

## Tesis de Posgrado

# Hidratación del óxido de mesitilo a diacetonalcohol

Gúrpide, Erlío

1955

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:**

Gúrpide, Erlío. (1955). Hidratación del óxido de mesitilo a diacetonalcohol. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0834\\_Gurpide.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0834_Gurpide.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Gúrpide, Erlío. "Hidratación del óxido de mesitilo a diacetonalcohol". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0834\\_Gurpide.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0834_Gurpide.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

**Resumen**

**de la tesis para optar al Ddo. en Química**

**HIDRATACION DEL OXIDO DE MESITOLO A DIACETONALCOHOL**

**Julio de 1955**

**Erlío Góspide**

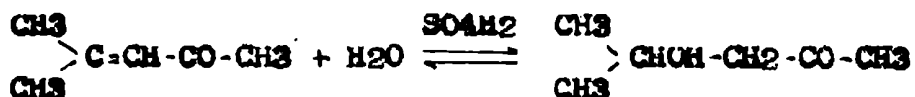
*Res de Tesis: 834*

# RESUMEN

## HIDRATAACION DEL OXIDO DE MESITILO A DIACETONALCOHOL

### Resumen

El objeto de este estudio fué determinar las condiciones de acidez, concentración y temperatura más apropiadas para realizar la hidratación del óxido de mesitilo a diacetonalcohol.



### Problema analítico.

Se estudió un método de dosaje para el óxido de mesitilo, la interferencia del diacetonalcohol en el mismo y el modo de identificar el diacetonalcohol formado en el curso de las experiencias de hidratación.

Para la determinación del óxido de mesitilo se adoptó el método basado en la absorción, por la unión etilénica, del bromo liberado por un sistema bromuro-bromato en medio ácido. El bromo en exceso oxida ioduro a iodo y éste es titulado con solución de tiosulfato. Se estudió el método observando la influencia del tiempo durante el cual se dejaba reaccionar el bromo con el óxido de mesitilo, del exceso de la solución bromato-bromuro y de la acidez. Fijadas estas variables se realizaron numerosas determinaciones encontrándose aplicable el método con un coeficiente de variación igual a 1,04%. El diacetonalcohol, por su grupo acetilo, puede fijar halógeno. Por lo tanto, se estudiaron las condiciones para reducir a un mínimo esta absorción, modificando la acidez y dando tiempo para alcanzar el equilibrio. Se encontró que el halógeno absorbido equivalía a

0,2 % del diacetonalcohol presente.

Método adoptado para el desaje del óxido de mesitilo en presencia de diacetonalcohol resultó el siguiente: se toma una muestra que contenga aproximadamente 100 mg de óxido de mesitilo, se agrega solución bromato-bromuro 0,1 N de tal modo que haya un exceso de la misma del 10 % respecto a lo que se espera consumir. Debe desarrollarse color amarillo neta. Se introduce rápidamente el ácido nítrico 6 N necesario para que, al llevar a volumen final con agua destilada, resulte una normalidad de 0,4. Se deja reaccionar durante 20 minutos y se agregan 5 ml. de solución de ioduro de potasio al 20 %, empleándose engrudo de almidón cerca del punto final. En muestras de óxido de mesitilo y diacetonalcohol dosadas con este método se obtuvieron los resultados previstos.

Se encontró un modo de precipitar fraccionadamente las 2,4 dinitrofenilhidrazonas de ambas cetonas. El óxido de mesitilo reacciona con la 2,4 dinitrofenilhidrazina en frío mientras que el diacetonalcohol sólo lo hace en caliente o muy lentamente a la temperatura ambiente.

#### Experiencias de hidratación.


En distintas experiencias se fué observando la desaparición del óxido de mesitilo en función del tiempo por desajes sucesivos y la formación de diacetonalcohol por su 2,4 dinitrofenilhidrazona.

Se estudió la influencia de la acidez, la temperatura y la concentración del óxido de mesitilo sobre la velocidad y la extensión de la hidratación.

Se partió de soluciones casi saturadas a temperatura ambiente (3 % en

volumen), se obtuvieron los mejores resultados con solución sulfúrica 7 N a 50°C. En estas condiciones se produce un 90 % de hidratación en 1 hora, aproximadamente.

Experiencias realizadas a partir de sistemas bifásicos (óxido de mesitilo sin disolver) mostraron que una mayor concentración de óxido de mesitilo disminuía notablemente la velocidad y la extensión de la hidratación.



HIDRATACION DEL OXIDO DE MISTELO A DI. CETONALCOHOL.

(Tesis para optar al Ddo. en química)

Julio de 1955

Erlío Gúrpide

Mi agradecimiento al Dr. Rafael Labriola y al Dr. Ventura Morera por la dirección y crítica de este trabajo y por la amable atención y ayuda que me han dispensado en todo momento, y a mi esposa por su colaboración en la resolución de los problemas que se han presentado.

También deseo expresar mi reconocimiento a la Dirección de los Laboratorios Caillon y Hamonet S.A. por las instalaciones y facilidades que me han ofrecido para realizar esta investigación.

## Indice

### I.- Parte General

Introducción

Propiedades y reactividad del óxido de mesitilo

Examen teórico del problema de hidratación

### II.- Parte Experimental

Problema analítico

Condiciones experimentales para la hidratación

a) Influencia de la acidez

b) Influencia de la temperatura

c) Influencia de la concentración

Conclusiones

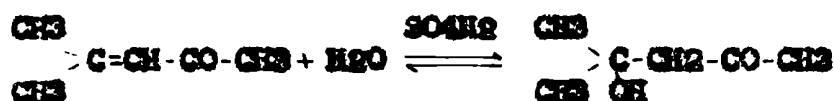
Bibliografía



**L- PARTE GENERAL**

## Introducción

El objeto de este estudio fué encontrar las condiciones de acidez, temperatura y concentración más apropiadas para realizar la hidratación del óxido de mesítico a diacetonalcohol, conforme a la siguiente reacción:



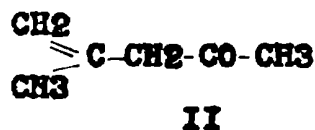
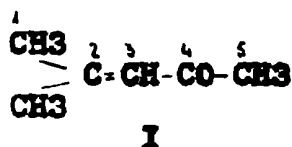
El diacetonalcohol encuentra su principal aplicación en nuestro país como líquido para frías, usándose también como solvente para nitrocelulosa, acetato de celulosa, etc., como antidetonante para naftas, para la fabricación de resinas por condensación con furfural, etc.

El óxido de mesítico, también importante solvente, es subproducto de la fabricación del benceno por el método del isocumeno y, localmente, de la síntesis de diacetonalcohol por condensación de la acetona. Es pues de algún interés industrial la transformación objeto de nuestro estudio.

### Estructura.

El éxide de mesitilo es el 2-metil penten-2 en 4.

Existen dos isómeros:



La forma I predomina en la proporción de 20 a 1 como se demuestra por ozonización (1) habiéndose aislado los dos isómeros (2,3,4). También se observa la misma asociación en el correspondiente alcohol no saturado, producto de reducción según Meerwein-Ponndorf (5). Se ha conseguido la concentración de la forma énélica (6).

### Constantes físicas.

Peso molecular: 96,08

Densidad  $D_4^{15}$  0,850

$D_4^{15}$  0,850

Punto de fusión - 41,5°C ó - 50°C.

Punto de ebullición 1,0 mm : - 8,7°C.

12 mm : 31-34°C.

20 mm : 25°C.

29-40 mm : 42-49°C.

100 mm : 72,1°C.

760 mm : 122,7°C.

Índice de refracción  $n_D^{20}$  : 1,4425

Flash Point: 30,6°C.

Solubilidad: 1 p en 30 p de agua a temperatura ambiente  
soluble en etanol y éter.

Presenta la reactividad característica de las  $\alpha/\beta$  cetonas no saturadas (7,8,9).

Además de su reactividad por la no saturación y por su grupo carbonilo, se destacan como puntos reactivos el C<sub>1</sub> (10,11) y el C<sub>5</sub> (12,13,14,15, 16,17,18,19,20).

#### Adiciones en la unión etilénica.

La hidratación conduce a la formación de diacetonalcohol y se verifica por intermedio del complejo de oxinio (21) o de la sal de alquilo. Existen estudios cinéticos de ésta y otras hidrataciones similares (7,22,23,24,25). Por ejemplo, el ácido crotonico puede hidratarse con ácido sulfúrico al 20% con buen rendimiento (26).

Se ha estudiado la acción del ácido sulfúrico sobre el óxido de mesitilo para producir acetona (27,28,29,30,31). La acción de otros ácidos y catalizadores lleva la hidrólisis también a la formación de acetona (32,33,34,35,36,37).

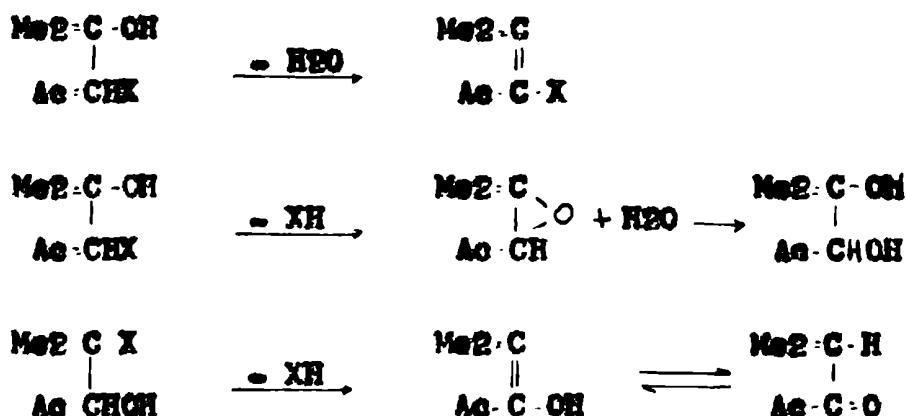
Se adiciona amoníaco con formación de diacetonaamina o sus sales (38,39,40,41). Con metil y dimetilamina da las correspondientes diacetonaetilamina y diacetondimetilamina (42).

El ácido clorhídrico se adiciona dando la 2-metil 2-cloro pentanona 4 (43,44).

Los halógenos dan compuestos de adición (45,46) y de sustitución los cuales se describirán más adelante.

El óxido de mesitilo forma azónido y se ha estudiado su descomposición por el agua y el calor (47,48,49,50,51). Descompuesto con agua produce acetona y metilglicoxal.

Con hipohalogenitos en condiciones no oxidativas forma halohidrina, punto de partida para la obtención de numerosos derivados (52,53,54, 55,56).



La hidrogenación de la unión etilénica puede realizarse con hidrógeno a presión atmosférica a 120-140°C., en presencia de catalizadores tales como Ni Raney, Cu, Co, Fe, Pd, Pt (57 al 68). Se ha usado el óxido de mesitilo como aceptor de hidrógeno, por ejemplo en la oxidación del limoneno (69).

Los alcoholes también se adicionan, con rendimientos del 30%, dando éteres del diacetonalcohol (70 al 75).

Algunos reactivos para el grupo carbonilo reaccionan, además, con la doble ligadura. Así el CNK da el nitrilo del ácido mesitánico  $\text{Me}_2(\text{CN})\text{CCH}_2\text{Ac}$  (76); la hidroxilamina, la diacetohidroxilamina  $\text{Me}_2(\text{HOH})\text{CCH}_2\text{Ac}$  (77); el iso- $\text{BuMgCl}$ , la 4,4,5 trimetil heptanona-2, con rendimiento del 6 % (adición al sistema conjugado) (8,78); el bisulfite de sodio, el compuesto  $\text{Me}_2(\text{SO}_3\text{H})\text{CCH}_2\text{Ac}$  (79,80).

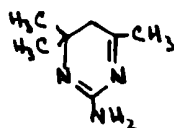
Con el ácido sulfacético se obtiene el correspondiente derivado de adición  $\text{Me}_2(\text{AcSH})\text{CCH}_2\text{Ac}$  (81,82).

El benceno, en presencia de  $\text{Cl}_3\text{Al}$ , se adiciona con un rendimiento del 70 % dando  $\text{Me}_2\text{PhCCH}_2\text{Ac}$  (83). Algunos derivados benzoicos monosustituídos ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  X: F, Cl, Br,  $\text{NO}_2$ ), reaccionan dando origen a compuestos del tipo  $\text{Me}_2(\text{p-PhX})\text{CCH}_2\text{Ac}$  (84).

Con guanidina da la diacetonguanidina  $\text{Me}_2\text{CCH}_2\text{COCNH}_2$  y además un

$$\begin{array}{c} \text{NH-C-NH}_2 \\ || \\ \text{NH} \end{array}$$

derivado pirimidínico



(85).

Con sodiocianacetato de etilo se obtiene el éster etílico del ácido  $\beta$  dimetil  $\gamma$  acetil  $\alpha$  cianbutírico  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  (86),  $\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}$

Reacciones del grupo carbonilo.

Con hidroxilamina, según las condiciones, puede dar lugar a la formación de  $\alpha$  o  $\beta$  mesitiloximas  $\text{Me}_2\text{C}:\text{CHC}(\text{:N}(\text{OH}))\text{CH}_3$ , estereoisómeras, separables por sus diferentes solubilidades en medio ácido o alcalino (77, 87 al 92). Las oximas reaccionan con nitrito de etilo formando mesitilnitrimida  $\text{Me}_2\text{C}:\text{CHC}(\text{:N}(\text{NO}))\text{CH}_3$  (92), la cual calentada con agua se transforma en la oxima del cetotrimetildihidroisoxazol (93).

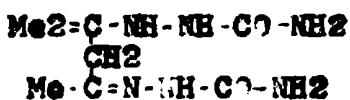
Con la hidrazina y sus derivados, tales como la fenil, 2,4 dinitrofenil, p-nitrofenil, p-iodofenil y p-nitrobenzoyl hidrazina, se obtienen las correspondientes hidrazonas

$\text{Me}_2\text{C}:\text{CHC}(\text{NNH}_2)\text{CH}_3$ , las cuales en medio acético alcohólico dan derivados pirazolínicos (94 al 100).

Con la semicarbazida se obtiene la mesitilsemicarbazona

$\text{Me}_2\text{C}:\text{CHC}(\text{:NNHCO}(\text{NH}_2))\text{CH}_3$  la cual puede cerrar el ciclo pirazolínicamente (101 al 106). Se obtiene como producto

secundario la mesitilsemicarbazidosemicarbazona (107, 108)



El compuesto bisulfítico es obtenible con bajo rendimiento (109).

Con cianuro de potasio se obtiene la cianhidrina  $\text{Me}_2\text{C}:\text{CHC}(\text{OH})\text{Me}$   $\text{CN}$

junto con otros derivados (76).

Los derivados organomagnesianos reaccionan en la forma habitual. Así un compuesto  $\text{XMeGR}$  daría el alcohol terciario correspondiente  $\text{MeEC:CHC(OH)RCH}_3$ , el cual puede ser deshidratado obteniéndose un hidrocarburo diénico (110 al 118).

Con bromuro de alilo y cine en éter se obtiene el esperado 2,4 dimetil heptadien 2,6 ol-4 (119,120).

En la forma enólica reacciona con la cetena en medio sulfúrico dando el acetato del 2 metil 2,3 pentadien 4 ol  $\text{MeEC:CHC(OOCCH}_3\text{):CH}_2$  (121 al 124).

Adiciona la cetanilida sódica  $\text{CH}_2\text{=CNa}$  (reacción de Wef) dando el derivado correspondiente  $\text{MeEC:CHC(OH)(CCH)CH}_3$  (125).

Con etilmercaptan reaccionan el grupo carbonilo y la doble ligadura originando el compuesto  $\text{MeEC(SET)CHC(SET)ECH}_3$  (126,127).

Por calentamiento con ácido cianacético y clorhidrato de piperidina se obtiene el mononitrilo del 2,4 dimetil pentadien 2,4 dicarbónico 5,5  $\text{MeEC:CHC(Me):C(CH)COOH}$  (128,129).

### Oxidación.

Según las condiciones se obtienen distintos productos de oxidación:

Con hipoclorito de sodio, hipobromito de sodio o iodo, en medio alcalino, se produce ácido  $\beta\beta$  dimetil acrílico (reacción de Lieben)

$\text{MeEC:CHCOOH}$  (130,131,132).

El agua oxigenada en medio ácido da un peróxido condensado

$\text{Me}_2\text{C-O-O-C-Me}_2$  el cual se hidroliza a glicol (133,134).  
 $\text{Ac-C-O-O-C-Ac}$   
 $\text{H H}$

El agua oxigenada en medio alcalino da el estérido  $\text{Me}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CHAc}$  (135 al 138).

Una solución al 1 % de permanganato de potasio en ácido acético,

en frío, produce 2 metil pentanediol 2,3 on-4 (139).

En cambio, el permanganato de potasio en caliente oxida al óxido de mesitilo a ácido acético y ácido  $\alpha$ -oxisobutírico  $\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$  (140).

La oxidación catalítica con oxígeno, en fase líquida, lleva al ácido 2 metil pentanoico 2 on-4  $\text{MeC}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{Me}$  (141,142).

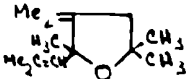
El ácido nítrico diluido a ebullición deja ácido acético y ácido oxálico (143).

### Reducción.

Por reducción catalítica (Ni Raney) con hidrógeno, a presión atmosférica, se obtiene: a  $140^\circ\text{C}$ , isobutilmetilestona  $\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Me})_2$  (87 al 65) y a  $170-210^\circ\text{C}$ , isobutilmetilcarbinol  $\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Me})\text{CHOHCH}_3$  (58,144).

Con amalgamas de sodio o de aluminio se llega a óxido de desoxi-

mesitilo  $\text{Me}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{C} \text{---} \text{Me}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{MeHC} \text{---} \text{CHCO} \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$  (145,146,147).

Metales como el magnesio y el zinc en medio acético producen un 35% de reducción dando una mezcla de derivados en la cual predomina el furánico  (148,149,150).

La reducción según Meerwein-Ponndorf con isopropilato de aluminio o isobutilato de aluminio conduce a isobutilen metil carbinol  $\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Me})\text{CHOHCH}_3$  o al dieno derivado (5, 151 al 153).

A metil 2 pentano se llega deshidratando el isobutil metil carbinol con ácido p-tolueno sulfónico e hidrogenando (155).

La hidrogenación a presión, sobre cromito de cobre, conduce a isobutil metil carbinol (157).



### Derivados halogenados.

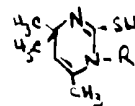
El pentacloruro de fósforo reacciona sobre el óxido de mesitilo formando el 5,5 dicloro derivado  $\text{Me}_2\text{C}:\text{CHCOCHCl}_2$  (158).

El cloro y el bromo se adicionan a la doble ligadura en la forma habitual (45,46) y también originan el 2 metil 3 cloro pentan-1 on-4  $\text{CH}_2-\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{CH}_3$  (159).

El cloro (el bromo reacciona en forma similar) disuelto en tetracloruro de carbono produce un 7 % de 2 metil 2,3,3, triclora pentanona-4  $\text{Me}_2\text{CClCCl}_2\text{Ac}$  y 15 % del derivado de sustitución en C3 del óxido de mesitilo  $\text{Me}_2\text{C}:\text{CClAc}$  (1) obtenible también por eliminación de ácido clorhídrico desde el 2 metil 2,3 dicloro pentanona 5  $\text{Me}_2\text{CClCHClCOCH}_3$  por acción de la potasa alcohólica (160) o la piridina (1), o por deshidratación de la clorhidrina con anhídrido acético (55,92)

### Reacciones varias.

Con sulfocianuro de amonio en medio clorhídrico forma el compuesto de adición  $\text{Me}_2\text{C}(\text{SCN})\text{CH}_2\text{Ac}$  el cual reacciona con las aminas dando un derivado de la tiourea  $\text{Me}_2-\underset{\text{N}\cdot\text{C}-\text{NHR}}{\text{C}}-\underset{\text{SH}}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{CH}_3$  que en medio ácido fuerte cierra un nucleo pirimidínico (161,162).

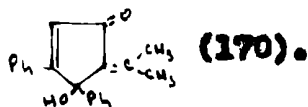


Con metil amina y ácido nitroso de la nitroso  $\beta$  metilamino isobutil cetona  $\text{Me}_2-\underset{\text{Me}-\text{N}-\text{NO}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  la cual se descompone en acetato,

óxido de mesitilo y agua (163 al 166).

Con benzaldehido reacciona el metilo vecino al grupo carbonilo originando el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}:\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  (167,168). El p-hidroxibenzaldehido reacciona en forma similar (169). Con el bencilo se produce

una reacción semejante con cierre de un anillo de ciclopenteno

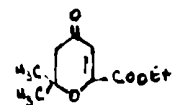


Con formiato de etilo en presencia de sodio también reacciona este grupo metilo dando 2 metil hexan-2 on-4 al-6

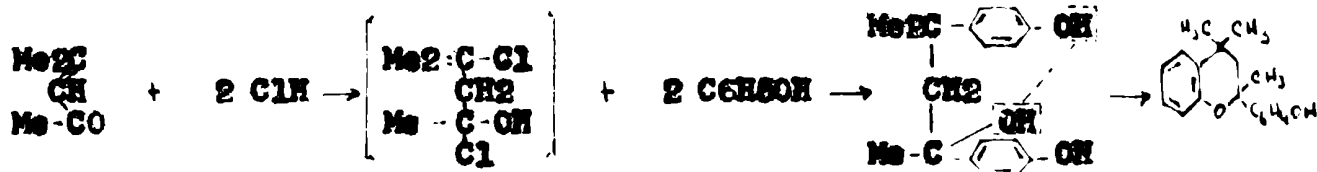


Con oxalato de etilo reacciona dando Me<sub>2</sub>C:CHCOCH<sub>2</sub>-COCOEt y también Me<sub>2</sub>C:CHCOCH<sub>2</sub>-COCO-CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> (172,173). En presencia de ácido clorhídrico se obtiene un derivado piránico.

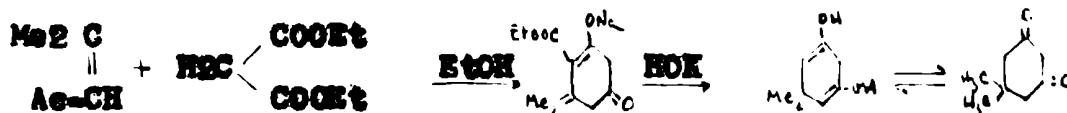
(174).



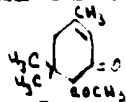
Con fenol en medio clorhídrico da un derivado del cromano, según las siguientes reacciones (175 al 178)



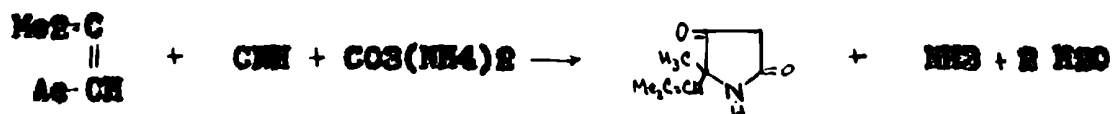
Con malonato de etilo forma la dimedona o 6,6 dimetil ciclohexano diona 1,3 como se indica a continuación (179 al 182).



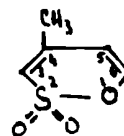
Adicionalmente, con el éster etílico del ácido fenilacético produce la 1,1 dimetil 2 fenil ciclohexanediona 3,5 (183). Con sodio acetilacetona se obtiene 1,1,3 trimetil 6 acetil ciclohexan-3 on-5 (184).



Responde a la síntesis hidantoínica de Bucherer, reaccionando con cianuro de potasio y carbonato de amonio, como sigue (185):



Con ácido clorosulfónico de el ciclo se bromado en 3 y ediciones Br en 3,4



el cual puede (186).

Catalíticamente el óxido de mesitilo puede ser descompuesto en acetona e isobutileno (187).

Con furfural condensa dando resinas termoestables (188 a 191).

### Preparaciones del óxido de mesitilo.

- A partir de acetona.

La acetona condensa en fase vapor, a 300-400 C., sobre catalizadores tales como los óxidos de Mn, Th, Mg, V, carburo de calcio e níquel (192 al 197).

Por saturación de acetona en frío con ácido clorhídrico se obtiene óxido de mesitilo (198 al 201).

La condensación de la acetona también puede realizarse por contacto con ácido sulfúrico concentrado (4,202), por calentamiento con anhídrido acético a 220 C en tubo cerrado (203), por ebullición con clorhidrato de anilina (204,205).

- A partir de diacetonalcohol.

La deshidratación del diacetonalcohol puede realizarse por medio del sulfato ácido de sodio (206), de ácido fosfórico (207), anhídrido (208), clorhídrico (209), sulfúrico (210,211,212), pentóxido de fósforo y cloruro de cinc (211,212).

Destilando diacetonalcohol sobre iodo se obtiene óxido de mesitilo (213).

El óxido de mesitilo puede ser sintetizado a partir de isobutileno y cloruro de acetilo en presencia de cloruro de cinc o bromuro de aluminio (4,214,215). También desde isobutileno y anhídrido acético en presencia de cloruro de cinc (4).

Usos del óxido de mesitilo.

El óxido de mesitilo es solvente para nitrocelulosa, gomas y resinas (especialmente vánlicas), caucho sintético (216).

Es punto de partida para la preparación de la metil isobutil cetona, importante solvente.

Es materia prima para la fabricación de resinas por condensación con furfural.

Por su reactividad y facilidad para formar ciclos tiene posibilidades como intermediario de síntesis.

## Referencias Bibliográficas.

- 1 - Bull. soc. chim. 39 1594 (1926)
- 2 - J. Am. Chem. Soc. 69 1627 (1947)
- 3 - Repts. Sci. Research Inst. (Japan) 24 405 (1948) C.A. 45 4002
- 4 - Beilstein's Handbuch B.I, 736
- 5 - J. Chem. Soc. (1940) 1547
- 6 - Bull. soc. chim. 49 23 (1931)
- 7 - J. Gen. Chem. 9 1841 (1939) C.A. 34 4053
- 8 - J. Gen. Chem. 19 115 (1949) C.A. 44 5795
- 9 - Organic Chemistry Gilman I, 581 (1938)
- 10 - U.S. Pat. 2,443,818 (1948)
- 11 - Brit. Pat. 885,627 (1947)
- 12 - B. 14 351
- 13 - B. 30 267
- 14 - J. Chem. Soc. 115 292 (1919)
- 15 - " " 57 674
- 16 - C.R. 160 706
- 17 - Ann. 291 119
- 18 - " " 136
- 19 - " 569 17
- 20 - " 140 298
- 21 - J. Am. Chem. Soc. 64 1117 (1942) y 1122
- 22 - " " " 56 1230
- 23 - " " " 49 530 (1927)
- 24 - " " " 58 1461 (1937)
- 25 - " " " 61 2271 (1939)
- 26 - Monatsch. 53 122 (1929)
- 27 - Ann. 180 217
- 28 - Chem. Zentr. (1867) 688
- 29 - Ann. 299 217
- 30 - B. 7 1169
- 31 - J. Am. Chem. Soc. 70 1452 (1948)
- 32 - Repts. Sci. Research Inst. 25 32 (1949) C.A. 45 6572
- 33 - J. Gen. Chem. 20 1050 (1930) C.A. 44 8355
- 34 - Brit. Pat. 633,353 (1949) C.A. 44 5924
- 35 - U.S. Pat. 2,465,475 (1949) C.A. 48 5039
- 36 - Ann. Chim. applicata 24 347 (1934) C.A. 28 7246
- 37 - B. 32 1328
- 38 - Brit. Pat. 578,635 (1946) C.A. 41 3480
- 39 - Org. Syn. Coll. Vol. I
- 40 - J. Chem. Soc. (1947) 1394
- 41 - B. 7 1387
- 42 - Monatsch 24 775
- 43 - C.R. 223 1007 (1946) C.A. 41 2000
- 44 - J. Am. Pharm. Ass. 31 516 (1942)
- 45 - B. 33 502
- 46 - Ann. 180 11
- 47 - B. 36 1933
- 48 - B. 38 1631
- 49 - Ann. 374 340
- 50 - C.A. 30 2912
- 51 - Ann. 529 33 (1937)
- 52 - Chemik Polski 15 106 (1917) C.A. 13 2867 (1918)
- 53 - C.R. 174 1855 (1922)
- 54 - Bull. soc. chim. 33 1440 (1923)
- 55 - " " " 39 1428
- 56 - Beilstein's Handbuch Supl. B I 383
- 57 - J. Chem. Soc. 127 417 (1925)

- 58 - Fr.Pat.721,385 C.A. 26 4067  
 59 - U.S.Pat. 1965,829 C.A. 28 (5474)  
 60 - Bull.soc.chim. 3 1021 (1936)  
 61 - Chem.Eng.Progress 47 283 (1951)  
 62 - Z.Ver.deut.Ing. 92 75 (1950)  
 63 - C.R. 223 904 (1946)  
 64 - Ann.Chim. et Phys. 16 79  
 65 - B. 45 3220  
 66 - C.R. 140 152  
 67 - B. 43 3395  
 68 - B. 45 1494  
 69 - J.Am.Chem.Soc. 72 5661 (1950)  
 70 - U.S.Pat. 2430,436 C.A. 42 1964  
 71 - " " 2413,822 C.A. 41 2436  
 72 - " " 1,823,704  
 73 - J.Am.Chem.Soc. 49 530 1927  
 74 - J.Russ.Phys.Chem.Soc. 46 1310 C.A. 9 1903  
 75 - J.Am.Chem.Soc. 51 2426  
 76 - J.Chem.Soc. 85 1218  
 77 - B. 31 1808  
 78 - J.Am.Chem.Soc. 72 53 (1950)  
 79 - B. 15 592  
 80 - Ann. 330 188  
 81 - U.S.Pat. 2,427,582 C.A. 42 212  
 82 - J.Chem.Soc. (1951) 2123  
 83 - J.Chem.Soc. (1951) 1415  
 84 - J.Am.Chem.Soc. 70 370 (1948).  
 85 - B. 32 3136  
 86 - B. 48 262  
 87 - B. 31 1808  
 88 - B. 32 1330  
 89 - B. 10 495  
 90 - Ann. 330 192  
 91 - B. 31 1321  
 92 - B. 33 2000  
 93 - Ann. 319 232  
 94 - J.Prakt.Chem. 50 546  
 95 - Ann. 283 38 (1804)  
 96 - B. 58 1974 (1923)  
 97 - J.Am.Chem.Soc. 52 2955  
 98 - Bull.soc.chim. 45 873 (1929)  
 99 - " " " (1950) 63  
 100 - J.Am.Chem.Soc. 57 758  
 101 - B. 29 612  
 102 - B. 52 1339  
 103 - J.Chem.Soc. 125 841 (1924)  
 104 - " " " 103 377  
 105 - Chem.Ber. 81 242 (1948)  
 106 - B. 36 4379  
 107 - B. 42 4503  
 108 - Bull.soc.chim. 35 779 (1924)  
 109 - B. 32 1326 (1899)  
 110 - C.A. 42 101  
 111 - Ann.Chim. et Phys. 19 522 (1944)  
 112 - C.R. 198 482 (1934)  
 113 - C.R. 177 327 (1923)  
 114 - B. 37 3678  
 115 - B. 37 2305

- 116 - Ann. 38 528  
 117 - C.A. 35 2856  
 118 - C.A. 41 1596  
 119 - Chem.Zentr.1918 I 1005  
 120 - Chem.Weekblad 15 188 (1918) C.A. 12 1184  
 121 - U.S.Pat. 2,383,965 (1945) C.A. 40 346  
 122 - J.Am.Chem.Soc. 64 2216 (1942)  
 123 - J.Am.Chem.Soc. 71 3646 (1949)  
 124 - U.S.Pat. 2,418,708 (1947)  
 125 - J.Am.Chem.Soc. 71 2062 (1949)  
 126 - B. 34 1398  
 127 - B. 35 801  
 128 - Chem.Zentr.1905 II 726  
 129 - Friedland vs Fortsh. 8 1270  
 130 - Bull.soc.chim. 33 815  
 131 - C.A. 45 11155  
 132 - C.A. 26 1597  
 133 - Bull.soc.chim. 25 543,593 (1919)  
 134 - B. 28 2268  
 135 - J.Chem.Soc. (1948) 665  
 136 - B. 54 2327  
 137 - J.Gen.Chem. 20 2255 (1950) C.A. (1950) 6084  
 138 - C.A. 45 7062 (1951)  
 139 - B. 34 2279  
 140 - B. 15 581  
 141 - U.S.Pat. 2,443,818 (1948)  
 142 - Brit.Pat. 585,527 (1947)  
 143 - Ann. 180 6  
 144 - B. 41 2938  
 145 - B. 29 387  
 146 - Ann. 296 306  
 147 - C.F. 208 522 (1939)  
 148 - C.R. 226 923 (1948)  
 149 - C.R. 227 430 (1948)  
 150 - Bull.soc.chim. (1950) 16  
 151 - Bull.soc.chim. 6 1215 (1939)  
 152 - J.Chem.Soc. (1949) 2641  
 153 - Bull.soc.chim. 10 371 (1943)  
 154 - B. 70 1520 (1937)  
 155 - U.S.Pat. 2,492,956 C.A. 44 3003  
 156 - Bull.soc.chim.Belg. 30 5 (1921)  
 157 - Newer Methods of Prep.Org.Chem.(Intensc. Publ.pg.114 (1948)  
 158 - Ann. 140 298  
 159 - J.Gen.Chem. 11 402 (1941) C.S. 35 5854  
 160 - B. 33 502  
 161 - C.A. 46 9682  
 162 - J.Am.Chem.Soc. 70 1452 (1948)  
 163 - J.Chem.Soc. (1935) 286  
 164 - Org.Syn. 25 23  
 165 - J.Chem.Soc. (1937) 1251  
 166 - J.Chem.Soc. (1939) 181  
 167 - B. 14 351  
 168 - B. 30 267  
 169 - J.Chem.Soc. 115 292 (1919)  
 170 - " " 57 674  
 171 - C.R. 150 706  
 172 - Ann. 291 119  
 173 - Ann. 291 136

- 174 - Ann. 869 17  
 175 - J. Russ. Phys. Chem. Soc. 46 1310 C.A. 9 1903  
 176 - J. Am. Chem. Soc. 51 2426  
 177 - J. Russ. Phys. Chem. Soc. 46 1313  
 178 - Chem. Zentr. 1915 I 1063  
 179 - Org. Syn. Coll. Vol. II  
 180 - C.A. 45 557  
 181 - Ann. 294 300  
 182 - B. 32 1422  
 183 - E. 42 4498  
 184 - B. 48 261  
 185 - J. Org. Chem. 8 17 (1943)  
 186 - J. Am. Chem. Soc. 70 864 (1948)  
 187 - J. Gen. Chem. 18 1634 (1948) C.A. 43 3276  
 188 - C.A. 46 8898  
 189 - U.S. Pat. 2,545,461 C.A. 45 6871  
 190 - U.S. Pat. 2,555,685 C.A. 45 10614  
 191 - J. Gen. Chem. 5 1642 C.A. 30 3430  
 192 - J. Chem. Soc. Japan 69 107, 151 C.A. 46 4474  
 193 - U.S. Pat. 2,549,508 C.A. 45 8549  
 194 - Brit. Pat. 610,752 (1948)  
 196 - Brit. Pat. 573,724  
 196 - Bull. Soc. Chim. 3 829  
 197 - " " " 21 63  
 198 - J. Am. Chem. Soc. 19 887 (1897)  
 199 - Ann. 180 4  
 200 - Girard Rojahn. Prod. quim. y farm. I 361  
 201 - Ann. der Phys. 44 475  
 202 - C.A. 22 739  
 203 - B 41 574  
 204 - Germ. Pat. 162,281  
 205 - Chem. Zentr. 1905 II 726  
 206 - Germ. Pat. 59,741 (1947)  
 207 - Bull. soc. chim. 8 375 (1941)  
 208 - Ann. chim. et phys. 19 32 (1923) C.A. 17 2559  
 209 - U.S. Pat. 1,474,035 C.A. 18 401 (1924)  
 210 - Monatsch. 24 779  
 211 - Chem. Zentr. 1909, I 1202  
 212 - Ann. 178 361  
 213 - Org. Syn. Coll. Vol. I 335  
 214 - Ann. chim. et phys. 29 493  
 215 - Chem. Zentr. 1910 I 1336  
 216 - Merck Index 6e. Ed.



## Examen teórico del problema de hidratación.

### Hidratación de las olefinas.

El proceso de adición de agua sobre la ligadura etilénica ha sido de interés industrial desde hace largo tiempo.

La formación de alcoholes a partir de las olefinas provenientes del cracking del petróleo es una operación sumamente importante desde el punto de vista técnico y por lo tanto ampliamente estudiada.

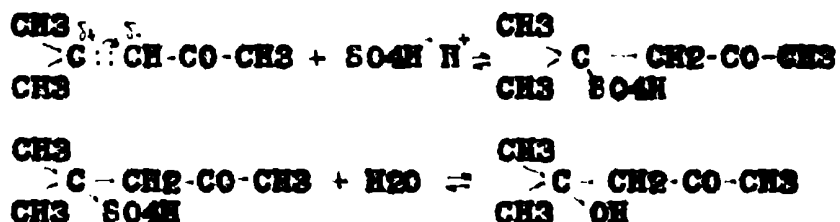
Por ejemplo, se obtienen industrialmente, hidratando las olefinas correspondientes, los alcoholes etílico, isopropílico, butílico terciario y amílico secundario y terciario. La absorción del hidrocarburo se realiza con ácido sulfúrico o fosfórico concentrados o con ácidos diluidos si se trabaja a alta presión. (1).

En otros procesos la hidratación se realiza en fase vapor, con temperatura y presión, haciendo pasar la olefina junto con agua sobre un catalizador de óxido de tungsteno y óxido de zinc (2).

### Mecanismo de hidratación.

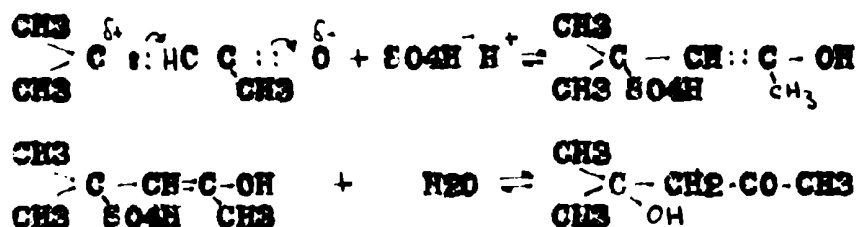
En general el mecanismo de adición en medio sulfúrico se explica admitiendo la formación de un sulfato de alquilo, el cual se hidroliza dando el alcohol.

En nuestro caso las reacciones serían las siguientes:



En el caso de las cetonas alfa-beta no saturadas, al cual el óxido de mesitilo pertenece, puede desarrollarse una interpretación por adición 1,4 sobre el sistema conjugado C=C-C=O, comprobada en algunos casos. (3).

El mecanismo sería el siguiente:



Hidratación del óxido de mesitilo.

Pressman, Brewer y Lucas (4) demostraron la existencia de complejos de oxonio para el óxido de mesitilo y el diacetonalacetal en solución ácida y determinaron que el primero da cuenta del 34% de la hidratación total en ácido perclórico 2 N.

A continuación se transcriben sus determinaciones de la constante de equilibrio de la reacción de hidratación en ácido perclórico con una concentración de óxido de mesitilo más diacetonalacetal de 25 milimoles por litro, a distintas normalidades y temperaturas.

Normalidad	Temperatura °C	(K <sub>e</sub> )t = DAA/OH.
2	25	13,7
1	25	14,2
0,15	25	15,7
0,5	25	15,1
0,5	30	12,2
0,5	35	9,5
0,5	45	8,0

## Bibliografia

- 1.- The chemistry of petroleum derivatives. C. Ellis.  
II, 282 (1937).
- 2.- Unit processes in organic chemistry. P.H. Greggins.  
684 (1952).
- 3.- Organic chemistry, an advanced treatise. H. Gilman  
I, 581 (1938).
- 4.- The hydration of unsaturated compounds. The oxonium complex  
constant of mesityl oxide. D. Pressman, L. Brewer, H.J.  
Lucas. J.Am.Chem.Soc. 64, 117 (1942).

## **II.- PARTE EXPERIMENTAL**

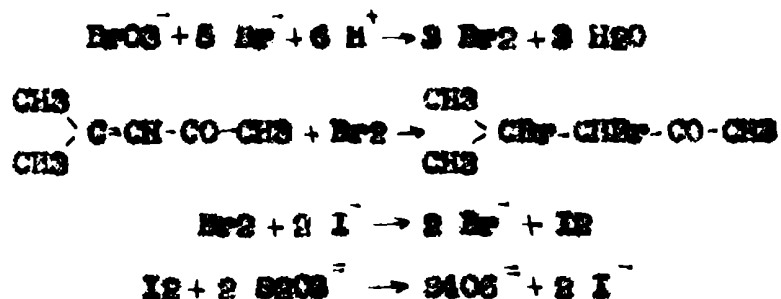
## Examen analítico del problema

### a) Determinación del óxido de mesitilo.

Se citan en la literatura métodos específicos para la determinación del óxido de mesitilo tales como la cromatografía (1), espectro de absorción en el ultravioleta (2,3,4), espectro Raman (5), análisis polarográfico (6).

Se adoptó un método basado en la capacidad aditiva de la unión etilénica del óxido de mesitilo, carácter que lo distingue del diacetonalcohol.

Este método es el descrito por Pressman, Brewer y Lucas (7) en base a un procedimiento general para el decaje de la doble ligadura (8,9,10,11). Su fundamento es la absorción, por la unión no saturada, del bromo liberado por un sistema bromato-bromuro en medio ácido. El bromo en exceso oxida iodo a iodo, el cual es titulado con solución de tiosulfato de sodio. Las reacciones involucradas son las siguientes:



Se estudió el método observando la influencia del tiempo de reacción entre el bromo y el óxido de mesitilo, el exceso de solución de bromo y la acidez.

Fijadas estas variables se realizó su comprobación, concluyéndose que el método es aplicable con un coeficiente de variación del 1,04 % (ver pág. 26 ).

El diacetonalcohol puede interferir por la capacidad reactiva de su grupo acetilo para los halógenos pere, como lo muestra Densen (9), la combinación es reversible y, en condiciones apropiadas, la absorción es muy pequeña. Experimentalmente se encontró que el halógeno absorbido equivalía a un 0,2 % del diacetonalcohol presente y que el óxido de mesitilo no modificaba ese comportamiento. Así, en mezclas de 98 % de diacetonalcohol y 2 % de óxido de mesitilo el error introducido en la determinación de este último llegó al 2%.

**b) Determinación del diacetonalcohol.**

No fue posible encontrar un método de ensaje químico específico para el diacetonalcohol y los procedimientos basados en la reactividad del grupo carbonilo no pueden ser usados por la interferencia del óxido de mesitilo.

Esto ocurre con la hidroxilamina (12), hidrazinas sustituidas, semicarbazida, etc.

Se encontró experimentalmente un modo de precipitar fraccionadamente las 2,4 dinitrofenilhidrazonas del óxido de mesitilo y el diacetonalcohol, aunque no cuantitativamente.

**c) Determinación simultánea del óxido de mesitilo y el diacetonalcohol**

Como se dijo anteriormente, en condiciones determinadas la presencia de diacetonalcohol no influye, mientras no estuviera en muy grande exceso, en la determinación del óxido de mesitilo, usando el método estudiado.

Se encontró que la 2,4 dinitrofenilhidrazona del óxido de mesitilo precipitaba en frío mientras que el diacetonalcohol sólo reac-

cienda en caliente o lentamente a la temperatura ambiente. Por lo tanto fue posible realinar la separación de las dos cetonas precipitando primero en frío la 2,4 dinitrofenilhidrazona del éster de metilo y luego, en el filtrado, el derivado del diacetonalcohol. El procedimiento tiene un carácter semicuantitativo e indica, además, la presencia de otras cetonas formadas en ciertas condiciones durante la hidratación.

Cuando el volumen de la muestra lo hizo posible, se separaron sus componentes por extracción con éter y destilación fraccionada a presión reducida.

## Resultados y Conclusiones.

### a) En la determinación del óxido de neseite.

#### Cuadro N°1.

#### Influencia del tiempo de reacción entre el bromo y el óx. de neseite.

Se dejó reaccionar el bromo con el óxido de neseite durante distintos tiempos. Los mejores resultados se obtuvieron con un tiempo de reacción de 20 minutos.

Tiempo min.	Tiosulfato 0,02 N gastado						Ox.mes. a dosar	Ox.mes. dosado
	ml.						mg.	mg.
	Ia Determ.	IIa Determ.	IIIa Determ.	IVa Determ.	Va Determ.	Prom.		
10	6,43	6,12	6,01	6,22	6,01	6,16	85,5	88,8
20	0,99	0,52	0,99			0,83	85,5	88,9
30	12,17	12,44				12,90	85,5	82,3

#### Cuadro N°2.

#### Influencia del exceso de solución bromata-bromuro agregada.

Se fue aumentando la cantidad de solución de bromo agregada, manteniendo un tiempo de reacción de 20 min.

Un exceso del 10% no modificó los resultados.

Br 0,1N teórica	Br.0,1 N agregada	Exceso %	Tiosulfato 0,02N				Ox.mes. a dosar	Ox.mes. dosado
			ml.				mg.	mg.
ml.	ml.		I	II	III	Prom.		
17,43	16,64	-	0,00	0,00				
17,43	17,68	1,4	0,99	0,52	0,99	0,83	85,5	85,9
17,43	18,72	7,7	6,74	5,91		6,33	85,5	85,6
17,43	19,76	13,4	11,41	10,99		11,20	85,5	85,9



**Cuadro N°4.**

**Se realizaron dosajes de distintas cantidades de óxido de nesoitilo.**

**Tiempo de reacción: 20 min.**

**Exceso de solución bromato-bromuro: 10% aproximadamente.**

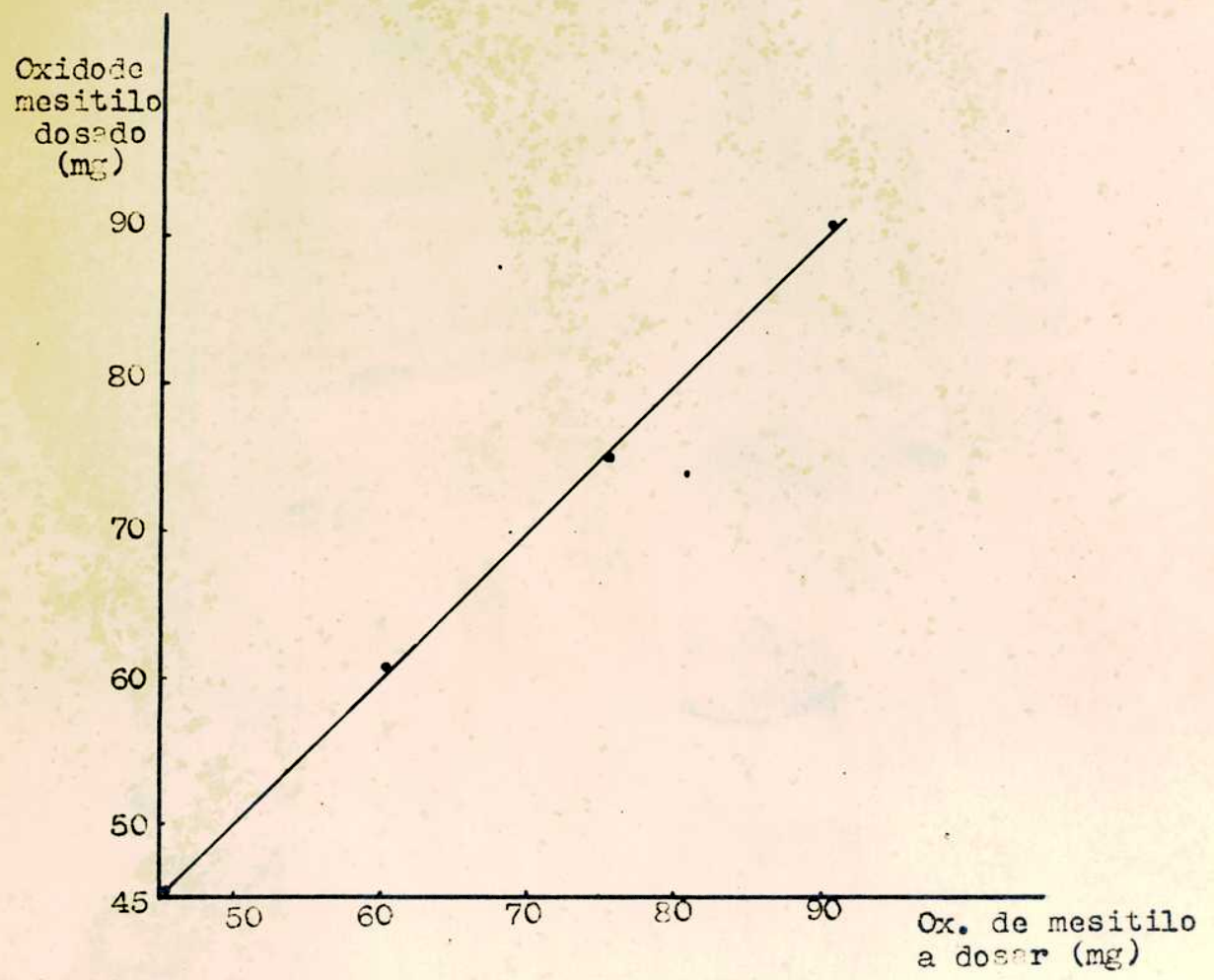
**Acidez: 1,5 N. aprox.**

<b>Ox. nesitilo a dosar</b>	<b>Tiosulfato 0,02 N</b>	<b>Ox. nesitilo dosado</b>	<b>Error</b>
---------------------------------	--------------------------	--------------------------------	--------------

Gráfico N°1

Control del método de dosaje del óxido de mesitilo

Esc.: 1 mm - 0,5 mg



Ecuación de la recta que mejor se adecua:

$$y = \bar{y} + b(x - \bar{x}) = 64,87 + 1,0019 (x - 64,43)$$

Coefficiente de regresión  $b = \frac{\sum xy}{\sum xx} = 1,0019$

Desviación standard de una determinación aislada

$$s = \sqrt{\frac{\sum (y - \hat{y})^2}{N - 2}} = 0,671$$

Indice de precisión  $\lambda = \frac{b}{s} = 1,49$

Coefficiente de variación  $v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = 1,04$

## Experimental.

### Reactivos

- Oxido de mesitilo. Preparado a partir de diacetonalcohol "Ataner", por destilación del mismo sobre iodo (14).  
Purificado por destilación con columna de fraccionamiento de 50 cm. y reflujo guiado. Fracción destilada entre 128-130 C. Redestilado frecuentemente.  
Para los dosajes se prepararon soluciones al 2%, aproximadamente, en agua destilada.
- Soluciones de tiosulfato de sodio 0, N y 0,02 N. Preparadas y valoradas de acuerdo a las normas de la F.N.A. III.
- Solución bromato-bromuro 0,1 N (solución de bromo 0,1 N). Preparada y valorada de acuerdo a las normas del A.O.A.C. (15).
- Solución de ioduro de potasio al 20%.
- Solución de ácido sulfúrico 6 N.
- Solución de almidón. Preparada diariamente.

### Método.

Habiéndose fijado las condiciones experimentales óptimas, el método adoptado fué el siguiente:

En un erlenmeyer x 250 ml. provisto de tapón esmerilado, se pipetea una muestra que contenga aproximadamente 100 mg. de óxido de mesitilo, se agregan 5 ml. de solución bromato-bromuro 0,1 N de tal modo que haya un exceso de la misma del 10% respecto a lo que se espera consumir. Debe desarrollarse color amarillo neta. Rápidamente se introduce el ácido sulfúrico necesario para que, al llevar al volumen final con agua destilada, resulte una normalidad cercana a 1. Se deja reaccionar durante 20 minutos y se agregan 5 ml. de la solución de ioduro de potasio.

Se agita nuevamente y se tñala con tiosulfato de sodio 0,02 N, empleándose engrudo de almidón cerca del punto final: sea  $m$  el número de mililitros gastados. Considerando que 1 mol de óxido de nésitilo reacciona con 2 equivalentes de bromo y que, por lo tanto, 1 ml. de solución bromato-bromuro 0,1 N corresponde a 4,904 mg. de óxido de nésitilo, la fórmula a aplicarse será la siguiente:

$$\text{mg. de óxido de nésitilo} = 4,904 (m - \frac{p}{8}).$$

## Resultados y Conclusiones.

### b) En la absorción de halógeno por el diacetonalcohol.

Se estudió el comportamiento del diacetonalcohol ante la solución de bromo, utilizando el método adaptado para la determinación del óxido de mesitilo. Se usó diacetonalcohol "Atamor" y se lo redestiló, recogién dose la fracción que pasó a 75-77 C con 30 mm de presión.

#### Cuadro N°5.

El halógeno absorbido se expresa como óxido de mesitilo y se calcula el porcentaje de éste sobre el diacetonalcohol presente.

Diacetonale.	Br. 0,1 N	Normal	Tiosulfato 0,1 N	Ox.mesit.	Porc.
ml.	ml.	-	ml.	mg.	%
2,5	20,80	1,5	14,88	29,0	1,3
2,5	20,80	1,5	16,81	19,6	0,9
2,0	6,24	1,8	2,08	20,4	1,1
2,0	6,24	0,6	4,64	7,8	0,4
2,0	6,24	0,6	4,83	6,4	0,3

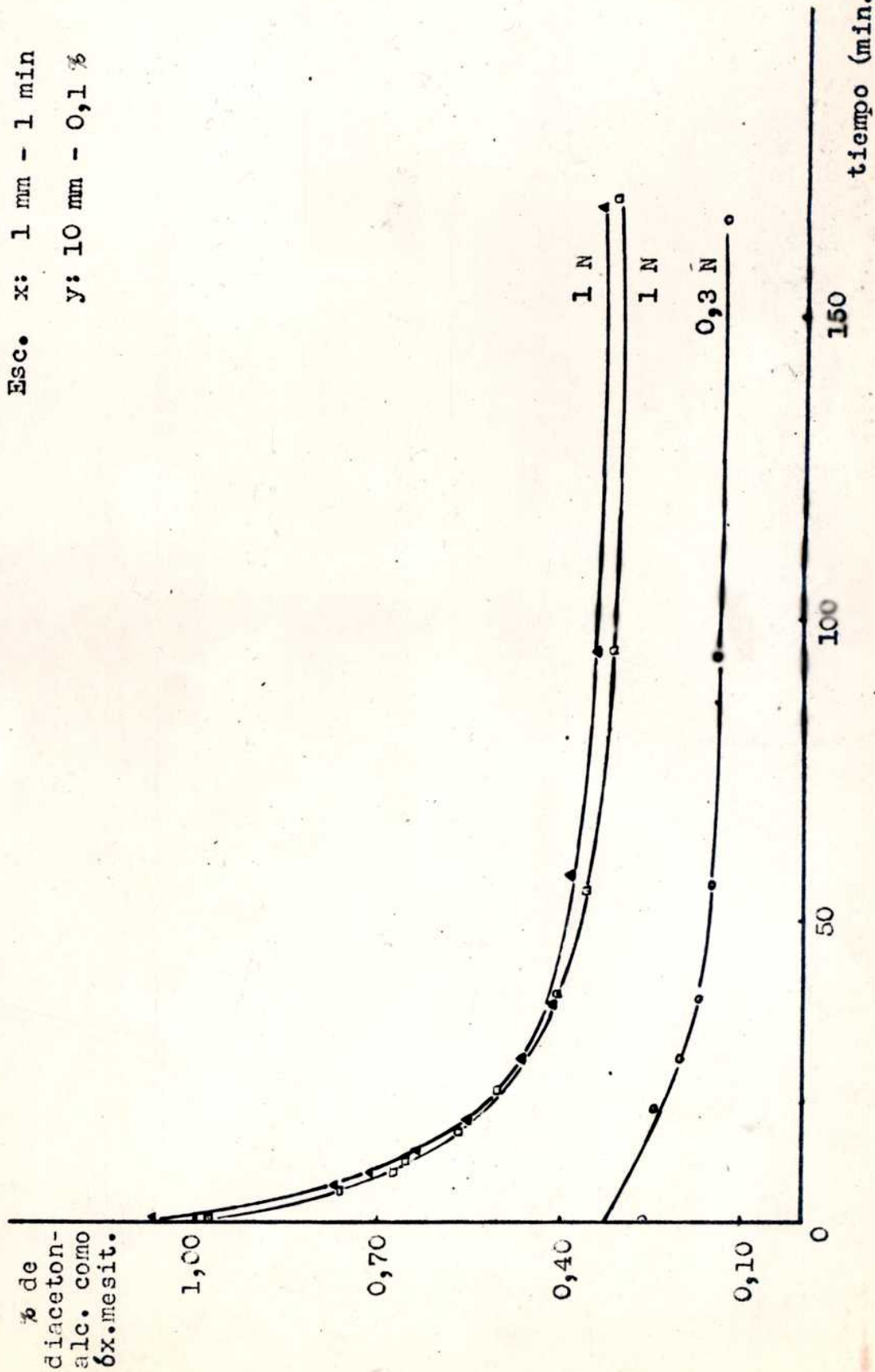
En estas determinaciones se observó que la solución decolorada con tiosulfato volvía a colorearse a los pocos minutos. Se estudió entonces el consumo de tiosulfato en función del tiempo, con el resultado que se muestra en el Cuadro N°6.

0,3	0	23,14	6,5	0,86
	19	23,67	6,0	0,94
	27	24,73	4,9	0,80
	36	25,36	4,3	0,17
	56	25,84	3,8	0,15
	84	26,13	3,5	0,14
	166	26,37	3,3	0,13
1,0	0	4,97	24,3	0,97
	6	10,29	19,1	0,76
	8	12,65	16,8	0,67
	10	13,14	16,3	0,65
	15	15,50	14,0	0,56
	22	17,29	12,2	0,50
	29	18,84	10,7	0,43
	38	19,66	9,9	0,40
	53	20,22	8,8	0,35
	85	21,23	7,7	0,31
	169	21,23	7,7	0,31
	1,0	0	2,41	26,8
6		10,14	19,2	0,97
8		11,74	17,7	0,71
12		13,77	15,7	0,63
17		15,75	13,7	0,55
27		18,16	11,4	0,46
36		19,22	10,3	0,41
53		20,19	8,4	0,32
85		21,01	8,6	0,34
168		22,01	8,6	0,34

Gráfico N°2

Absorción de halógeno por el diacetonalcohol en función del tiempo y la acidez

Esc. x: 1 mm - 1 min  
y: 10 mm - 0,1 %



Resultados y Conclusiones.

c) En la determinación simultánea de diacetonalcohol,  
y óxido de mesitilo.

Cuadro N°7.

Influencia del Diacetonalcohol en la determinación del Óxido de mesitilo.  
Adeptando las mejores condiciones para eliminar la absorción de bromo por el diacetonalcohol (baja acidez y lapso de espera luego del agregado del ioduro de potasio), se dosaron mezclas de óxido de mesitilo (7%) y diacetonalcohol (93%).

En este cuadro, Tiempo significa el lapso transcurrido entre el agregado del ioduro de potasio y la titulación con tiosulfato.

El exceso del óxido de mesitilo dosado se refiere en % al diacetonalcohol presente.

Composición de las muestras: Óxido de mesitilo: 75,2 mg.  
Diacetonalcohol: 930 mg.

Br 0,1 N	Normalidad	Tiempo	Tiosul, 0,02N	Ox.merit.	Exceso	Porc.
ml.	-	min.	ml.	mg.	mg.	%
18,39	0,4	0	8,50	81,8	6,6	0,86
		5	9,42	80,9	5,7	0,77
		10	10,34	80,0	4,8	0,63
		24	11,88	78,5	3,3	0,43
		60	11,88	78,5	3,3,	0,43
18,39	1,4	0	2,27	88,0	12,8	1,68
		5	5,51	84,8	9,6	1,26
		10	7,53	82,8	7,6	1,00
		25	9,80	80,6	5,4	0,71
		60	10,19	80,2	5,0	0,66
18,39	0,4	0	10,63	79,7	4,5	0,59
		15	11,54	78,9	3,7	0,48
		75	12,07	78,4	3,2	0,42

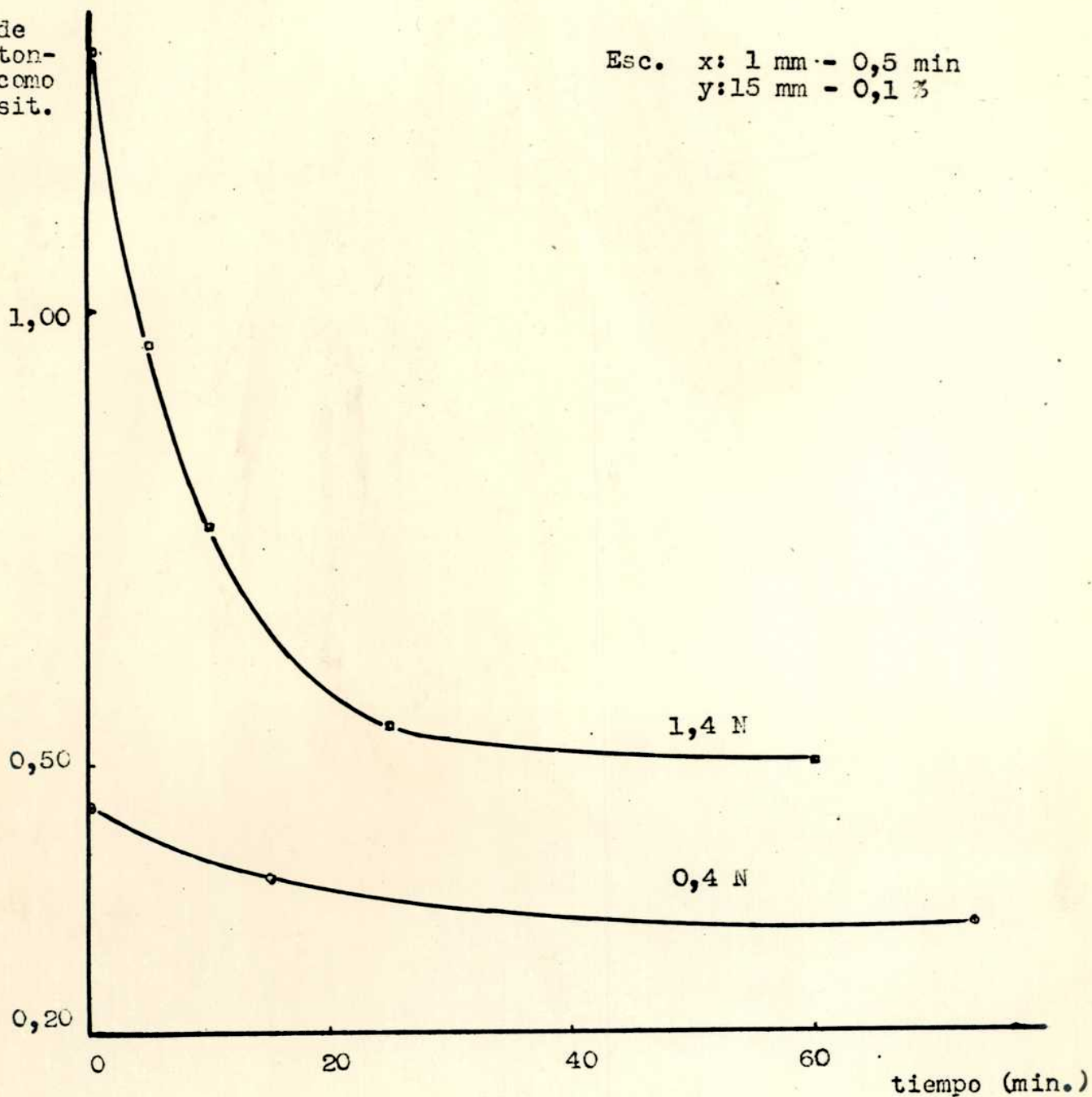


Gráfico N°3

Absorción de halógeno por el diacetonalcohol, en presencia de  
óxido de mesitilo, en función del tiempo y la acidez

% de  
diacetonal-  
alc. como  
óx.mesit.

Esc. x: 1 mm - 0,5 min  
y: 15 mm - 0,1 %



De los resultados anteriores se deduce que la absorción de halógeno por el diacetonalcohol es, desde el punto de vista práctico, la misma que en ausencia del óxido de mesitilo.

En estas experiencias nos hemos colocado en el caso más desfavorable con una relación diacetonalcohol-óxido de mesitilo de 12/1 (mayor influencia del error introducido por el diacetonalcohol), y observamos que el método de determinación de óxido de mesitilo eleva su error del 1 al 4%.

Para distintas proporciones de las dos cetonas es calculable el error aportado por el diacetonalcohol.

Debe modificarse el procedimiento indicado anteriormente para el dosaje del óxido de mesitilo, cuando se encuentra presente diacetonalcohol. Las nuevas condiciones son: llegar a una acidez final 0,4 N y titular a los 40 minutos de agregado el ioduro de potasio.

#### 2,4 dinitrofenilhidrazonas del óxido de mesitilo y el diacetonalcohol.

En la literatura (16,17,18,19) estos dos derivados son descritos como sólidos cristalinos color carmín con el mismo P.F.: 203°C.

Se prepararon estos compuestos y se los recrystalizó desde ácido acético. Ambos dieron cristales color rojo y fundieron a 200°C. El punto de fusión mezcla se mantuvo en 200°C.

Las precipitaciones fueron hechas siguiendo alguna de las tres técnicas descritas en la página siguiente: a temperatura ambiente (téc. I), a ebullición (téc. II) o hirviendo el filtrado obtenido según la técnica II (téc. III).

El óxido de mesitilo dió la correspondiente 2,4 dinitrofenilhidrazona tanto al usar la técnica I como la II, con un rendimiento aproximado de

producto crudo del 85% (color carmín, P.F. 180 aprox.).

El diacetonalcohol me dió precipitado cuando se usó la técnica I, por lo menos hasta los 20 minutos de realizada la mezcla, luego precipitó muy lentamente. Siguiendo la técnica II se obtuvo un resultado en todo similar al observado con el óxido de mesítilo.

En mezclas de óxido de mesítilo y diacetonalcohol se intentó aprovechar la diferencia de comportamiento de las dos cetonas ante la 2,4 dinitrofenilhidrasina a temperatura ambiente. Para eso se usó la técnica III, es decir, se precipitó el derivado del óxido de mesítilo, se filtró y luego se hirvió el filtrado para precipitar el derivado del diacetonalcohol. Los resultados obtenidos fueron los mismos que para las dos cetonas aisladas.

El valor de estas observaciones reside en que hace posible un análisis, al menos cualitativo, de la marcha de la hidratación: una vez precipitado el derivado del óxido de mesítilo, el color, el P.F. y la cantidad de las 2,4 dinitrofenilhidrazonas obtenidas en el filtrado, indican la cantidad y pureza del diacetonalcohol formado.

Los resultados de estas experiencias serán mostrados como complemento de los datos sobre hidratación.

Creemos que es tan de estudio demostrar la identidad o la diferencia de las 2,4 dinitrofenilhidrazonas del óxido de mesítilo y el diacetonalcohol.

### Experimental.

Técnica I.- Se calientan juntos hasta ebullición, 300 mg. de 2,4 dinitrofenilhidrasina y 5 ml de la solución acuosa a ensayar (aproximadamente 180 mg. de cetona) y 15 ml. de etanol.

Se retira de la llama, se agrega 1 ml. de ácido clorhídrico y se refluje durante 5 min. Se filtra, se lava con etanol y se seca a 100°C.

**Técnica II.-** Se calientan a ebullición 300 mg. de 2,4 dinitrofenilhidrasina y 25 ml. de etanol, se agrega 1 ml. de ácido clorhídrico concentrado con lo cual se obtiene una solución. Se enfría y se agregan 5 ml. de solución a ensayar (aproximadamente 150 mg. de cetona). Se deja en reposo durante 15 minutos y se filtra, lava y seca.

**Técnica III.-** Se procede en igual forma que la descrita en la técnica I y el filtrado obtenido se hierve a reflujo durante 5 minutos. Se enfría y al cabo de algunas horas se filtra, lava y seca.

Las cristalizaciones se hicieron con aproximadamente 5 ml. de ácido acético a ebullición.

Una acidez hasta de 11 N en la muestra no alteró los resultados.

Condiciones experimentales para la hidratación  
del Oxido de Mesitilo.

Se estudiaron los distintos factores que influyen en la velocidad y extensión de la reacción de hidratación del óxido de mesitilo a diacetonalcohol, en medio sulfúrico.

En las distintas experiencias se fué observando la desaparición del Oxido de Mesitilo en función del tiempo por dosajes sucesivos aplicando el método descripto anteriormente.

La formación de diacetonalcohol se controló precipitando su 2,4 dinitrofenilhidrazona.

Así se investigaron las influencias de la acidez y la temperatura obteniéndose los mejores resultados con solución sulfúrica 7 N a 50°C, a partir de soluciones casi saturadas (3% en volumen). Fijadas estas variables se realizaron otras experiencias para decidir cual era la proporción más favorable de óxido de mesitilo respecto a la solución ácida y el tiempo necesario para completar la reacción en esas condiciones. En estos ensayos se partió de sistemas bifásicos, es decir, con óxido de mesitilo sin disolver.

La concentración del mismo fué, por lo tanto, mucho mayor.

Se encontró que la velocidad de reacción y el grado de hidratación disminuían notablemente.

Un tiempo de reacción demasiado prolongado lleva a la formación de propenona.

## Resultados y Conclusiones.

### a) Sobre la influencia de la acidez en la velocidad de hidratación del óxido de mesitilo.

Experiencias realizadas a temperatura ambiente. La concentración inicial del óxido de mesitilo fué 3% en volumen. Cada vez se dosaron 3 ml de solución, correspondientes a 80,7 de óx. mesitilo inicial. Se ensayaron soluciones sulfúricas 1, 3, 5, 7, 9, 11 N.

Cuadro Nº8.  
Acidez: 1 N.

Tiempo		Sol. Br.0,1N	Tiosulfato 0,02N.	Ox.mesitilo	Hidratación
hs.	min.	ml	ml	mg	%
	10	16,23	4,29	75,4	6,6
	40	16,23	7,72	72,0	10,8
2	00	15,15	11,85	62,7	22,3
3	35	12,98	11,71	52,2	35,3
5	00	10,82	8,43	44,8	44,5
9	00	8,66	13,27	29,5	63,4
21	30	6,49	20,62	11,6	85,6
27	00	3,25	7,11	8,9	89,0

Cuadro Nº9.  
Acidez: 3 N.

Tiempo		Sol. Br.0,1N	Tiosulfato 0,02 N.	Ox.mesitilo	Hidratación
hs.	min.	ml.	ml.	mg	%
	12	16,23	13,55	66,3	17,8
1	28	12,98	27,87	37,7	53,8
2	56	7,57	16,63	20,8	74,2
4	23	4,57	10,97	13,1	82,8
6	37	3,25	7,11	9,0	83,8
21	06	2,71	8,69	4,7	94,2
45	00	2,16	6,20	4,5	94,4

La 2,4 dinitrofenilhidrazona preparada al fin de la reacción resultó color carmín. P.F. del producto crudo: 175°C. P.F. del cristalizado: 196-198°C.

Cuadro N°10.

Acidez: 5 N.

Tiempo		Br 0,1 N	Tiosulfato 0,02 N	Ox.mesitilo	Hidratación
hs	min	ml	ml	mg	%
	10	16,17	21,37	52,4	27,6
	45	12,94	33,06	31,0	61,6
1	35	6,47	16,94	15,1	21,3
2	32	4,31	12,19	9,2	28,6
3	05	3,23	8,69	7,3	21,0
45	10	2,16	6,01	4,7	24,2

Cuadro N°11.

Acidez: 7 N.

Tiempo		Br 0,1 N	Tiosulfato 0,02 N	Ox.mesitilo	Hidratación
hs	min	ml	ml	mg	%
	10	16,17	25,90	53,9	33,2
	49	11,86	30,84	19,1	76,3
1	37	4,31	11,91	9,6	28,2
2	20	2,16	3,55	7,1	21,2
3	10	2,16	4,37	6,3	22,2
45	20	2,16	5,14	5,6	23,2

Al fin de la reacción se obtuvo una 2,4 dinitrofenilhidrazona color carmín.  
Recristalizado dió un P.F. de 195°C.

Cuadro N°12.

Acidez: 9 N.

Tiempo		Br 0,1 N	Tiosulfato 0,02 N	Ox.mesitilo	Hidratación
hs	min	ml	ml	mg	%
	5	16,17	18,20	60,9	24,5
	15	14,01	32,95	36,4	54,9
	25	9,70	24,76	23,8	71,1
	37	2,62	27,05	15,7	20,5
1	00	6,47	21,91	10,2	27,4
1	23	4,31	13,06	8,3	22,7
20	36	3,23	9,29	6,7	21,7

La solución se oscureció y al final de la reacción se observó la presencia de residuos gomosos.

**Cuadro N° 12.****Acidez III.**

Tiempo		Br 0,1 N	Tiosulfato 0,02N	Ox.mesitilo	Hidratación
hs	min.	ml.	ml.	mg.	%
	6	16,17	31,10	48,8	39,8
	16	10,78	30,60	22,9	71,6
	26	6,47	18,14	13,9	82,8
	37	5,39	16,23	10,6	87,0
	52	5,39	17,54	9,2	88,6
1	09	3,23	7,92	8,1	90,0

Simultaneamente se controló la marcha de la reacción precipitando la 2,4 dinitrofenilhidrazona del diacetonalcohol formado, utilizando la técnica III anteriormente descrita. Los resultados se muestran en el cuadro siguiente:

**Cuadro N°13.**

Tiempo	2,4 dinitrofenilhidrazonas sin recristalizar	
	Ox. de mesitilo	Diacetonalcohol
min.	mg.	mg.
7	170	115
17	78	220
27	10	225
3 días	0	181



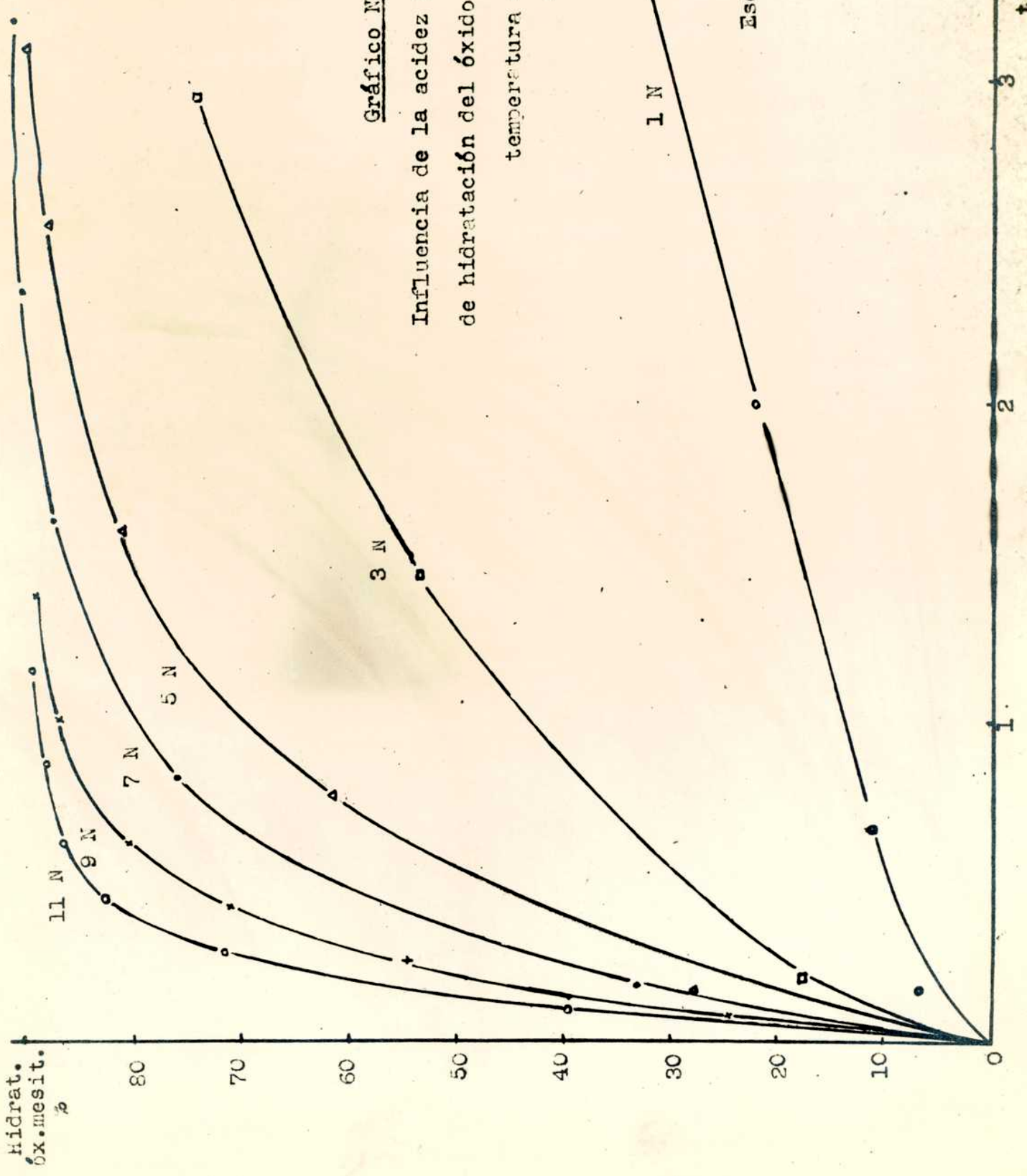


Gráfico N° 4

Influencia de la acidez en la velocidad de hidratación del óxido de mesitilo a temperatura ambiente

Esc. x. 1mm : 1 min  
y. 1mm : 0,5 %

Hidrat. Ox. mesit. %

tiempo (horas)

## Resultados y Conclusiones,

### b) Sobre la influencia de la temperatura en la velocidad de hidratación del óxido de mesitilo.

Se realizaron experiencias con solución sulfúrica 7 N, observando la desaparición del óxido de mesitilo en función del tiempo a 5, 33 y 90°C. La concentración inicial fue, en todos los casos, de 2,6% en volumen. Para los dosajes se tomaron 3 ml. de muestra, lo cual corresponde a 67,3 mg. de mesitilo iniciales.

Dado el gran aumento observado en la velocidad de reacción con la temperatura, se realizó otra experiencia a 90°C con acidez 1 N.

Cuadro nº 14.  
Acidez: 7 N.  
Temper: 5°C.

Tiempo		Br 0,1 N	Tiosulfato 0,02N	Ox.mesitilo	Hidratación
hs.	min.	ml.	ml.	mg.	%
	8	16,17	21,73	58,0	13,8
	24	15,09	17,99	56,3	16,3
	42	12,94	11,93	51,7	23,2
1	26	10,78	12,18	40,9	39,2
2	26	8,62	15,97	26,8	60,8

Cuadro nº 15.  
Acidez: 7 N.  
Temper: 33°C.

Tiempo		Br 0,1 N	Tiosulfato 0,02N	Ox.mesitilo	Hidratación
hs.	min.	ml.	ml.	mg.	%
	8	14,01	33,39	35,9	46,7
	17	10,78	31,11	21,8	67,6
	26	7,55	23,18	14,3	78,8
	39	5,39	17,21	9,6	85,7
1	05	3,23	7,26	8,7	87,1

La 2,4 dinitrofenilhidrazona precipitada a las dos horas de iniciada la reacción presentó un P.F.: 136°C., lo cual indica impurificación por otros compuestos carbonílicos, probablemente propanona.

Cuadro No 16.  
Acidez: 7 g.  
Temp.: 50 C.

Tiempo		Br 0,1 N	Tiosulfato 0,02 N	Oxido mesitilo	Hidratación
hs.	min.	ml.	ml.	mg.	%
	3	12,94	80,94	14,2	78,9
	7	8,62	28,62	14,2	78,9
	12	5,39	14,62	12,1	88,0
	25	3,23	11,25	4,8	92,9

Se observó la formación de residuos gomosos. La 2,4 dinitrofenilhidrazona obtenida a la hora de iniciada la reacción presentaba un P.F.: 85°C.

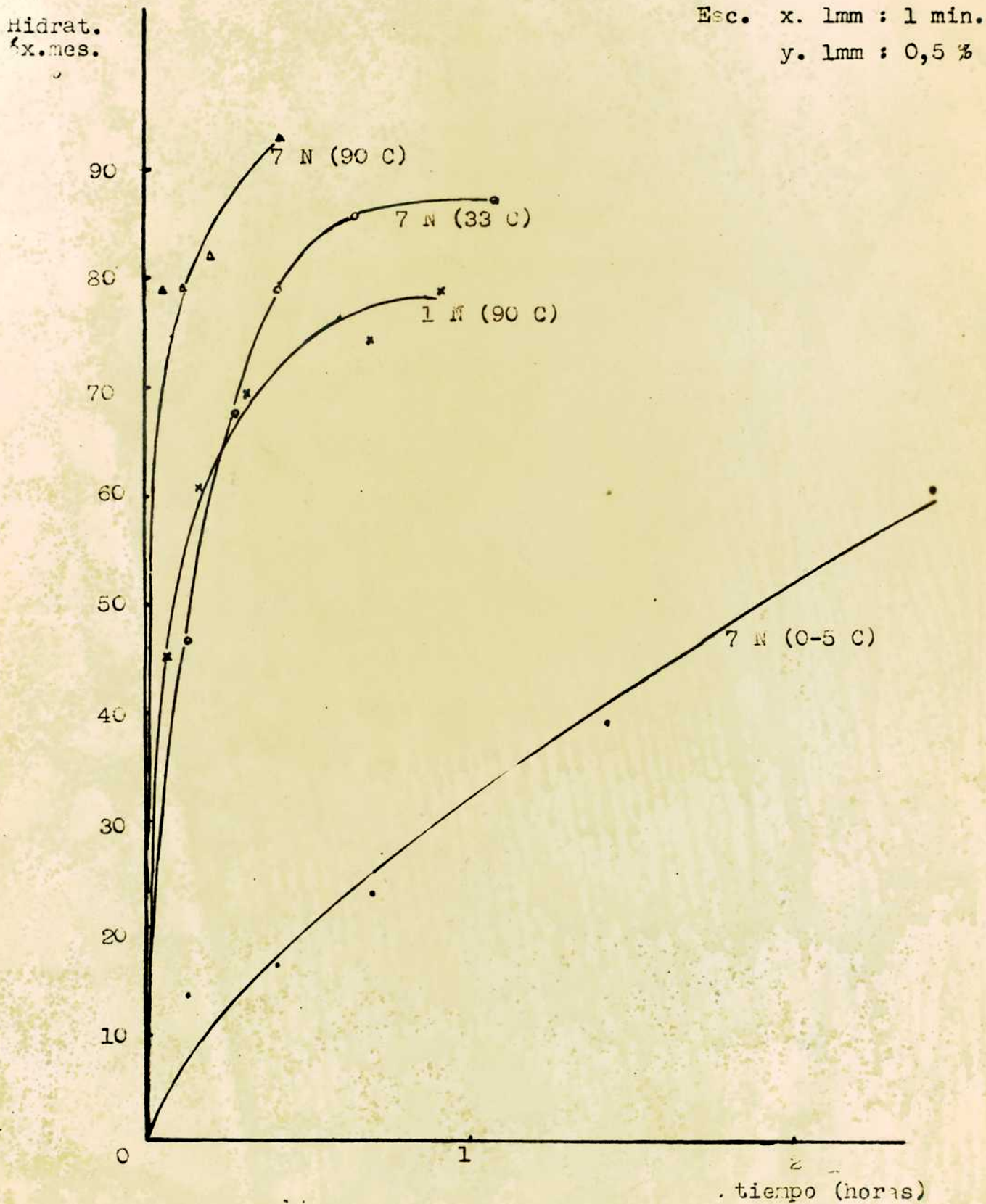
Cuadro No 17.  
Acidez: 1 g.  
Temp.: 50 C.

Tiempo		Br 0,1 N	Tiosulfato 0,02 N	Oxido mesitilo	Hidratación
hs.	min.	ml.	ml.	mg.	%
	4	16,17	43,04	37,1	44,9
	10	10,78	26,96	26,4	60,8
	19	8,39	6,91	20,6	69,4
	42	4,31	3,84	17,4	74,1
	55	4,31	6,84	14,4	78,6

El P.F. de la correspondiente 2,4 dinitrofenilhidrazona cruda fue 170-172°C.

## Gráfico N° 5

Influencia de la temperatura en la velocidad de hidratación  
del óxido de mesitilo



Del estudio de las curvas de hidratación en función del tiempo y de la pureza de las 2,4 dinitrofenilhidrazonas precipitadas, resulta que las condiciones más favorables para la reacción de hidratación del óxido de mesitilo, para las concentraciones ensayadas, son una acidez 7 N y una temperatura de 50°C., aproximadamente.

En tales circunstancias la hidratación prácticamente se completa a la hora. Un tiempo de reacción mayor puede dar lugar a la formación de productos diferentes al diacetonalcohol, según se observa por el descenso del punto de fusión de la 2,4 dinitrofenilhidrazonas.

## Resultados y Conclusiones

### e) Sobre la influencia de la relación óxido de mesitilo solución ácida y del tiempo de reacción.

Se realizaron ensayos con solución sulfúrica 7 N a 50°C., variando la cantidad de óxido de mesitilo inicialmente agregada, con los siguientes resultados:

- Óxido de mesitilo 10% en volumen. Sólo parcialmente soluble. A los 15 minutos de agitación dió una solución clara. Las 2,4 dinitrofenilhidrazonas, obtenidas siguiendo la técnica III detallada anteriormente, son color carmín pero indican abundante óxido de mesitilo sin hidratar.
- Óxido de mesitilo 20% en volumen. A los 30 minutos dió una solución clara. Queda muy pequeña cantidad sin disolver la cual no disminuye con el tiempo. Las 2,4 dinitrofenilhidrazonas son color carmín y muestran mayor hidratación que en la experiencia anterior.
- Óxido de mesitilo 40% en volumen. A los 75 minutos la solución se muestra oscura quedando mucho óxido de mesitilo sin disolver.

Las experiencias se realizaron en erlenmeyer x 80 ml, sumergido en baño de agua mantenido a 50-52°C. Se agitó con agitador eléctrico con varilla de vidrio pasante a través de un corcho que cierra del erlenmeyer. Se llevó la solución ácida a temperatura, agitando, y luego se agregó el óxido de mesitilo correspondiente. Al fin del período elegido se sacó el erlenmeyer, se observó la parte insoluble y se tomó muestra para precipitar la 2,4 dinitrofenilhidrazona.

Por los resultados anteriores se intentó la hidratación a partir de mezclas de 20 volúmenes de óxido de mesitilo y 80 de solución sulfúrica 7 N,

agitándolas durante distintos tiempos, a la temperatura de 50° C. Se usaron cantidades que permitieron la separación de los productos finales por destilación.

La separación del diacetonalcohol y el óxido de mesitilo sinreaccionar de la solución ácida se realizó extrayendo con éter etílico.

### Resultados y Conclusiones

#### Ensayo Nº 1.

Oxido de mesitilo : 80 ml.

Ac. sulfúrico 7 N: 320 ml.

Tiempo de reacción: 30 min.

Eter sulfúrico: 1000 ml en 4 extracciones.

Residuo libre de éter: 80 ml. (Sol.I)

Solubilidad en agua del residuo: 10 ml. de Sol. I más 15 ml. de agua separan 5,5 ml. de insoluble (óx. de mesitilo).

De esta experiencia se deduce que si bien ha habido disolución total del óxido de mesitilo, no ha sido suficientemente hidratado. Por lo tanto deberá aumentarse el tiempo de reacción.

#### Ensayo Nº 2.

Oxido de mesitilo: 100 ml.

Ac. sulfúrico 7 N: 400 ml.

Tiempo de reacción: 1 hora.

Eter sulfúrico: 1100 ml. en 4 extracciones.

Residuo libre de éter: 78 ml.

Solubilidad en agua: agitando intensamente con doble volumen de agua se obtiene una solución turbia la cual no separa

capa insoluble.

Observada la presencia del óxido de mesitilo por la solubilidad en agua y por su 2,4 diatrotrofenilhidrazona, se decidió realizar otro ensayo aumentando el tiempo de reacción.

### Ensayo Nº 3.

Oxido de mesitilo: 500 ml.

Ac. sulfúrico 7 N: 2000 ml.

Tiempo de reacción: 1,5 hs. a 50 C.  
0,5 hs. de 50 a 25 C.

Eter sulfúrico: 5000 ml. en 6 extracciones

Por destilación a presión reducida se obtuvieron, aproximadamente, 100 ml. de diacetonalcohol ( $D_{25}^{25} = 0,9269$ , correspondiente a una pureza de 98% (20).

Se decidió seguir aumentando el tiempo de reacción.

### Ensayo Nº 4.

Oxido de mesitilo: 490 ml.

Ac. sulfúrico 7 N: 1960 ml.

Tiempo de reacción: 4 hs. a 50° C.  
0,5 hs. de 50° a 25° C.

Eter sulfúrico: 5000 ml. en 6 extracciones

Residuo libre de éter: 375 ml.

Análisis del residuo: 5 ml. se diluyen a 250 ml. (Sol. A)  
Cada determinación se realiza con 5 ml. Sol. A  
y 10,78 ml. de sol. Br 0,1 N.  
I<sup>a</sup>. Deter.) Tiosulfato 0,02N gast.: 18,25 ml.  
II<sup>a</sup>. Deter.) " " " " 18,04 ml.  
Promedio: 18,15 ml., corresp. a 35,1 mg. óx. mes.

Oxido de mesitilo en el residuo : 131 g.

Destilación: La cantidad y composición de cada fracción obtenida se muestran en el cuadro siguientes:



<b>Muestra</b>	<b>Volumen</b>	<b>Densidad 25 C</b>	<b>Peso</b>	<b>Ox.mesitilo</b>	<b>Diacetonalcchol</b>
-	ml	g/ml	g	g	g
1	136	0,870	118	110	8
2	87	0,917	82	17	35
3	81	0,930	47	6	41

**Oxido de mesitilo recuperado: 133 g (análisis: 131 g.)**

**Diacetonalcchol obtenida: 84 g.**

**El rendimiento en diacetonalcchol fué semejante al obtenido en el ensayo nº 3.**

**Se concluye que con estas soluciones más concentradas en óxido de mesitilo la hidratación se produce con menor velocidad y rendimiento que la observada en las soluciones diluidas estudiadas anteriormente.**

### Experimental.

El óxido de mesitilo usado fué preparado a partir de diacetonalcohol "Atanor" por destilación sobre iodo (14). En la rectificación se separó la fracción destilada entre 128-130° C.

La reacción fué hecha, en cada caso, en un balón de tres bocas esmeriladas. En la central (N° 45/50) se adaptó un cierre a mercurio y en una de las laterales un refrigerante a reflujo. La agitación se realizó por medio de un agitador mecánico provisto de varilla de vidrio. La temperatura se mantuvo con un baño de agua conservado a 50-52° C. La extracción etérea se realizó por agitación intensa en el mismo dispositivo y separación de capas en ampolla de decantación.

Se secó la solución etérea dejándola en contacto durante una noche con sulfato de sodio anhidro.

La evaporación del éter se realizó en un balón provisto de columna fraccionadora de 50 cm., llena de anillos Raschig. Se calentó con baño de agua y resistencias de inmersión destilando el éter a 35-36 C., aproximadamente. Se completó la eliminación del éter reduciendo la presión de destilación. Sobre esa solución se realizaron los ensayos de solubilidad en agua por agitación en una probeta de 25 ml. y la precipitación de las 2,4 dinitrofenilhidrazonas utilizando la técnica III, descripta anteriormente.

La destilación de estas soluciones se hizo a presión reducida, recogiendo-se distintas fracciones. En cada fracción se dosó el óxido de mesitilo por el método habitual.

### Conclusiones.

- 1.- La velocidad de hidratación del óxido de mesitilo a diacetonalcohol en medio sulfúrico, aumenta con la acidez.
- 2.- La velocidad de hidratación crece con el aumento de temperatura.
- 3.- Acidez o temperatura demasiados altas producen, rápidamente productos secundarios.
- 4.- Partiendo de soluciones saturadas a temperatura ambiente de óxido de mesitilo en ácido sulfúrico (ca. 3% en volumen), las mejores condiciones para la hidratación son, aproximadamente, acidez 7 N y temperatura 50° C.
- 5.- La velocidad y la extensión de la hidratación disminuyen al aumentar la concentración del óxido de mesitilo.
- 6.- Es posible la preparación de diacetonalcohol por la hidratación del óxido de mesitilo, sin reacciones laterales. Para obtener buenos rendimientos debe trabajarse con soluciones diluidas.

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature]*

*[Handwritten initials]*

## Bibliografía

- 1.- A new process for the separation of colorless substances. H. Brockmann, Fritz Volpers. Chem.Ber. 80, 77 (1947)  
Chem.Abs. 41, 3072
- 2.- The infrared and ultraviolet absorption spectra of two isomers of mesityl oxide. H.F. Gray, R.S. Rasmussen, E.D. Tunnicliff. J.Am.Chem.Soc. 69, 1630 (1947).
- 3.- The effect of molecular environment on the absorption spectra of organic compounds in solution. Compounds containing the chromophore C-C-C-N. L.K. Evans, A.E. Gillam. J.Chem.Soc. 565 (1943).
- 4.- Absorption spectra of mesityl oxide. R. Alan Morton. J.Chem.Soc. 719 (1926).
- 5.- Raman Effekt und Konstitutions Probleme. Keto-Enol Tautomerie bei  $\beta$  Diketonen und  $\beta$  Keto-säure-estern. Ber. 67, 1465 (1934).
- 6.- Polarographic studies of oxygen-containing organic compounds. C.O. Hillits, C. Ricciuti, H.B. Knight, P. Swern Anal.Chem. 24, 785 (1952).
- 7.- The hydration of unsaturated compounds. The oxonium complex constant of mesityl oxide. D. Pressman, L. Brewer, H.J. Lucas. J.Am.Chem.Soc. 64, 1117 (1942).
- 8.- The hydration of unsaturated compounds. The rate of hydration of trans-crotonaldehyde. The equilibrium between trans-crotonaldehyde and aldol in dilute aqueous solution. Einstein, H.J. Lucas. J.Am.Chem.Soc. 59, 1461 (1937).
- 9.- Acid and salt effects in catalysed reactions. Catalytic effects in the iodination of mesityl oxide. H. Medforth Dawson, A. Key. J.Chem.Soc. 2154 (1928).
- 10.- The hydration of unsaturated compounds. The hydration rate of isobutene in dilute nitric acid. H.J. Lucas, W.F. Eberz. J.Am.Chem.Soc. 56, 460 (1934).
- 11.- Problems in estimation of unsaturated hydrocarbons in gases. Some factors in bromination with potassium bromide-bromate mixture. Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 3, 108 (1931).
- 12.- Determination of isopropyl alcohol, diacetone alcohol and 2 methyl 2,4 pentanediol. F.J. Frere, J.J. Buzs. Anal.Chem. 21, 616 (1949).
- 13.- Métodos de Estadística. G. E. Snedecor. Año 1948.
- 14.- Síntesis orgánicas. H. Gilman, A.H. Blatt. I, 335 (1950-).
- 15.- Official methods of analysis of the Ass. Off.Agric.Chem.

(A.O.A.C.) Año 1950, pag. 584.

- 16.- The identification of carbonyl compounds by use of 2,4 dinitrophenylhydrazine. C.F.H. Allen. J. Am. Chem. Soc. 52, 2955 (1930).
- 17.- 3 nitrobenzohydrazones, 2-4 dinitrophenylhydrazones and the separation of hydrazones by adsorption. H.H. Strain. J. Am. Chem. Soc. 57, 758 (1935).
- 18.- Identification of organic compounds. Shriner and Fuson. Año 1940, pág. 221.
- 19.- Análisis orgánico cualitativo. O. Kamm. 1922.
- 20.- Nuevos catalizadores para la síntesis del diacetonalcohol. A. Sadler. Tesis Ddo. en Química Bs.As. (1951).