas de p-cresol cristalizaban, se determinó el peso molecular por el método de Rast y se determinó un índice de aceto.-

Estos datos, unidos al porcentaje de nitrógeno, nos llevó a la convicción de que el cianurato de tri-p-cresilo cristaliza con 3 moléculas de p-cresol.

Este mismo hecho se repitió a lo largo de todo nuestro trabajo, encontrándose siempre una sustancia de punto de fusión menor al indicado para el cianurato puro y cuyo contenido en nitrógeno fué siempre el correspondiente al del cianurato con

tres moléculas de cristalización del fenol en estudio.-

También se prepararon, en todos los casos, los cianuratos puros, quitando las moléculas de cristalización por diversos caminos. Con algunos fenoles, bastó con cristalizar en diversos solventes, pues algunos presentan la propiedad de quitar dichas moléculas y otros en cambio las conservan.-

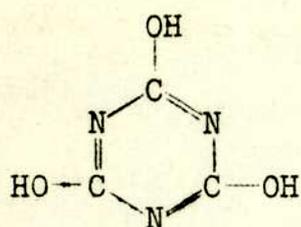
Con otros fenoles, más ávidos de estas moléculas de cristalización, fué necesario recurrir a la fusión y luego cristalización o bien a la destilación de los fenoles de cristalización.

-.---.---.--

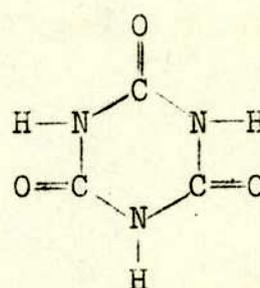
### INTRODUCCION TEORICA

El ácido ciánico y sus derivados (ésteres, cloruro de cianógeno, ésteres isociánicos, etc.) presentan una marcada tendencia a la polimerización, transformándose en combinaciones trimoleculares.-

Así el ácido ciánico da origen al cianúrico, para el cual se dan dos formas, denominadas: "normal" e "iso".-

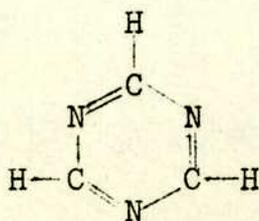


"normal"

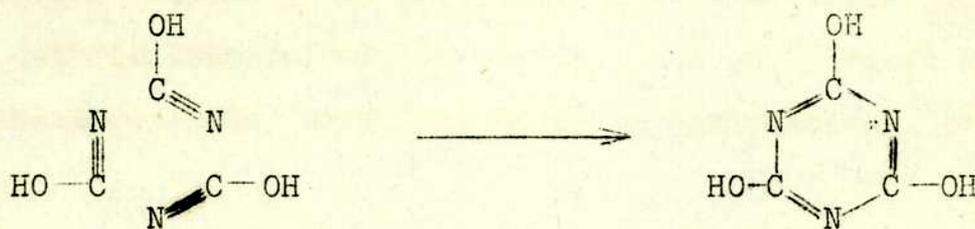


"iso"

Es de notar, por lo tanto, que el ácido cianúrico es un derivado de la combinación heterocíclica denominada "triazina simétrica".-

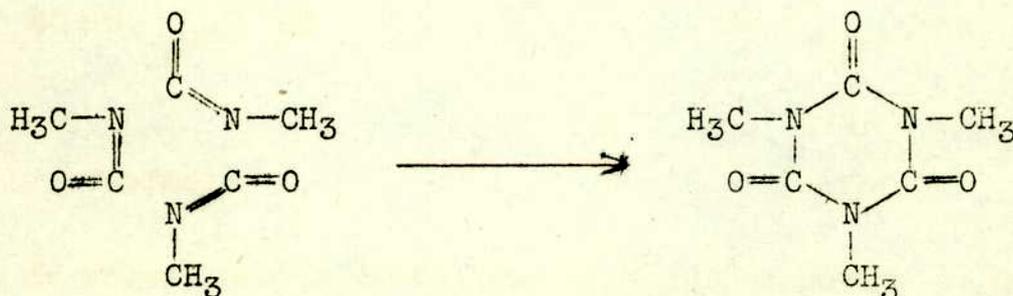


La interpretación de la polimerización del ácido cianúrico a cianúrico es la siguiente:

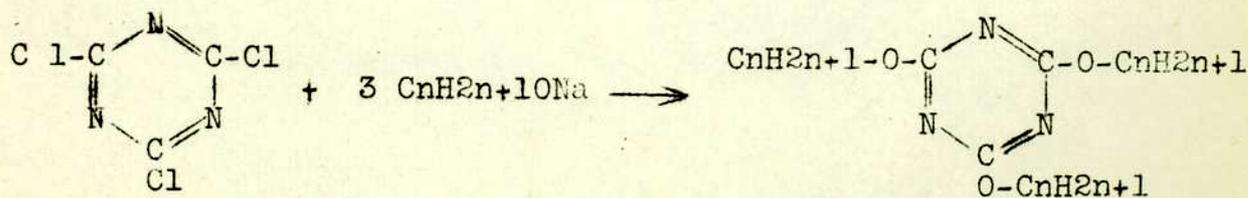


El ácido cianúrico cristaliza muy bien, es difícilmente soluble en agua y tiene reacción ácida.

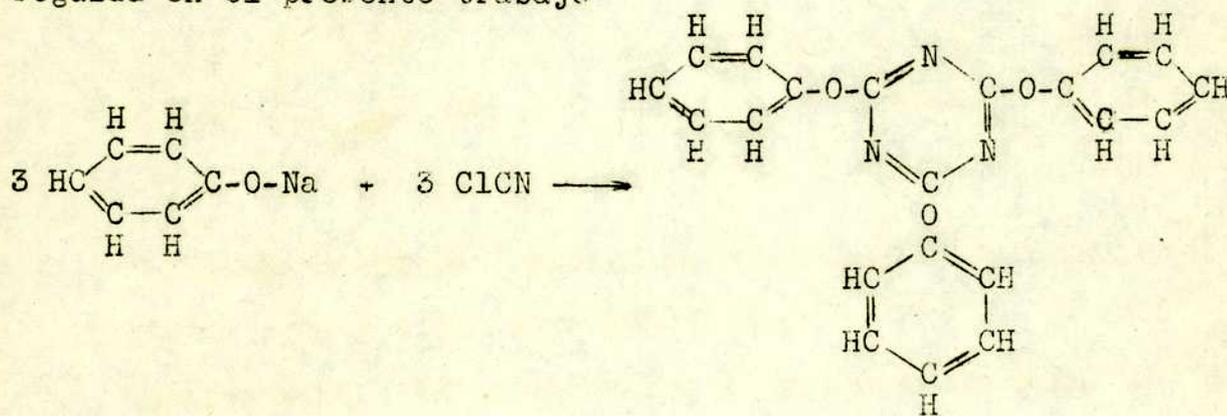
Analogamente, los isocianatos se polimerizan dando los isocianuratos



Los ésteres del ácido cianúrico se pueden obtener a partir del cloruro cianúrico, es decir, del trímero del cloruro de cianógeno y alcoholatos



También esta reacción es posible a partir directamente del cloruro cianógeno y alcoholatos o fenolatos, que es la técnica seguida en el presente trabajo



C L O R U R O D E C I A N O G E N O

1º) DESCRIPCION.- 2º) PROPIEDADES FISICAS.- 3º) PROPIEDADES QUÍMICAS; EL PROBLEMA DE SU ESTRUCTURA.- 4º) METODOS DE PREPARACION.

1º) DESCRIPCION:

El cloruro de cinógeno es en condiciones normales de presión y temperatura, un gas incoloro, de propiedades agresivas muy marcadas, aun en concentraciones muy bajas. Es sofocante, irritante de las mucosas; provoca el lagrimeo y el vómito, paraliza más o menos intensamente el aparato respiratorio y aun inhalado en pequeñas cantidades es suficiente para producir, después de un corto tiempo, prolongados dolores de cabeza.-

Todas estas propiedades han hecho que fuese utilizado como gas de guerra, pero no muy intensamente debido a su escasa persistencia(13).

Su dosis letal es algo más de 50 mm<sup>3</sup>. de cloruro de cianógeno líquido por metro cúbico de aire(14).-

---

2º) PROPIEDADES FISICAS:

Sometido a bajas temperaturas, el cloruro de cianógeno es un sólido cristalizado en grandes y hermosas agujas blanco-transparentes de un punto de fusión no definitivamente establecido, pues los diversos autores que lo han determinado no coinciden en sus datos.-

Las temperaturas indicadas en la bibliografía son las siguientes:

Wurtz(15)	-5 a -6°C
Mauguin y Simon(16)	-9°C
Pierce y Green(17)	-3°C
Cook y Robinson(18)	-6,5°C

Al estado líquido es incoloro, de gran tensión de vapor.

Su punto de ebullición tampoco está definitivamente establecido pues los indicados por diversos autores varían

Wurtz(15)	15,5°C
Salet(19)	15,5°C
Regnault(20)	12,66°C
Cook y Robinson(18)	12,55°C

Estos últimos autores establecieron la siguiente ecuación como correspondiente a la curva de tensión de vapor

$$\text{Log}_{10} p: 7,80447 - \frac{1406,3}{T}$$

La variación de la tensión de vapor en función de la temperatura es la siguiente:

TEMPERATURA °C	TENSION 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

Sérullas(21) estudió su solubilidad en varios solventes, indicando los siguientes datos para un volumen de solvente:

SOLVENTE 1 vol.	CLORURO DE CIANOGENO	
	VOLUMENES	% EN PESO
Agua	25	6,5
Eter	50	13,0
Alcohol	100	26,0

### 3º) PROPIEDADES QUIMICAS.- EL PROBLEMA DE SU ESTRUCTURA.

El cloruro de cianógeno presenta una gran capacidad de reacción, a veces violenta, con diversas sustancias y las deducciones que sobre su estructura se obtienen a través de los derivados formados, son contradictorias.

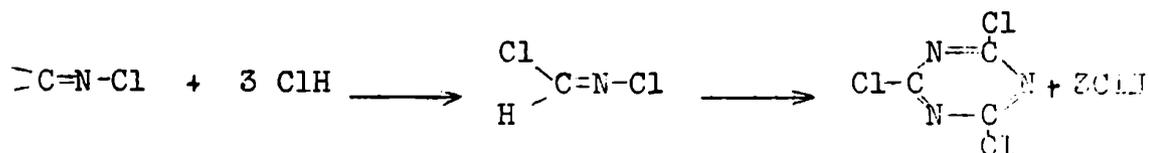
En un principio se aceptó la coexistencia de dos formas isómeras(Moissan): una sería la forma normal o nitrífica ( $N \equiv C-Cl$ ) y otra sería la "iso" o carbilamínica ( $=C=N-Cl$ ).

Grignard y Bellet (22) apoyaron esta teoría, pero más tarde Mauguin y Simon, ya citados, probaron que era errónea, demostrando la existencia de una sola forma.

En apoyo de la teoría de la forma carbilamínica concurren los trabajos de:

#### CHATTAWAY Y WARDMORE(23):

Argumentaron en favor de esta teoría la polimerización del cloruro de cianógeno en presencia de  $ClH$ , para formar cloruro cianúrico, interpretandola en la siguiente forma.



ZAPPI, E. (24):

Demostó que por acción del nitrato de plata se obtiene una precipitación completa de cloruro de plata después de más de dos horas y que la acción de la mezcla ferroso-férrica no conduce a la formación de azul de Prusia, lo que concuerda con la estructura carbilamínica.

Posteriormente (25) a través de un estudio refractométrico confirmó esta conclusión.

Por otra parte tenemos los trabajos que apoyan la teoría de la forma nitrílica, como ser:

FRIEDEL Y CRAFTS (26):

Demostraron que el cloruro de cianógeno en presencia de cloruro de aluminio conduce a la formación de nitrilos, lo que estaría de acuerdo con la estructura nitrílica.

SCHOLL (27):

Con una mezcla de fulminato de mercurio y cloruro de aluminio, que produce cloruro de cianógeno naciente, obtuvo nitrilos con buenos rendimientos.

CLOEZ (1):

Hizo reaccionar el cloruro de cianógeno sobre alcoholato de sodio obteniendo una sustancia que llamó "cianetholina", cuya polimerización a cianurato trietílico fué estudiada por Hoffmann y Olshausen (2).



P A R T E   E X P E R I M E N T A L

TECNICA DE PREPARACION DEL CLORURO DE CIANOGENO

En una solución de 40g. de cianuro de potasio en 200 ml. de agua se vierte otra de 44g. de sulfato de zinc- 7 de agua, en igual cantidad de solvente y se agregan unos 400 g. de hielo machacado o cepillado.

Se sumerge todo en un baño mantenido a 0°C, cuidando que durante toda la operación no se eleve dicha temperatura.

Se hace pasar luego una corriente de cloro hasta que todo el precipitado que se forme se haya disuelto. Un exceso de cloro que pudiera quedar es eliminado agregando unos mililitros de solución de cianuro de potasio al 10% hasta que la coloración amarillenta desaparezca.-

Se calienta luego el recipiente a baño maría, elevando la temperatura lentamente, para que se desprenda el cloruro de cianógeno formado, el que se hace burbujear en una suspensión de óxido de zinc y carbonato de calcio, recogiendo finalmente después de secado en un tubo con cloruro de calcio, en un baloncito de cuello corto enfriado con hielo y sal, de forma que a medida que salga, vaya cristalizando.

El producto obtenido se guarda en el balón en el que se lo recogió, tapándolo con un tapón de goma dura y sujetándolo con alambre.

Es de conveniencia mantenerlo en la heladera.-

TECNICA DE PREPARACION DE CIANURATOS

En un principio se ensayó la preparación de los cianuratos de acuerdo a la técnica indicada ya por Hoffmann, que consiste en disolver el fenolato de sodio en alcohol y luego agregar el cloruro de cianógeno gaseoso; o bien disolviendo el fenol en alcohol y luego agregar sodio metálico en la cantidad requerida, pasando luego cloruro de cianógeno en igual forma. Este último se guardaba en ampollas de vidrio, cerradas a la llama, conteniendo cantidades medidas, generalmente 1,2g. (0,02 mol).-

El producto de la reacción se volcaba sobre agua fría a fin de disolver el cloruro de sodio formado y luego se lavaba con agua alcalinizada para disolver el fenol en exceso.-

Este método presenta, a nuestro juicio, varios inconvenientes, como ser: preparar alcohol absoluto, trabajar con sodio metálico que es incómodo, especialmente para pesar y además el burbujeo del cloruro de cianógeno es muy lento (45 a 60 minutos).

Por todo esto se ha desarrollado una nueva técnica de preparación la que a continuación se indica, que evita los inconvenientes anteriormente citados y la preparación de las ampollas con las cantidades medidas de cloruro de cianógeno.-

-.---.---.--

NUEVA TECNICA DESARROLLADA

Se disuelve la cantidad pesada del fenol en estudio en el volumen de Hidróxido de Sodio Normal necesario para transformarlo en el fenolato correspondiente.-

Colocada la solución del fenolato en un erlenmeyer del tamaño adecuado, se agrega el cloruro de cianógeno.

Como ya se indicó, este se guarda en un baloncito de cuello corto y cuando se lo va a utilizar se lo enfría a más o menos cero grados con hielo y agua y con una jeringa hipodérmica, de émbolo ajustado, previamente enfriada y tomada de forma de no calentarla con las manos, se mide el volumen deseado de líquido e inmediatamente se sumerge la aguja en la solución de fenolato.

La temperatura ambiente hace que el cloruro de cianógeno se evapore y la presión resultante lo impele a través de la aguja, reaccionando a medida que sale.

La operación dura en esta forma, en conjunto, de 5 a 10 minutos y la absorción del ClCN es total, pues no se nota desprendimiento alguno de gases en la superficie del líquido ni se alcanza a percibir su olor.

No obstante, siempre es prudente trabajar bajo campana por cualquier percance que pudiera suceder.-

-----

ACCION DEL CLORURO DE CIANOGENO SOBRE EL FENOLATO DE SODIO.

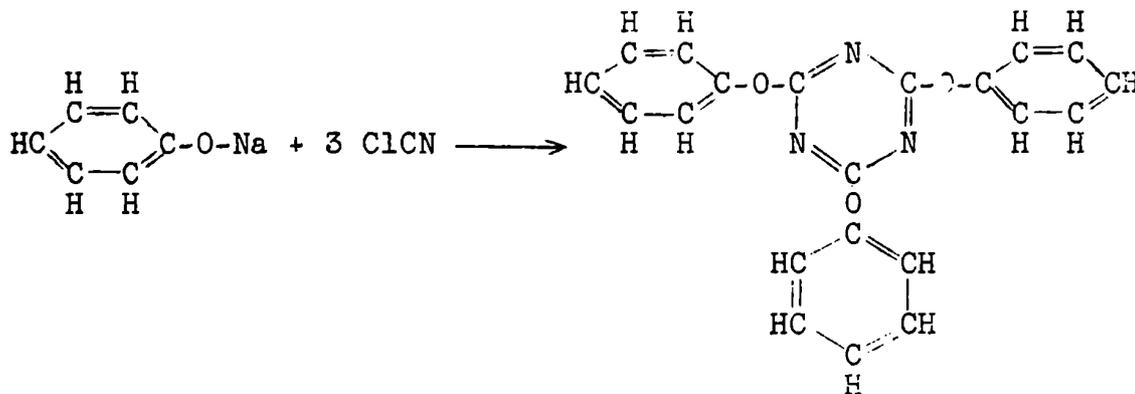
El cianurato de trifenilo fué primeramente preparado por Hoffmann y Olshausen en 1870, disolviendo el fenolato en alcohol y agregando el cloruro de cianógeno. Obtuvieron así un producto precipitado blanco, sal marina, según dicen ellos, la que quitaron con agua y el aceite que les quedó lo destilaron, pasando fenol. El residuo, cristalizado por enfriamiento, fué recristalizado en benceno, obteniéndose agujas de P.F. 224°C, insolubles en agua y éter.

Posteriormente el mismo Hoffmann(1886) preparó este mismo producto a partir del cloruro cianúrico y llegó al mismo resultado.

En la tesis ya citada(12) se obtuvo este cianurato por pasaje de ClCN sobre una solución de fenol en alcohol al que se había agregado una cantidad determinada de sodio metálico.

-----

OBTENCION DEL CIANURATO DE TRI-FENILO. 3-FENOL  
Y DEL CIANURATO DE TRI-FENILO



Técnica seguida en las experiencias indicadas en el cuadro N°1.-

Una vez disuelto el fenol en la cantidad requerida de HONa N se hace pasar el ClCN, obteniéndose una emulsión blanca, que decanta al poco tiempo; se deja reposar unas horas hasta solidificación del líquido precipitado y se filtra. Se lava luego con agua destilada hasta reacción neutra de las aguas de lavaje. Se seca en desecador al vacío.

Si no se desea dejar reposar varias horas, se puede extraer la emulsión con éter, varias veces, y luego lavar este con agua destilada hasta reacción neutra, secarlo con cloruro de calcio y dejarlo evaporar, Así se obtiene un líquido que cristaliza rápidamente.

PURIFICACION

La purificación del producto obtenido por cualquiera de las dos técnicas indicadas se logra por cristalización.

Es de hacer notar que el producto resultante de la cristalización depende de la naturaleza del solvente.

1º) PURIFICACION POR CRISTALIZACION EN LIGROINA:

Se obtienen cristales blancos de P.F. 51°C que se mantiene a través de varias cristalizaciones. El análisis dió N: 6,60% correspondiendo al cianurato de tri-fenilo. 3-fenol un teórico de 6,57%.-

2º) PURIFICACION POR CRISTALIZACION EN ACETICO GLACIAL:

Se obtienen cristales blancos de P.F. 231°C que se mantiene por sucesivas recrystalizaciones. La determinación de N dió

11,88%, correspondiendo al cianurato de tri-fenilo un teórico de 11,76%.

Este punto de fusión es superior al indicado en la bibliografía que es de 224°C.

C U A D R O N ° 1

Nº.	ClCN g.	FENOL g.	HONa N ml.	PESO g.	%	P.F. °C	RECRISTALIZAC.	OBSERVAC.
1	1,2	1,8	20	2,1	----	35-6	Acético:231°C Ligroina:212°C	Cantidades Estequimet.
2	1,2	3,6	40	2,3	55,4	42-4	Acético:231°C Ligroina:51°C	Fenol doble esteq.
3	1,2	5,4	60	2,5	59.	46-8		Fenol triple esteq.

CONCLUSIONES:

- 1º) Utilizando exceso de fenol (Experiencias 2 y 3) se obtienen cristales de cianurato de tri-fenilo. 3-fenol que por recristalización en ligroina conserva el fenol de cristalización. (P.F.51°C) no así si se cristaliza en acético (P.F.231°C). Con el tiempo se observa desprendimiento de fenol, quedando el cianurato puro.
- 2º) Utilizando cantidades estequiométricas (Exp. 1) se obtiene una masa amorfa, pegajosa, que por cristalización en ligroina da un P.F. de 212°C y por recristalizaciones llega a 230-1°C,

es decir que no contiene fenol de cristalización, pues de tenerlo la ligroina lo conservaría. Esto es debido probablemente a la falta de fenol. Por cristalización en acético da directamente el P.F. del cianurato puro.-

---

ACCION DEL CLORURO DE CIANOGENO SOBRE EL ORTO-, META- y PARA-CRESOLATO DE SODIO

Los cianuratos de orto-, meta- y p-cresol fueron preparados por Otto, ya citado, quien los obtuvo de la siguiente forma.

CIANURATO DE TRI-O-CRESILO

"Se obtiene este éster cuando se agrega a un exceso de o-cresol fundido, sodio en pequeñas porciones y luego se le agrega la cantidad calculada de cloruro cianúrico, con lo cual se obtiene una reacción muy viva. El producto obtenido de color marrón se calienta con lejía de sodio diluida y se lava con agua para eliminar el exceso de cresol y el cloruro de sodio."

"El cuerpo quebradizo de color gris es insoluble en HONa y agua fría, muy poco soluble en agua caliente y fácilmente soluble en eter y ácido acético, difícilmente soluble en alcohol. Cristaliza en agujas amarillentas de P.F. 152°C."

---

CIANURATO DE TRI-M-CRESILO

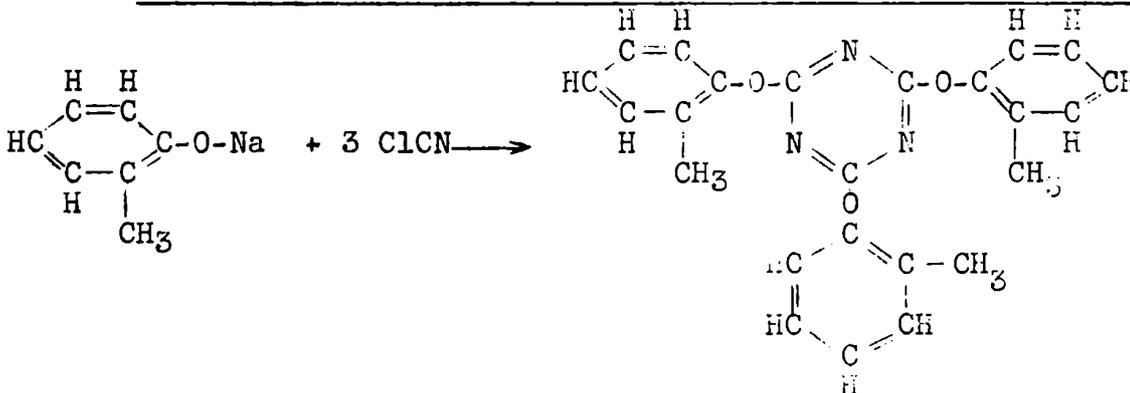
"Este cianurato se obtiene de igual forma que el anterior y es muy semejante a él. Es fácilmente soluble en acético, del cual se obtienen por recristalizaciones, agujas microscópicas,

casi blancas, de P.F. 225°C. No es soluble en agua fría, lejía de soda, poco soluble en agua caliente y difícilmente soluble en éter y alcohol."

### CIANURATO DE TRI-P-CRESILO

"Se obtiene en forma análoga a los anteriores. Es insoluble en agua y difícilmente soluble en alcohol y éter. Por recristalización en una mezcla de alcohol y acético, se obtienen agujas brillantes de P.F. 207°C."

### OBTENCION DEL CIANURATO DE TRI-O-CRESILO. 3 O-CRESOL



### Técnica seguida en las experiencias indicadas en el cuadro N°2.-

Se disuelve el o-cresol en la solución de HONa N y se agrega el ClCN. Se deja reposar media hora, agitando de cuando en cuando. Se obtiene una emulsión de pequeñas gotas aceitosas amarillentas. Esta emulsión se extrae varias veces con éter hasta que no se coloree más (3 o 4 extracciones). Se lava el éter con HONa 5% para extraer los restos de cresol que pudieran quedar y luego

con agua destilada hasta que las aguas de lavaje no den reacción alcalina al tornasol.

Se seca luego con cloruro de calcio y se evapora el éter. Queda un aceite amarillento, que por enfriamiento con hielo cristaliza en agujas radiadas blanco amarillentas de P.F. 29°C.

La determinación de N dió como resultado 5,74% siendo el teórico para el cianurato de tri-o-cresilo. 3 o-cresol de 5,81%.

-.-.-.-.-

#### OBTENCION DEL CIANURATO DE TRI-O-CRESILO

Para la obtención de este cianurato se procedió a destilar el producto anterior hasta 200°C, con lo que se separa el o-cresol, (P.E. 192°C), que ando en el balón una masa viscosa, oscura, que disuelta en acético a ebullición, precipita por enfriamiento, cristales blancos de P.F. 154-6°C que por recristalizaciones en el mismo solvente o en alcohol sube hasta 158°C, donde permanece constante.

También se llega a este resultado por cristalización del producto de P.F. 29°C en alcohol o acético.

La determinación de N dió 10,60% para un teórico correspondiente al cianurato de tri-o-cresilo de 10,5%.

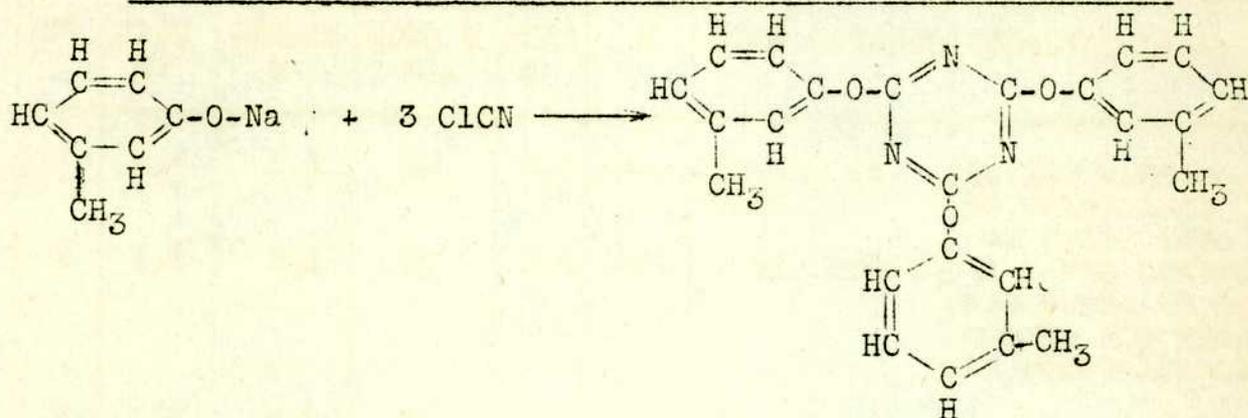
C U A D R O N º 2

Nº	ClCN g.	CRE SOL g.	HONa N ml.	PESO g.	%	PROPORCIONES	OBSERVACIONES
1	2,4	2,1	20	2,0	----	Exceso de ClCN	Aceite espeso. No cristaliza por frio. Como en casos anteriores sería el cianurato sin cresol de cristalización
2	1,2	2,1	20	2,3	----	Cant. esteq.	
3	1,2	4,2	40	2,8	59,5	Cresol doble esteq.	Aceite amarillo Cristaliza por frio. Funde 29°C Destilado el cresol funde 158°C.
4	1,2	6,3	60	3,3	70,0	Cresol triple esteq.	

CONCLUSIONES:

- 1º) Efectuando la reacción con exceso de ClCN o con cantidades estequiométricas (Exps. 1 y 2) se obtienen líquidos aceitosos que no cristalizan por enfriamiento.
- 2º) Tomando un exceso de cresol (Exp. 3 y 4) se obtiene un cianurato con tres moléculas de cresol fijadas. Después de varios meses se observa descomposición por pérdida del cresol de cristalización.
-

OBTENCION DEL CIANURATO DE TRI-M-CRESILO. 3 M-CRESOL



Técnica seguida en las experiencias indicadas en el cuadro N° 3

Se disuelve el m-cresol en el HONa N y se agrega el ClCN.

Se forma una emulsión de un aceite amarillento que se extrae varias veces con éter. Se lava este con HONa 5% y luego varias veces con agua hasta reacción neutra de las aguas de lavaje. Se seca con cloruro de calcio y se evapora el éter.

Queda un aceite amarillento que cristaliza después de varios días en desecador al vacío. Su punto de fusión es indefinido, probablemente debido a que no se trata de una especie pura, pero no ha sido posible purificarla pues al cristalizarla precipita el cianurato de tri-m-cresilo sin cresol de cristalización.

La determinación de N dió 5,79% correspondiendo al cianurato de tri-m-cresilo. 3 m-cresol un teórico de 5,81%.-

OBTECION DEL CIANURATO DE TRI-M-CRESILO

Por destilación del producto anterior hasta 210°C se logra la separación del m-cresol (P.E. 202°C) quedando en el balón una masa viscosa, oscura, que disuelta en acético hirviendo deja precipitar por enfriamiento unos cristales blancos de P.F. cercano a los 200°C, el que por sucesivas recristalizaciones se eleva hasta 225°C.

La determinación de N dió 10,48% siendo el teórico para el cianurato de tri-m-cresilo de 10,52%.-

CUADRO N° 3

N°	ClCN g.	CRESOL g.	HONa N ml.	PESO g.	%	OBSERVACIONES
1	1,2	2,1	20	2,1	----	Cant. esteq. Aceite oscuro No cristaliza por frío.
2	1,2	4,2	40	2,9	61,7	Cresol doble esteq. Aceite claro. Cristaliza por frío.
3	1,2	6,3	60	3,1	65,9	Cresol triple esteq. Igual anterior.

CONCLUSIONES:

- 1º) Como en casos anteriores con cantidades estequiométricas no se obtienen cianuratos con cresol de cristalización.
- 2º) Con doble o triple de cresol se obtienen cianuratos cristalizados con 3 moléculas de cresol. También en estos cianuratos se observa descomposición con el tiempo.-



200°, las que por recristalizaciones funden a 214-5°C. Este punto de fusión es un poco más elevado que el indicado por Otto (207°C).-

La determinación de N dió como promedio 10,50% siendo el dato teórico para el cianurato de tri-p-cresilo de 10,52%.-

-----

CUADRO N° 4

N°	ClCN g.	CRE SOL g.	HONa N ml.	PESO g.	%	P.F. °C	P.F. RECRISTAL.	OBSERVAC.
1	2,4	2,1	20	1,0	----	140	214-5	ClCN doble estequiom.
2	1,2	2,1	20	1,9	----	140	214-5	Cant. esteq.
3	1,2	4,2	40	2,7	58,8	87	87	Cresol doble esteq.
4	1,2	6,3	60	3,2	67,5	87	87	Cresol triple esteq.

CONCLUSIONES:

- 1º) Si se efectúa la reacción con un exceso de cloruro de cianógeno o con cantidades estequiométricas (Exps. 1 y 2) se obtiene como en casos anteriores cianuratos sin cresol de cristalización, pues recristalizado en ligroína, que no quita dicho cresol, funde a 213-4°C.
- 2º) Si se toma el doble o el triple de lo calculado de p-cresol (Exps. 3 y 4), se obtiene el cianurato de tri-p-cresilo. 3-p-cresol, que recristalizado en ligroína funde 87°C, no así si se recristaliza en acético, etc. Como de costumbre el exceso de cresol aumenta el rendimiento. También pierde con el tiempo su cresol de cristalización.

ACCION DEL CLORURO DE CIANOGENO SOBRE EL  $\alpha$ Y $\beta$  NAFTOLATO DE SODIO

Introducción:

CIANURATO DE TRI- $\alpha$ -NAFTILO

Este cianurato fué preparado por Otto, al igual que los anteriores derivados del cresol, a partir del cloruro cianúrico.

Su memoria dice:

"Se obtiene por acción del cloruro cianúrico sobre el  $\alpha$ -naftolato de sodio en naftol. Es un polvo amarillo verdoso, poco soluble en agua caliente, éter y alcohol, más soluble en acético glacial, benzol, nitrobenzol y cloroformo. De todos estos solventes se lo obtiene en flóculos. Calentandolo sobre platino arde con llama fuliginosa. El punto de fusión no es constante, varía de 160 a 225°C (Se descompone). El contenido de N hallado es de 7,22% para un teórico de 8,28%"

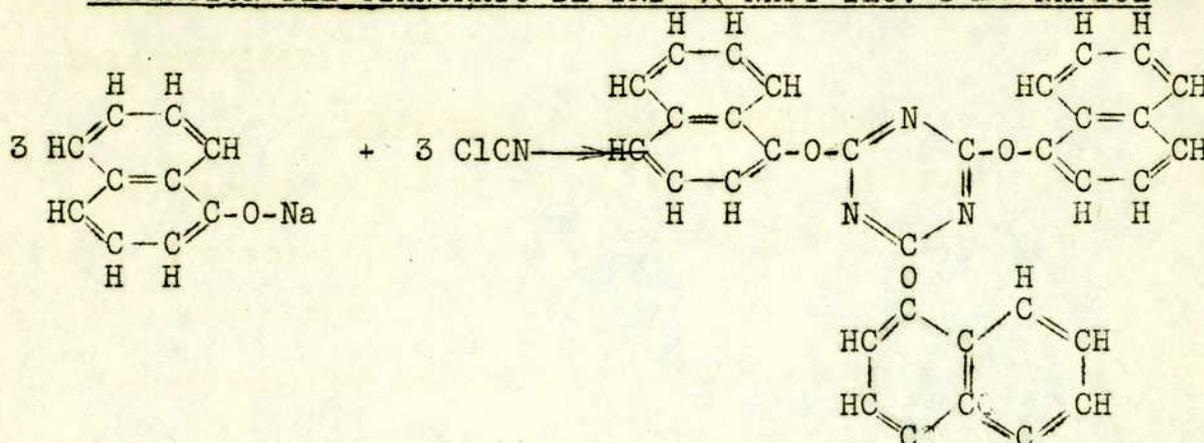
-----

CIANURATO DE TRI- $\beta$ -NAFTILO

Este cianurato es, según Otto: "Un polvo gris, insoluble en agua y lejía de sodio, de P.F. 220°C. Poco soluble en alcohol y en éter, más soluble en benzol y cloroformo. La cristalización no da resultado."

---

OBTENCION DEL CIANURATO DE TRI- $\alpha$ -NAFTILO. 3  $\alpha$ -NAFTOL



Técnica seguida en las experiencias indicadas en el cuadro N<sup>o</sup> 5.

Una vez disuelto el  $\alpha$ -naftol en la cantidad requerida de HONa se agrega el ClCN. Se forma una emulsión levemente parda. Se deja reposar varias horas y se solidifica. Se filtra y se lava hasta reacción neutra de las aguas de lavaje.

La purificación no se logró por cristalización a pesar de haberse ensayado varios solventes, pues una vez disuelto en caliente no precipitaba por enfriamiento. Se salvó este inconveniente disolviendo la sustancia en alcohol y precipitándola luego por agregado de agua y dejando reposar por varias horas.

Se obtiene así un producto blanco de P.F. 104°C cuyo contenido en N es de 4,35% correspondiendo al cianurato de tri- $\alpha$ -naftilo. 3  $\alpha$ -naftol un teórico de 4,46%.

OBTENCION DEL CIANURATO DE TRI- $\alpha$ -NAFTILO

Por cristalización del producto anterior en acético glacial o en nitrobenzeno se obtiene una sustancia de P.F. superior a los 320°C y que por recristalización se estaciona en 328°C.

La determinación de N dió 8,27% siendo el contenido teórico del cianurato de tri- $\alpha$ -naftilo de 8,28%.-

-.-.-.-.-

CUADRO Nº 5

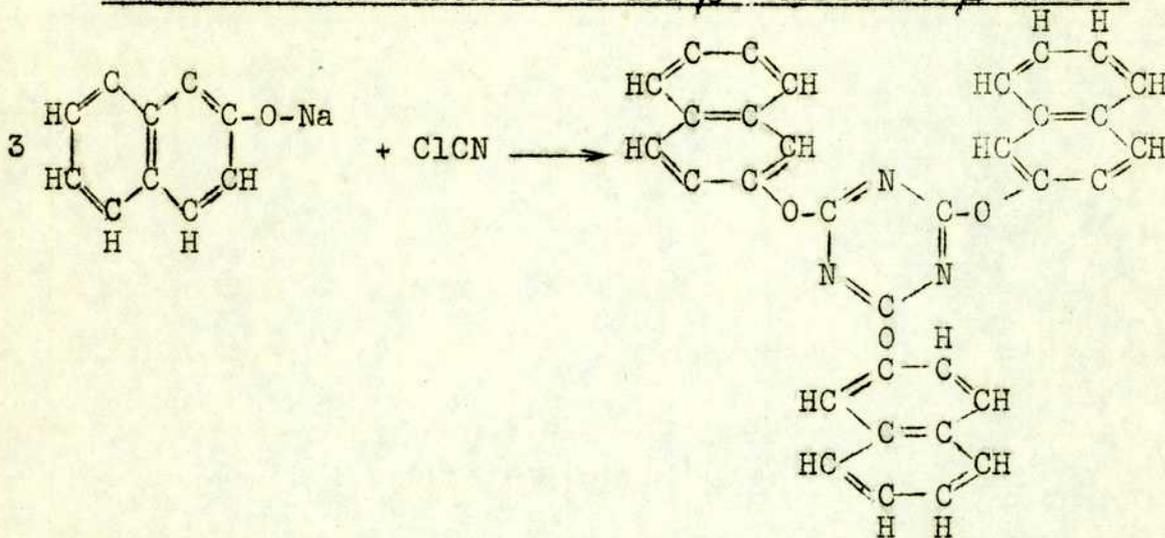
Nº	ClCN g.	$\alpha$ -NAFTOL g.	HONAN ml.	PESO g.	%	P.F. °C	OBSERVACIONES
1	1,2	1,4	10	1,1	----	200	ClCN doble esteq.
2	1,2	2,8	20	3,2	----	200	Cant. esteq.
3	1,2	5,6	40	3,3	63,9	102	$\alpha$ -Naftol doble teórico
4	1,2	8,4	60	4,2	68,8	100	$\alpha$ -Naftol triple teórico.

CONCLUSIONES:

- 1º) Tomando exceso de ClCN o cantidades estequiométricas se obtiene como en casos anteriores, cianuratos sin naftol de cristalización como lo indica su P.F. superior a los 200°C.
- 2º) Tomando exceso de naftol se obtiene el cianurato de tri- $\alpha$ -naftilo. 3 $\alpha$ -naftol de P.F. 104°C. El rendimiento aumenta con el exceso de naftol. También este producto se descompone con el tiempo.

3<sup>o</sup>) Se obtuvo el cianurato de tri- $\alpha$ -naftilo puro, indicando su punto de fusión de 328°C, pues el producto preparado por Otto, según él dice, es un polvo amarillo verdoso, de punto de fusión variable entre 160 y 225°C y cuyo contenido en N es de 7,22% siendo este dato muy inferior al teórico de 8,28%.-

OBTENCION DEL CIANURATO DE TRI- $\beta$ -NAFTILO. 3  $\beta$ -NAFTOL



Técnica seguida en las experiencias indicadas en el cuadro N<sup>o</sup>6.

Disuelt o el  $\beta$ -naftol en el HONa se agrega el ClCN en la forma acostumbrada. Se forma un precipitado blanco. Se filtra, se lava hasta reacción neutra de las aguas de lavaje y se seca a baño maría.

Se obtiene un producto bastante puro de P.F. 148-50°C.

La purificación se llevó a cabo por cristalización en varios solventes: benceno, ligroina, tetracloruro de carbono, alcohol, acetona, obteniéndose de todos ellos cristales brillantes de puntos de fusión oscilantes entre 153 y 155°C, que por recristalización ascienden a 156°C.-

La determinación de N dió 4,47% correspondiendo al cianurato de tri- $\beta$ -naftilo.  $\beta$ -naftol un teórico de 4,46%.-

-----

#### OBTENCION DEL CIANURATO DE TRI- $\beta$ -NAFTILO

Para obtener el cianurato de tri- $\beta$ -naftilo, se intentó quitar el naftol de cristalización del producto anterior, con solventes que en casos anteriores habían dado resultado para esa operación, pero sin obtener éxito.

Se salvó este inconveniente llevando el cianurato de tri- $\beta$ -naftilo.  $\beta$ -naftol hasta una temperatura de 160°C durante unos minutos, provocando su fusión, con lo cual se separan los naftoles, pues por cristalización de la masa resultante, se obtuvo en:

benceno: flóculos blancos de P.F. 280°C.-

nitrobenceno: pequeños cristales blancos, sedosos, de P.F. 281°C. El análisis dió 8,28% de nitrógeno, correspondiendo este resultado al porcentaje teórico del cianurato de tri- $\beta$ -naftilo.-

CUADRO N<sup>o</sup> 6.-

N <sup>o</sup>	ClCN g.	$\beta$ -NAFTOL g.	HONa N ml.	PESO g.	%	P.F. °C	RECRIST. °C	OBSEFVAC.
1	1,2	1,4	10	1,3	----	246	281	Exceso ClCN
2	1,2	2,8	20	3,5	57,3	150	156	Cant. esteq.
3	1,2	5,6	40	3,9	63,9	149	156	$\beta$ -naftol do. ble esteq.
4	1,2	8,4	60	4,4	72,1	150	156	$\beta$ -naftol tri- ple esteq.

CONCLUSIONES:

- 1<sup>o</sup>) Un exceso de ClCN da lugar a la formación de cianuratos de  $\beta$ -naftol de cristalización, como lo indica su P.F. de 246<sup>o</sup>) (Experiencia N<sup>o</sup> 1)
- 2<sup>o</sup>) Efectuando la reacción con cantidades estequiométricas o con exceso de naftol se obtiene el cianurato de tri- $\beta$ -naftilo.  $\beta$ -naftol de P.F. 156<sup>o</sup>C. El rendimiento aumenta con el exceso de naftol. (Experiencias N<sup>o</sup> 2, 3 y 4).-
- 3<sup>o</sup>) Se obtuvo el cianurato de tri- $\beta$ -naftilo puro, indicándose su P.F. de 281<sup>o</sup>C. El producto preparado por Otto tiene P.F. de 220<sup>o</sup>C y N 3,11%. Estos datos son inferiores a los hallados en nuestro trabajo, comprobándose la impureza del producto preparado por aquel autor, quien así lo indicó en su memoria.
- 4<sup>o</sup>) Se observa en este compuesto una mayor evidez por el naftol de cristalización, como lo prueban los siguientes hechos: a) se forma el producto aun trabajando con cantidades estequimétricas, lo que no sucedió con todos los cianuratos anterior-

res; b) para poder quitar estas moléculas de naftol es necesario fundir la sustancia y provocar así su separación; c) no se descompone en el transcurso del tiempo (1 año), como sucede con los otros cianuratos.-

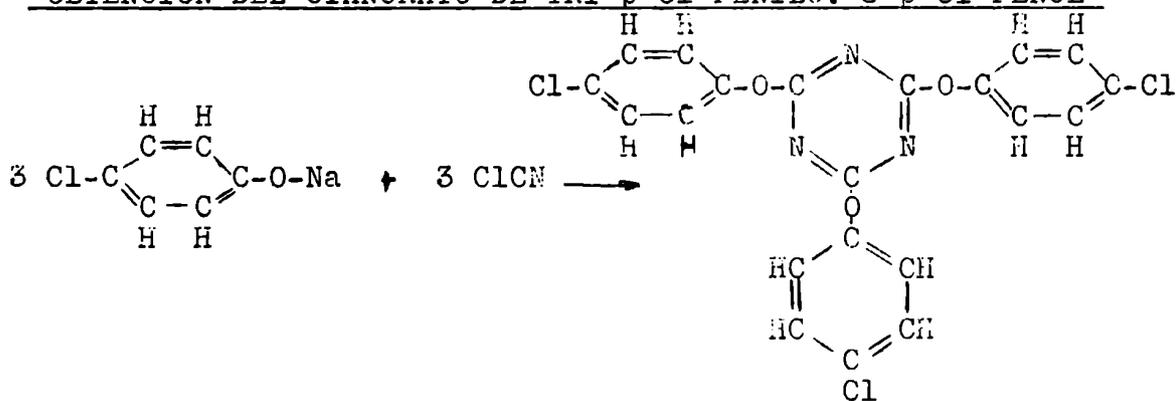
ACCION DEL CLORURO DE CIANOGENO SOBRE EL p-Cl-FENOLATO DE SODIO

Introducción.

Esta reacción no había sido realizada hasta el presente trabajo, constituyendo pues, los dos cianuratos que a continuación se detallan, dos especies químicas nuevas.

-----

OBTENCION DEL CIANURATO DE TRI-p-Cl-FENILO. 3 p-Cl-FENOL



Técnica seguida en las experiencias indicadas en el cuadro N<sup>o</sup> 7

Una vez disuelto el p-Cl-Fenol en la cantidad necesaria de HONa N se agrega el ClCN obteniéndose un precipitado blanco. Se filtra, se lava hasta reacción neutra al tornasol y se seca a baño maría. Su P.F. es de 113°C. La purificación se logra por

crystalización en varios solventes, obteniéndose de todos ellos cristales transparentes de P.F. 119°C. La determinación de N dió 4,98% correspondiendo al cianurato de tri-p-Cl-fenilo. 3 p-Cl-fenol un teórico de 4,96%.-

-----

OBTENCION DEL CIANURATO DE TRI-p-Cl-FENILO

No ha sido posible quitar el clorofenol al producto anterior por cristalización, Fué necesario fundir la sustancia y cristalizar en nitrobenceno, alcohol o acético, lográndose así la obtención del cianurato enunciado. El P.F. es de 212°C. Su contenido en N dió 9,15% para un teórico de 9,12%.

CUADRO Nº 7

Nº	ClCN g.	HONa N ml.	p-Cl-FENOL g.	PESO g.	%	P.F. °C	Recrist. °C	OBSERV.
1	2,4	20	2,5	1,5	27,3	100	119	Exceso ClCN
2	1,2	20	2,5	2,2	34,0	113	119	Cant. esteq.
3	1,2	40	5,0	3,8	69,0	113	119	Doble Cl-fenol
4	1,2	60	7,5	4,0	72,7	113	119	Triple Cl-fenol

CONCLUSIONES:

1º) Como en el caso del  $\beta$ -naftol demuestra una gran avidez por el Cl-fenol de cristalización como lo demuestra el que se forme el cianurato de tri-p-Cl-fenilo. 3 p-Cl-fenol aun trabajando con exceso de cloruro de cianógeno.-

-----

CONCLUSIONES:

- 1º) Se establece una nueva técnica operatoria para la obtención de cianuratos normales por acción del cloruro de cianógeno sobre fenolatos de sodio en solución acuosa.
- 2º) Se indica una nueva manera práctica de manipular el ClCN.
- 3º) Se han obtenido y purificado los siguientes cianurato, indicados en la bibliografía, a partir del ClCN, encontrándose los iguales a los sintetizados a partir del cloruro cianúrico.

Cianurato de tri-fenilo

Cianurato de tri-o-cresilo

Cianurato de tri-m-cresilo

Cianurato de tri-p-cresilo

Cianurato de tri- $\alpha$ -naftilo

Cianurato de tri- $\beta$ -naftilo

- 4 4º) Se ha preparado el cianurato de tri-p-Cl-fenilo de P.F. 212°C que constituye una sustancia no registrada en la bibliografía.
- 5º) Se ha demostrado la cristalización de los cianuratos aromáticos con fenoles de cristalización, preparándose las siguientes sustancias, que constituyen especies químicas nuevas.-

Cianurato de tri-fenilo. 3 fenol	P.F. 51°C
Cianurato de tri-o-cresilo. 3 o-cresol	P.F. 29°C
Cianurato de tri-m-cresilo. 3 m-cresol	P.F. indefinido
Cianurato de tri-p-cresilo. 3 p-cresol	P.F. 37°C
Cianurato de tri- $\alpha$ -naftilo. 3 $\alpha$ -naftol	P.F. 104°C
Cianurato de tri- $\beta$ -naftilo. 3 $\beta$ -naftol	P.F. 156°C
Cianurato de tri-p-Cl-fenilo. 3 p-Cl-fenol	P.F. 119°C

B I B L I O G R A F I A :

- 1) CLOEZ.- Ann. 105, 23(1857)
- 2) HOFFMANN Y OLSHAUSSEN.- Ber. 260(1870)
- 3) HOFFMANN.- Ber. 19, 2066(1886)
- 4) PON MARET.- Bull. Soc. Chim. 41, 315(1884)
- 5) TIKHOMOLO.- C.A. 24, 1629
- 6) OTTO.- Ber. 20, 2236
- 7) DOBBIE Y WALKER.- J. Chem. Soc. 73, 849(1901)
- 8) LAMOULT.- Comp. Rendus Ac. Soc. 125, 869(1897)
- 9) RAMMELSBERG.- J. 273(1875)
- 10) FOCK.- Ber. 19, 2076(1886)
- 11) KLAESON.- Journal fur Pr. Ch. 116, 33(1886)
- 12) CAGNONI.- Tesis F.C.E.F. y N. (1947)
- 13) PRENTISS.- "CHEMICAL WARFARE"
- 14) KARRER.- Química Orgánica (Tablas)
- 15) WURTZ.- Ann. 73, 284(1849)
- 16) MAUGUIN Y SIMON.- C.R. 160, 474(1913)
- 17) PIERCE Y GREEN.- J. Chem. Soc. Ind. 39, 33(1920)
- 18) COOE Y ROBINSON.- J. Chem. Soc. 114, 1001(1933)
- 19) SALET.- Ann. 136, 144(1865)
- 20) REGNAULT.- Mem. Ac. Roy. Sc. Franc. 26, 359(1862)
- 21) SERULLAS.- Ann. Chim. Phys. (3) 35, 342(1838)
- 22) GRIGNARD Y BELLET.- C.R. 158, 457(1914)
- 23) CHATTAWAY Y WARDMORE.- J.Chem.Soc. 31, 192(1902)

- 24) ZAPPI.- An. Asoc. Quim. Arg. 18, 5(1930); Bull. Soc. Chim. (4)  
47, 453(1930)
- 25) ZAPPI.- An. Asoc. Quim. Arg. 18, 12(1930)
- 26) FRIEDEL Y CRAFTS.- Ann. Chim. Phys. 1, 528(1834)
- 27) SCHOLL.- Ber. 34, 3429(1899)
- 28) BERTHOLLET.- Ann. 64, 367(1847)
- 29) WURTZ.- Ann. 79, 234(1849)
- 30) HELD.- Bull. Soc. Chim. (3) 17, 230(1897)

*4 copies*

.....

*[Handwritten signature]*