QUIMICA ORGANICA

(Extractado de "Ph" N.º 1 y 2 de 1919)

COMPUESTOS MAGNESIANOS DE GRIGNARD

METODO DE PREPARACION DE ESTOS COMPUESTOS. IMPORTANCIA DE DICHOS COMPUESTOS DESDE EL PUNTO DE VISTA DE SU APLICACION EN LAS SINTESIS DE LAS FUNCIONES DE LA QUIMICA ORGANICA.

De la misma manera que los radicales alcohólicos, llamados también alkilos, que responden a la fórmula general $CnH^2n + 1$ se unen a los metaloides (como ser: el nitrógeno, el fósforo, el arsénico, etc.), para formar las aminas, fosfinas y arsinas, también se unen estos radicales alkilos a los metales (como ser: el zinc, el magnesio, etc.), para formar así los compuestos órgano-metálicos.

Los compuestos órgano-metálicos que primero se emplearon, fueron los del zinc, que hoy solamente tienen para nosotros un interés histórico, puesto que fueron completamente abandonados cuando se conocieron los compuestos magnesianos de Grignard.

El gran inconveniente que tienen los zinc-alkilos, que así se les llama también a los compuestos órgano-metálicos del zinc, es que en contacto con el oxígeno del aire, se inflaman muy fácilmente.

De aquí que la manipulación con estos compuestos presente algún peligro para el operador. Este inconveniente no lo presentan los compuestos magnesianos de Grignard.

Los zinc-alkilos y los magnesio-alkilos, responden a una misma fórmula general, que sería

$$Mg < \begin{matrix} Cn\ H^2n + 1 \\ Cn\ H^2n + 1 \end{matrix}$$

para el magnesio, y

$$Zn < \begin{matrix} Cn\ H^2n + 1 \\ Cn\ H^2n + 1 \end{matrix}$$

para el zinc. También se emplea el mismo método de preparación, ya se quiera obtener los zinc-alkilos o los magnesio-alkilos.

Es necesario hacer notar que, además de emplearse los compuestos órgano-metálicos que respondan a la fórmula antes indicada, en las síntesis de las funciones de la química orgánica, se emplean generalmente con ese mismo fin, otros compuestos que se denominan compuestos órgano-halógeno-metálicos.

En estos compuestos órgano-halógeno-metálicos, el magnesio, zinc, etc., aparecen teniendo una de sus valencias saturadas con un radical alkilo y la otra con un elemento halógeno; por ejemplo, el yodo.

La fórmula general de los compuestos órgano-halógeno-magnesianos y órgano-halógeno-zíncicos, es respectivamente:

$$Mg < \begin{matrix} Cn\ H^2n + 1 \\ x \end{matrix} \quad y \quad Zn < \begin{matrix} Cn\ H^2n + 1 \\ x \end{matrix}$$

En estas dos fórmulas, x representa al elemento halógeno.

Método de preparación de estos compuestos

Consiste este método de preparación en tratar el magnesio con un derivado halogenado monosubstituído de las parafinas, cuya fórmula general es $Cn\ H^2n + 1\ x$.

Supongamos que hacemos reaccionar el magnesio con el yoduro de metilo. La reacción sería:

$$Mg + CH^3I = Mg < \begin{matrix} CH^3 \\ I \end{matrix}$$

Obtendríamos así un compuesto órgano-halógeno-magnesiano que responde a la fórmula

$$Mg < \begin{matrix} Cn\,H^2n + 1 \\ X \end{matrix}$$

y que en este caso sería el yoduro de metil-magnesio.

Si después de haberse formado el yoduro de metil-magnesio, reaccionara una nueva molécula de yoduro de metilo, obtendríamos el compuesto órgano-magnesiano que responde a la fórmula

$$Mg < \begin{matrix} Cn\,H^2n + 1 \\ Cn\,H^2n + 1 \end{matrix}$$

la reacción sería

$$Mg < \begin{matrix} CH^3 \\ I \end{matrix} + CH^3I = I^2 + Mg < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Pero la reacción entre el magnesio y el derivado halogenado monosubstituído de las parafinas ($CH^3\,I$) no se produce directamente.

Es necesario, para que se reproduzca la reacción entre el magnesio y el $CH^3\,I$, hacer intervenir el éter ($C^2\,H^5 - O - C^2\,H^5$) que actúa como catalizador y como vehículo de reacción.

Para explicar estas reacciones en el seno del éter, se supone que se forman en el transcurso de la reacción compuestos transitorios que resultan de la unión del magnesio con el derivado halogenado monosubstituído de las parafinas, y con una molécula de éter, o bien compuestos transitorios que resultan de la unión del magnesio con el derivado halogenado-monosustituído de las parafinas, y con dos moléculas de éter.

En el caso de que interviniera una sola molécula de éter en la formación del compuesto transitorio, el oxígeno de la molécula de éter actuaría como tetravalente, y la reacción sería:

$$Mg + CH^3I + C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 = \begin{matrix} CH^3\,Mg \\ I \end{matrix} > O < \begin{matrix} C^2\,H^5 \\ C^2\,H^5 \end{matrix}$$

En el caso de que intervinieran dos moléculas de éter en la formación del compuesto transitorio, el oxígeno de la molécula de éter funcionaría también como tetravalente y el halógeno (en este caso, el yodo), actuaría como trivalente. La ecuación sería:

$$Mg + CH^3I + C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 + C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 = \begin{matrix} C^2\,H^5 \\ C^2\,H^5 \end{matrix} > O = \begin{matrix} I \\ Mg \\ | \\ CH^3 \end{matrix} > O < \begin{matrix} C^2\,H^5 \\ C^2\,H^5 \end{matrix}$$

Tanto este compuesto transitorio como el anterior, después de haberse formado, experimentan un desdoblamiento que regenera al éter y se obtiene el compuesto órgano-halógeno-magnesiano.

Importancia de los compuestos órgano-halógenos-magnesianos desde el punto de vista de su aplicación en la síntesis de las funciones de la química orgánica. Preparación de hidrocarburos saturados o parafinas ($Cn\,H^2n + 2$)

Se pueden obtener hidrocarburos saturados, descomponiendo por la acción del HOH los compuestos órgano-halógeno-magnesianas.

Ejemplo:

$$Mg < \begin{matrix} I \\ CH^3 \end{matrix} + H\ OH = CH^4 + Mg < \begin{matrix} OH \\ I \end{matrix}$$

Se pueden obtener, además, descomponiendo por la acción del HOH, los compuestos órgano-magnesianos.

Ejemplo:

$$Mg < \begin{matrix} CH^3 & H\ OH \\ CH^3 + & H\ OH \end{matrix} = 2\ CH^4 + Mg < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Otro procedimiento consiste en hacer reaccionar un alcohol (el alcohol etílico, por ejemplo), con un compuesto órgano-halógeno-magnesiano.

Ejemplo:

$$C^2H^5O\ H + CH^3\ Mg\text{-}I = CH^4 + C^2H^5\text{-}O\text{-}Mg\text{-}I$$

En esta reacción hemos obtenido una molécula de metano y otra de etanol yodo-magnesiano.

El etanol-yodo-magnesiano, es descompuesto por la acción del H^2 O en etanol y en hidrato yodo-magnesiano.

La reacción sería:

$$C^2H^5\text{-}O\text{-}\ Mg\text{-}I + HO\ H = Mg < \begin{matrix} OH \\ I \end{matrix} + C^2H^5\text{-}OH$$

Descomponiendo los compuestos órgano-magnesianos por los derivados halogenados mono-substituídos de las parafinas, también se obtienen hidrocarburos saturados.

Ejemplo:

$$Mg < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} + 2\ CH^3I = MgI^2 + 2\ C^2H^6$$

Preparación de hidrocarburos etilénicos (Cn H^2n)

Por la acción de un derivado halogenado monosubstituído de un hidrocarburo etilénico (olefinas), sobre un compuesto órgano-magnesiano.

$$Mg < \begin{matrix} CH^3 \\ I \end{matrix} + 2 \begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CHI \end{matrix} = Mg\ I^2 + 2\ CH^2 = CH\text{-}CH^3$$

Preparación de hidrocarburos acetilénicos (Cn H^2n - 2)

Por la acción de un derivado halogenado monosubstituído de un hidrocarburo acetilénico sobre un compuesto órgano-magnesiano.

Ejemplo:

$$Mg < \begin{matrix} CH^2\text{-}CH^3 \\ CH^2\text{-}CH^3 \end{matrix} + 2 \begin{matrix} CH \\ \| \\ CI \end{matrix} = Mg\ I^2 + 2\ CH \equiv C\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

Preparación de alcoholes primarios

Los compuestos órgano-halógeno-magnesianos reaccionan con el aldehído fórmico $H\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$ y forman alcoholes primarios.

Este es el único caso en que, reaccionando un compuesto órgano-halógeno-magnesiano con un aldehído, se obtienen alcoholes primarios.

$$H\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + Mg < \begin{matrix} I \\ CH^3 \end{matrix} = H\text{-}\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}}}\text{-}O\text{-}Mg\text{-}I \quad (1)$$

En la primera faz de la reacción se forma un compuesto complejo (1).

En la segunda faz de la reacción y por la acción del HOH, el compuesto complejo se desdobla y obtenemos el alcohol primario.

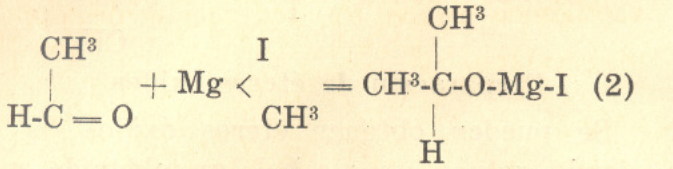
Ejemplo:

$$H\text{-}\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}}}\text{-}O\text{-}\ Mg\text{-}I + HO\ H = Mg < \begin{matrix} I \\ OH \end{matrix} + \overset{CH^2OH}{\underset{CH^3}{|}}$$

Preparación de alcoholes secundarios

Los compuestos órgano-halógeno-magnesianos, reaccionan con cualquier aldehído que no sea el fórmico y forman alcoholes secundarios.

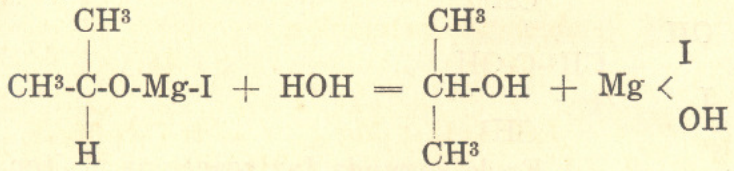
Ejemplo:



En la primera faz de la reacción y como en el caso anterior, se forma un compuesto complejo (2).

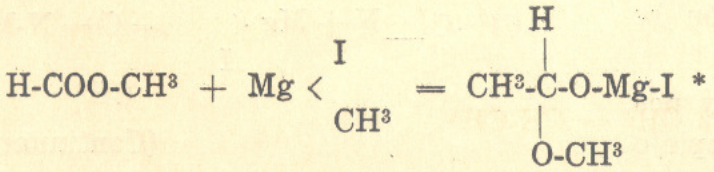
En la segunda faz de la reacción y por la acción del HOH, el compuesto complejo se desdobla y obtenemos el alcohol secundario.

Ejemplo:



Los compuestos órgano-halógeno-magsianos, reaccionan con los éteres, sales o esteres del ácido fórmico y producen alcoholes secundarios. Este es el único caso en que, reaccionando un compuesto órgano-halógeno-magnesiano con un éter sal de ácido orgánico, se obtienen alcoholes secundarios.

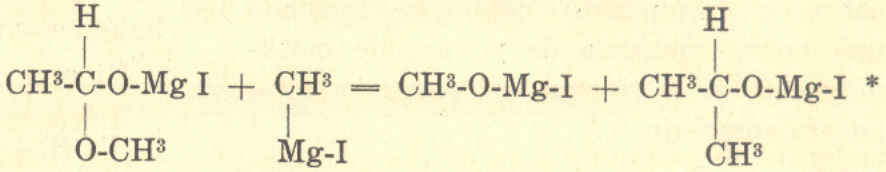
Ejemplo:



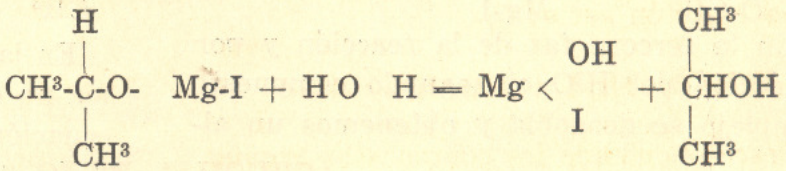
En la primera faz de la reacción actúa el yoduro de metil-magnesio con un éter del ácido fórmico (en este caso, el formiato de metilo) y se origina un compuesto complejo. *

En la segunda faz de la reacción, actúa sobre dicho compuesto complejo una segunda molécula del compuesto órgano-halógeno-magnesiano y se obtiene un segundo compuesto complejo. *

Ejemplo:

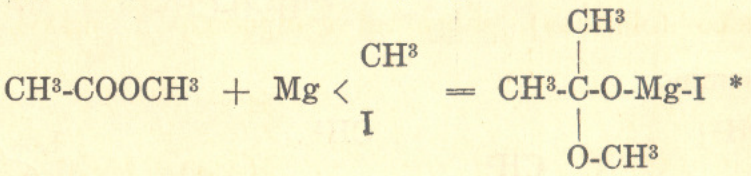


En la tercera faz de la reacción y por la acción del HOH, el compuesto complejo se desdobla y obtenemos el alcohol secundario. Ejemplo:

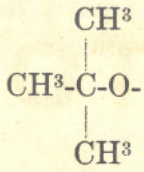


Preparación de alcoholes terciarios

Los compuestos órgano-halógeno-magnesianos, reaccionan con cualquier éter sal de ácido orgánico a excepción de los éteres del ácido fórmico y forman alcoholes terciarios. Ejemplo:



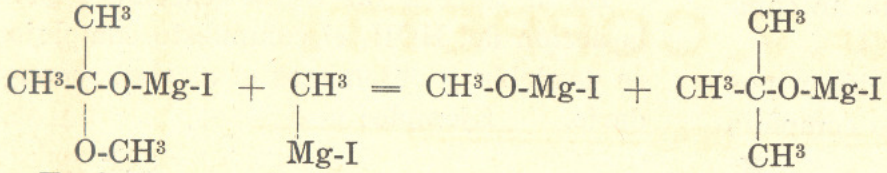
En la primera faz de la reacción actúa el yoduro de metil-magnesio con el éter sal de ácido orgánico (en este caso, el



acetato de metilo), y se obtiene un compuesto complejo. *

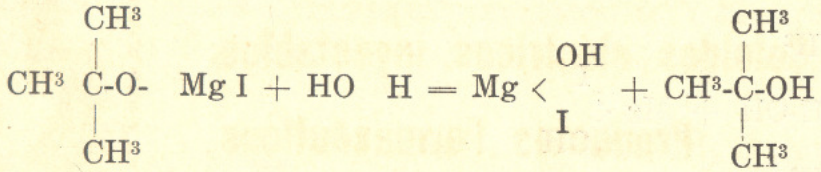
En la segunda faz de la reacción actúa sobre el compuesto complejo formado una nueva molécula de yoduro de metil-magnesio y se forma un segundo compuesto complejo. *

Ejemplo:



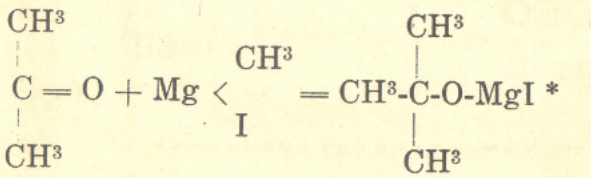
En la tercera faz de la reacción y por la acción del H^2O el segundo compuesto complejo se desdobla y obtenemos un alcohol terciario.

Ejemplo:



Los compuestos órgano-halógeno-magnesianos reaccionan con las acetonas y forman alcoholes terciarios

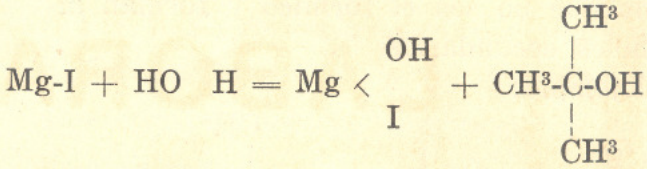
Ejemplo:



En la primera faz de la reacción se forma un compuesto complejo.

En la segunda faz de la reacción y por la acción del HOH el compuesto complejo se desdobla y se obtiene el alcohol terciario.

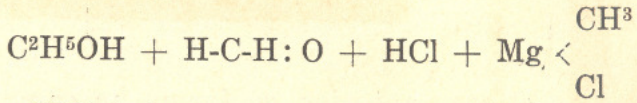
Ejemplo:



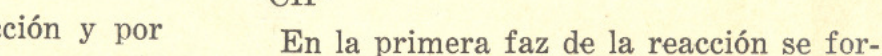
Preparación de éteres óxidos

Se pueden obtener éteres óxidos haciendo actuar un alcohol, un aldehído y un hidrácido con un compuesto órgano-halógeno-magnesiano.

Ejemplo:



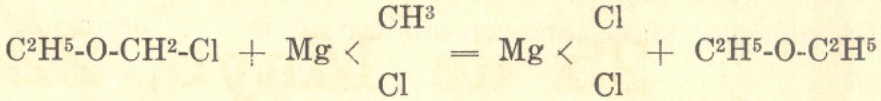
En la primera faz de la reacción se forma un éter óxido monoclorado, según esta ecuación:



$$C^2H^5OH + HCHO + HCl = H^2O + C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}Cl\ *$$

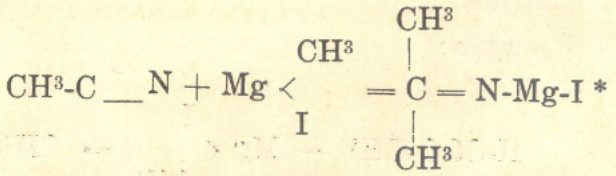
En la segunda faz reacciona el éter óxido monoclorado con el compuesto órgano-halógeno-magnesiano y se obtiene el éter óxido.

Ejemplo:



Preparación de acetonas

Los nitrilos reaccionan con los compuestos órgano-halógeno-magnesianos y forman acetonas. Ejemplo:



(Continuará).