QUIMICA ORGANICA

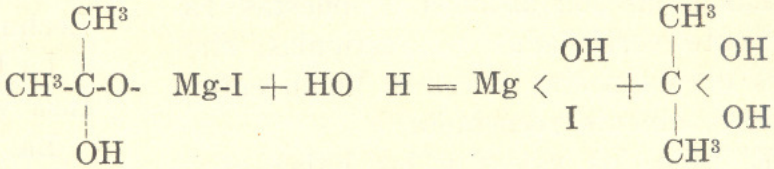
COMPUESTOS MAGNESIANOS DE GRIGNARD

(Conclusión)

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

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

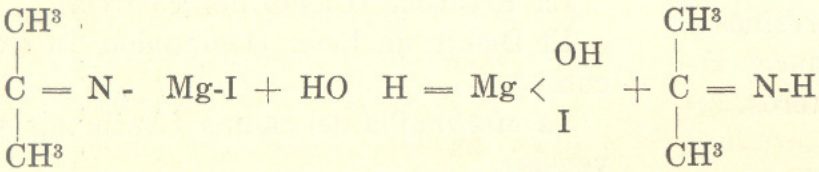
En la segunda faz de la reacción y por la acción del H^2O, el compuesto complejo se desdobla y se forma una imina.



$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3\text{-}C\text{-}O\text{-} \\ | \\ OH \end{array} \quad Mg\text{-}I + HO \quad H = Mg < \begin{array}{c} OH \\ \\ I \end{array} + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C < \begin{array}{c} OH \\ \\ OH \end{array} \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Ejemplo:

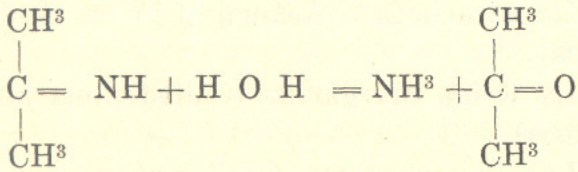
$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C = N\text{-} \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad Mg\text{-}I + HO \quad H = Mg < \begin{array}{c} OH \\ \\ I \end{array} + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C = N\text{-}H \\ | \\ CH^3 \end{array}$$



En la tercera faz de la reacción y por la acción del H^2O, la imina se desdobla y obtenemos la acetona.

Ejemplo:

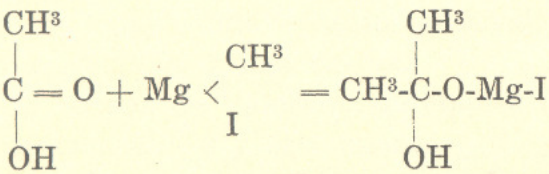
$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C = \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad NH + H\ O\ H \quad = NH^3 + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C = O \\ | \\ CH^3 \end{array}$$



Los ácidos orgánicos reaccionan con los compuestos órgano-halógeno-magnesianos y forman acetonas.

Ejemplo:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C = O \\ | \\ OH \end{array} + Mg < \begin{array}{c} CH^3 \\ \\ I \end{array} = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3\text{-}C\text{-}O\text{-}Mg\text{-}I \\ | \\ OH \end{array}$$



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

En la segunda faz de la reacción y por la acción del H^2O, el compuesto complejo se desdobla y obtenemos un hidrato de acetona.

Ejemplo:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3\text{-}C\text{-}O\text{-} \\ | \\ OH \end{array} \quad Mg\text{-}I + HO \quad H = Mg < \begin{array}{c} OH \\ \\ I \end{array} + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C < \begin{array}{c} OH \\ \\ OH \end{array} \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

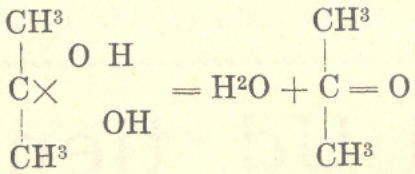
Ejemplo:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C = \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad NH + H\ O\ H \quad = NH^3 + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C = O \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Una regla establecida por Erlenmeyer (1), dice: "cuando varios hidroxilos se unen a un mismo átomo de carbono, la combinación es inestable o lábil y fácilmente da origen a otra distinta con separación de una molécula de H^2O". De modo que, según esta regla, el hidrato de acetona formado pierde una molécula de H^2O y obtenemos la acetona.

Ejemplo:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \times \begin{array}{c} O\ H \\ \\ OH \end{array} \\ | \\ CH^3 \end{array} = H^2O + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C = O \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

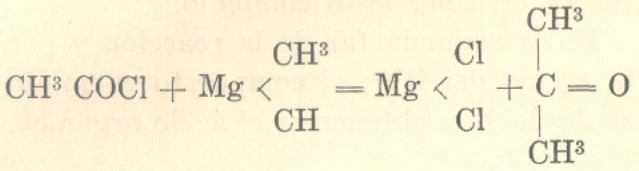


Los cloruros de radical ácido reaccionan con los compuestos órgano-halógeno-magnesianos y forman acetonas.

---

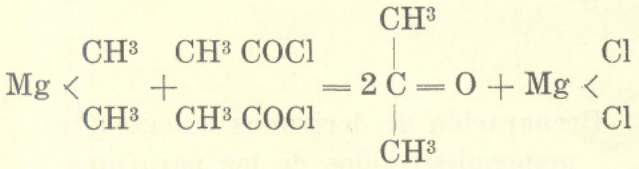
(1) Cuando el resto de la molécula es electro-negativo, pueden estar unidos al mismo átomo de carbono varios hidroxilos y resultar un cuerpo perfectamente estable. Tal sucede con el hidrato de cloral, cuya fórmula es: $H\text{-}\begin{array}{c} C\text{-}Cl^3 \\ | \\ C < \begin{array}{c} OH \\ \\ OH \end{array} \end{array}$

Ejemplo:

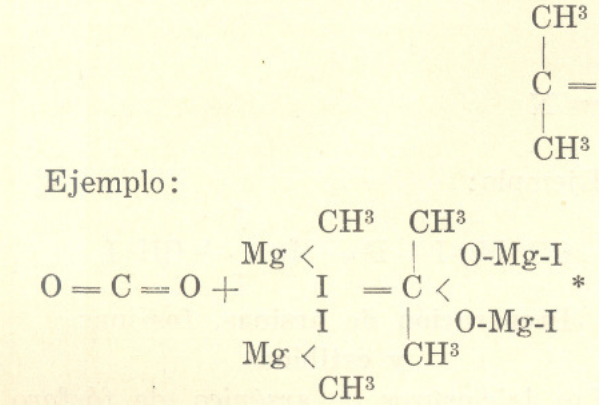


Los cloruros de radical ácido reaccionan con los compuestos órgano-magnesianos y forman acetonas.

Ejemplo:



El anhidrido carbónico reacciona con dos moléculas de un compuesto órgano-halógeno-magnesiano y forma acetonas.



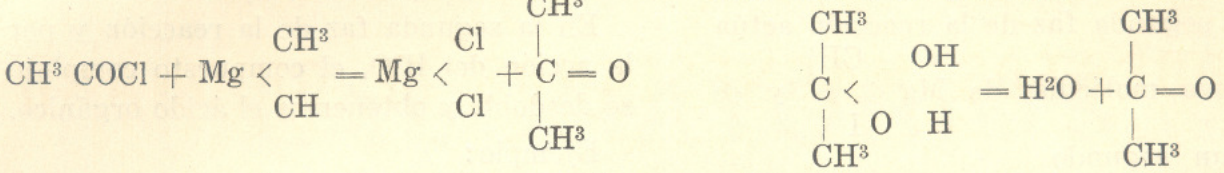
Ejemplo:

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

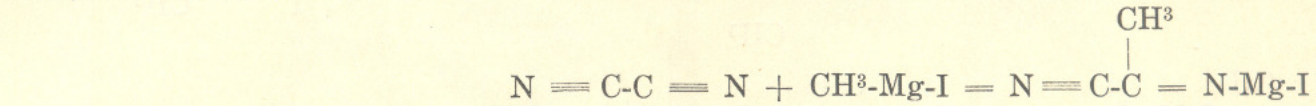
En la segunda faz de la reacción y por la acción del H^2O, el compuesto complejo se desdobla y se forma el hidrato de acetona.

Ejemplo:

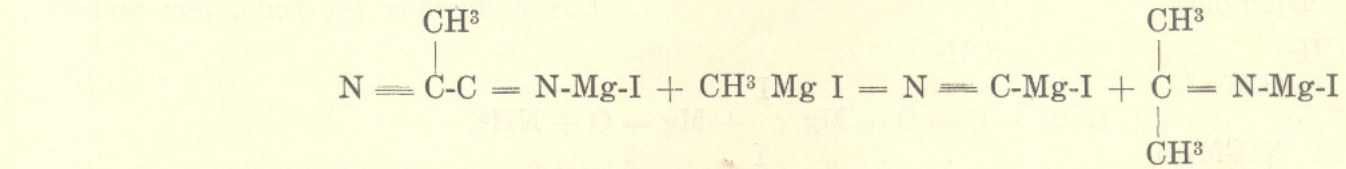
El hidrato formado pierde H^2O y se transforma en acetona.



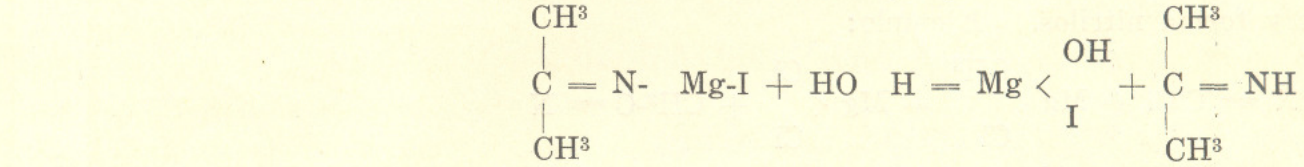
El cianógeno reacciona con los compuestos órgano-halógeno-magnesianos y forman acetonas. Ejemplo:



En la primera faz de la reacción se forma un compuesto complejo. En la segunda faz de la reacción y por la acción de una nueva molécula de yoduro de metil-magnesio, se forma un segundo compuesto complejo. Ejemplo:

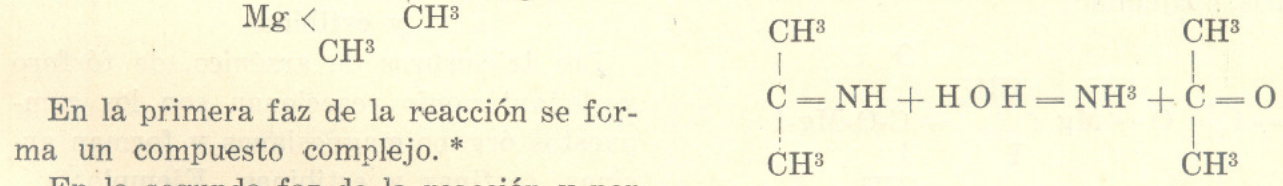


En la tercera faz de la reacción y por la acción del H^2O, el segundo compuesto complejo se desdobla y obtenemos una imina. Ejemplo:



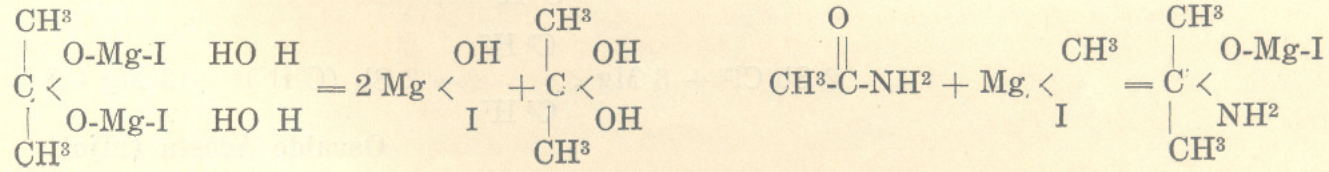
Y como hemos visto anteriormente, la imina, por la acción del H^2O, se transforma en acetona y amoníaco.

Ejemplo:



Las amidas reaccionan con los compuestos órgano-halógeno-magnesianos y forman acetonas.

Ejemplo:



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

En la segunda faz de la reacción actúa una nueva molécula, de $Mg < {CH^3 \atop I}$ y se forma un segundo compuesto complejo.

Ejemplo:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \quad O\text{-}Mg\text{-}I \\ C < \\ | \quad NH^2 \\ CH^3 \end{array} + Mg < {CH^3 \atop I} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \quad O\text{-}Mg\text{-}I \\ C < \\ | \quad NH\text{-}Mg\text{-}I \\ CH^3 \end{array} + CH^4$$

Por la acción del H^2O sobre el 2.º compuesto complejo se obtiene la acetona.

Ejemplo:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \quad O\text{-}Mg\text{-}I \\ C < \\ | \quad NH\text{-}Mg\text{-}I \\ CH^3 \end{array} + HOH = \begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ C = O \\ | \\ CH^3 \end{array} + Mg < {I \atop I} + Mg = O + NH^3$$

Preparación de nitrilos

El cloruro de cianógeno reacciona con los compuestos órgano-halógeno-magnesianos y forma nitrilos. Ejemplo:

$$N \equiv C\,Cl + Mg < {CH^3 \atop Cl} = Mg < {Cl \atop Cl} + CH^3\text{-}C \equiv N$$

Preparación de ácidos

El anhidrido carbónico reacciona con una molécula de un compuesto órgano-halógeno-magnesiano y forma ácidos orgánicos. Ejemplo:

$$O = C = O + Mg < {CH^3 \atop I} = \begin{array}{l} O \\ \| \\ C\text{-}O\text{-}Mg\text{-}I \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

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

En la segunda faz de la reacción y por la acción del H^2O, el compuesto complejo se desdobla y obtenemos el ácido orgánico.

Ejemplo:

$$\begin{array}{l} O \\ \| \\ C\text{-}O\text{-} \\ | \\ CH^3 \end{array} Mg\text{-}I + HO\ H = Mg < {OH \atop I} + \begin{array}{l} CO\text{-}OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Preparación de derivados halogenados monosubstituídos de las parafinas

Los halógenos (el yodo, por ejemplo), reaccionan con los compuestos órgano-halógeno-magnesianos y forman derivados halogenados de las parafinas.

Ejemplo:

$$CH^3\text{-}Mg\text{-}I + I^2 = Mg < {I \atop I} + CH^3\,I$$

Preparación de arsinas, fosfinas y estibinas

Los tricloruros de arsénico, de fósforo y de antimonio reaccionan con los compuestos órgano-magnesianos y forman arsinas, fosfinas y estibinas. Ejemplo:

$$2\ As\ Cl^3 + 3\ Mg < {CH^3 \atop CH^3} = 2\ As\ (CH^3)^3 + 3\ Cl^2\ Mg$$

$$2\ PCl + 3\ Mg < {C^2H^5 \atop C^2H^5} = 2\ P\ (C^2H^5)^3 + 3\ Mg\ Cl^2$$

$$2\ Sb\ Cl^3 + 3\ Mg < {C^3H^7 \atop C^3H^7} = 2\ Sb\ (C^3H^7)^3 + 3\ Mg\ Cl^2$$

Osvaldo Acosta (hijo).