

# BOLETIN DEL INSTITUTO DE QUIMICA

U. N. A. M.

EDITADO POR

A. SANDOVAL L. y F. WALLS

Dirección: Torre de Ciencias Piso 11, Ciudad Universitaria.  
México 20, D. F.

*Este boletín se publicó con la ayuda económica del Instituto Nacional  
de la Investigación Científica.*

---

VOL. 20

1968

---

Bol. Inst. Quím. Univ. Nacl. Autón. Méx. 20, 3-18 (1968).

## REACCION DE OLEFINAS CON CLORATO DE POTASIO EN MEDIO ACIDO

*A. Pérez Alonso, M. Salomón y F. Walls*

Contribución N° 257 del Instituto de Química.

Recibido, mayo 10, 1968.

Recientemente se estudió en este Instituto la reacción de la N-bencil-3-pirrolina con clorato de potasio en medio acético-clorhídrico, habiéndose obtenido el derivado diclorado, la clorhidrina y el acetato de la clorhidrina.<sup>1</sup> En este trabajo se desea dar a conocer los resultados obtenidos al llevar a cabo este tipo de reacciones con el ciclohexeno y el ciclo-octeno.

El ciclohexeno produjo, bajo diversas condiciones de reacción especificadas en las Tablas I y II, clorociclohexano 1; *trans*-1,2-diclorociclohexano 2; *trans*-2-clorociclohexano-3; éter *trans*-2,2'-diclorodicyclohexílico 4 y *trans*-1-cloro-2-formoxiclohexano 5.

En las Tablas III y IV se encuentran las condiciones de reacción del ciclo-octeno, mediante las cuales se obtuvo clorociclo-octano 6; *trans*-1,2-diclorociclo-octano 7; *trans*-2-clorociclo-octanol 8 y *trans*-1-cloro-2-formoxiclo-octano 9.

## PARTE EXPERIMENTAL\*

*Preparación de ciclohexeno.*<sup>2</sup>

En un matraz de 250 ml se colocaron 100 g de ciclohexanol y se añadieron 2 ml de ácido sulfúrico concentrado y se destiló a presión ordinaria (585 mm), calentando en un baño de aceite a 170°, hasta aparición de humos blancos y olor de anhídrido sulfuroso persistente. El agua y el ciclohexeno destilados se separaron y el ciclohexeno se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y se redestiló a 74° (585 mm), obteniéndose 58 g de ciclohexeno puro.

*Purificación de ciclo-octeno.*

Se purificaron 100 g de *cis*-ciclo-octeno,\*\* por destilación fraccionada en columna de banda giratoria de platino de 75 cm Nester-

---

\*Los puntos de fusión se determinaron en un bloque de Kofler. Cuando se purificaron los compuestos por cromatografía en columna, al decir sílice, se entiende como gel de sílice Grace Davison grado 922; cuando se dice alúmina, se debe entender alúmina Alcoa F-20 de 80-200 mallas. Para cromatoplasas o cromatoplasas preparativas, cuando se dice sílice se refiere a la gel de sílice G. Merck de 10-40 micras o alúmina a la alúmina G. Merck. Las cromatoplasas se revelaron con yodo o con sulfato cérico al 1% en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N o con los dos reactivos uno después del otro. Cuando se trataba de revelar compuestos cetónicos o aldehídicos se utilizó una solución alcohólica de 2,4-dinitrofenilhidrazina. Para las cromatoplasas preparativas se reveló una orilla con los reactivos antes enumerados, y se eluyeron las zonas correspondientes a las manchas que aparecen. Para las cromatografías en fase de vapor se utilizó un cromatógrafo analítico Perkin-Elmer modelo 820 o aparatos Varian Aerograph modelos 1525 B. HY-FI 550 y 600D, o Auto Prep A-700. Los índices de refracción se determinaron en un aparato High Accuracy Abbe 60 Refractometer de Bellingham and Stanley, con temperatura controlada y una lámpara de sodio Phillips.

Las determinaciones de resonancia magnética nuclear fueron efectuadas por los químicos Eduardo Díaz, María Cristina Rock y Leovigildo Quijano en aparatos Varian A-60A y HA-100, utilizando tetrametilsilano como referencia interna. Los valores de las señales están dados en ppm (δ).

Los espectros de masas los determinaron los químicos Eduardo Cortés, Manuel Jiménez y José Calderón en el aparato Hitachi Perkin-Elmer RMU-6D.

Los químicos Rosario Villamar y Alberto Vélez determinaron los espectros en el ultravioleta, en EtOH en espectrofotómetros Perkin-Elmer modelos 450 ó 202 y los espectros en el infrarrojo, en espectrofotómetros Perkin-Elmer 521, 337 ó 21. Los valores de los máximos están dados en cm<sup>-1</sup>. Los microanálisis los efectuó el Dr. Franz Pascher en Bonn, Alemania.

Los disolventes están especificados por medio de letras de acuerdo con lo siguiente: B, benceno; MeOH, metanol; AcOH, ácido acético; AEt, acetato de etilo; H, hexano.

\*\*Columbian Carbon Company. Princeton, N. J.

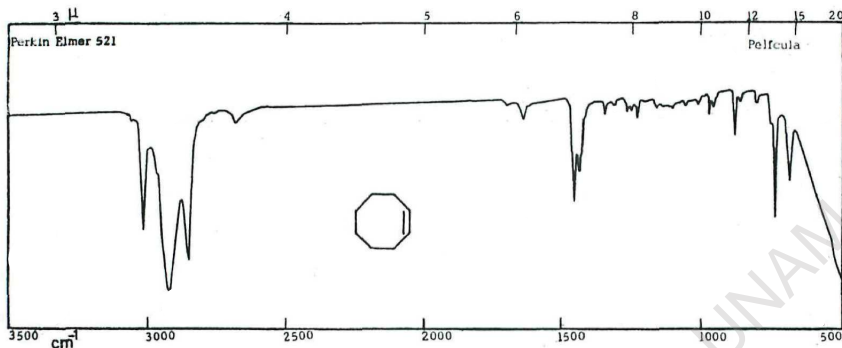


Figura 1

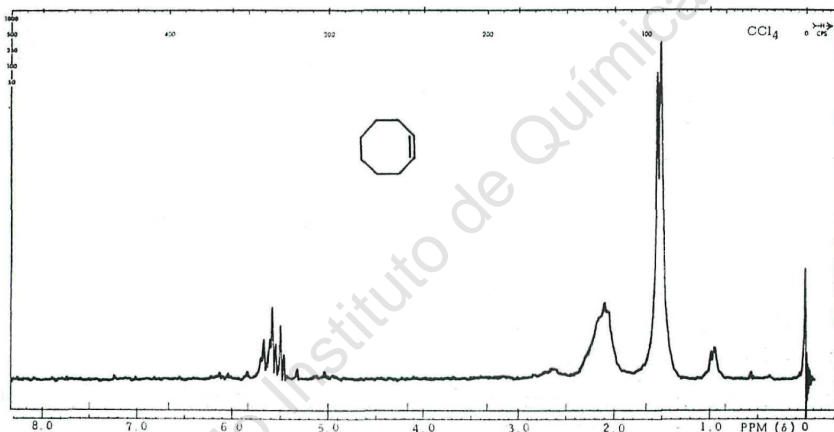


Figura 2

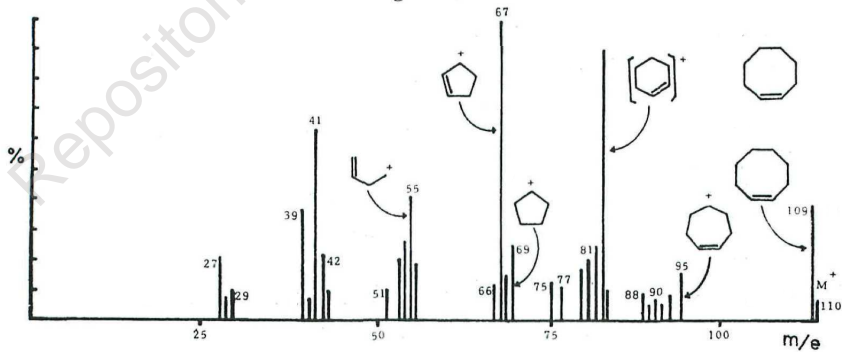


Figura 3

Faust, y la fracción que destiló a 42° a 18 mm mostró estar pura (reportado 34° a 12 mm);<sup>3</sup> IR, Fig. 1; rmn, Fig. 2; EM, Fig. 3.

El espectro en el infrarrojo de la muestra obtenida por nosotros y el espectro del *cis*-ciclo-octeno,<sup>4</sup> fueron idénticos.

#### *Acido fórmico.*

Como reactivo en algunas reacciones, se utilizó ácido fórmico (98%) de Eastman Organic Chemicals.

#### *Reacción del ciclohexeno con clorato de potasio y ácido clorhídrico.*

En un matraz de 100 ml de dos bocas y provisto con agitador magnético, se colocaron 0.03 moles de ciclohexeno y 0.03 moles de clorato de potasio sólido y se enfrió en un baño frío. En una de las bocas del matraz se colocó un embudo de adición de Hershberg,<sup>5</sup> conteniendo 0.06 moles de ácido clorhídrico al 38% y en la otra boca del matraz se colocó un termopar para controlar la temperatura de la reacción.

Se adicionó lentamente (en 15 minutos) el ácido clorhídrico manteniendo la reacción a la temperatura especificada en las tablas. Luego se dejó durante tiempos variables, pero manteniendo la misma temperatura a la que fue realizada la adición del ácido clorhídrico. Después se extrajo con cloroformo, se lavó con bicarbonato de sodio hasta un pH alcalino y con agua hasta un pH neutro; se secó con sulfato de sodio anhidro y se eliminó el cloroformo por destilación.

En todos los casos el producto de la reacción se cromatografió en columna, empezándose a eludir con hexano, sacándose fracciones de 50 ml.

En el caso del ciclohexeno, cuando la reacción se llevó a cabo a 0-5° durante 120 min (Tabla 1), la primera fracción que se obtuvo fue un líquido que destiló a 134° a 584 mm y que se identificó como clorociclohexano 1 (reportado 142-143° a 760 mm).<sup>6</sup>

La segunda fracción fue un líquido que destiló a 75° (15 mm) y que se identificó como el *trans*-1,2-diclorociclohexano 2 (reportado 75°, 15 mm);<sup>4, 7</sup> IR, Fig. 4; rmn, Fig. 5; EM, Fig. 6.

La tercera fracción dio cristales blancos, que se sublimaron a

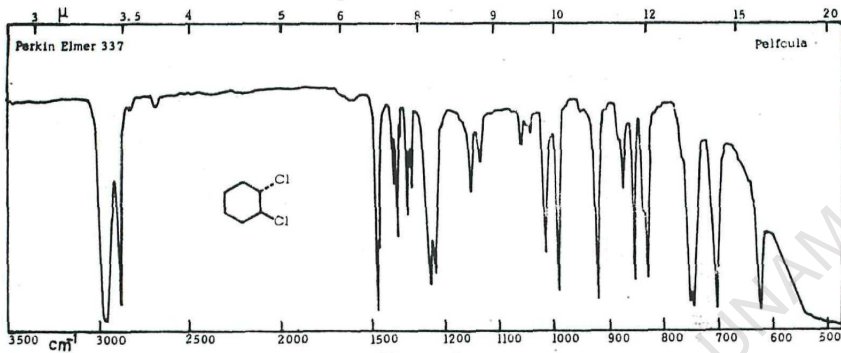


Figura 4

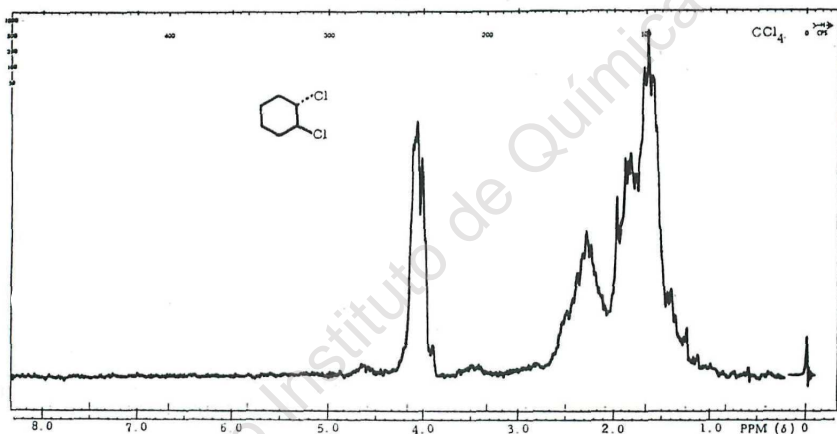


Figura 5

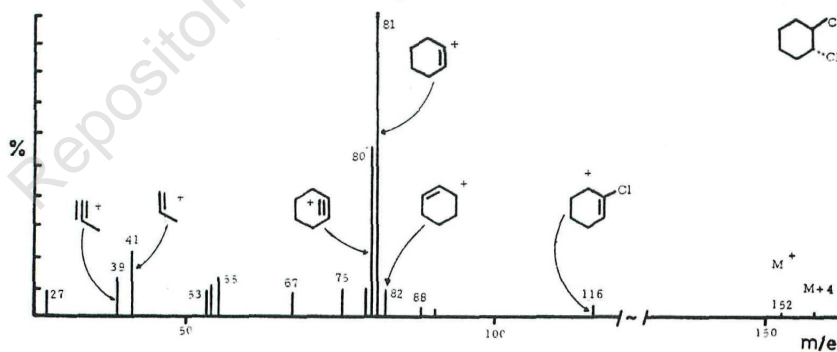


Figura 6

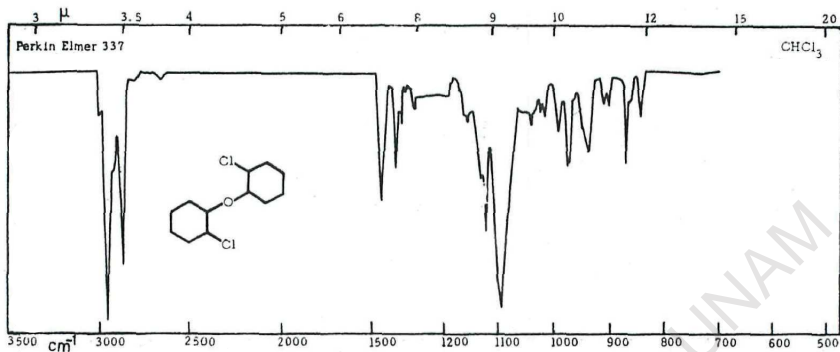


Figura 7

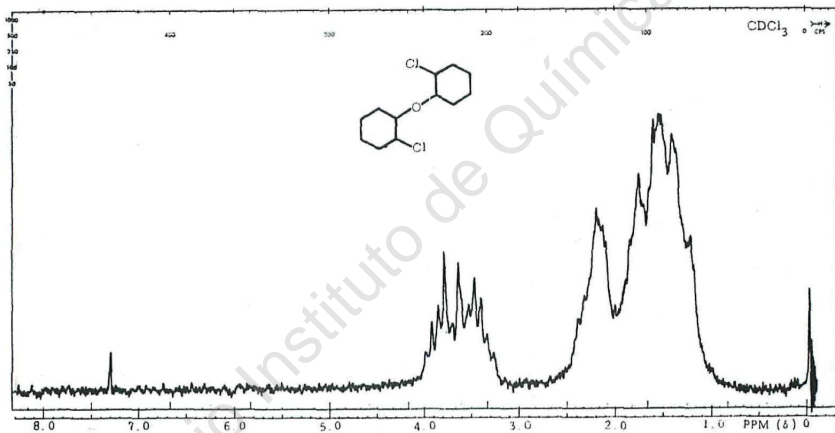


Figura 8

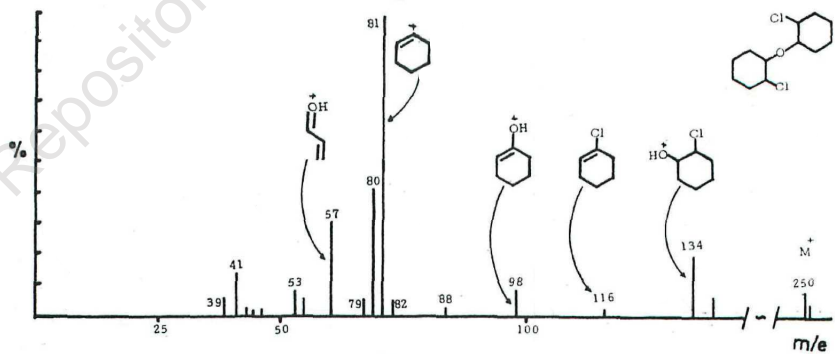


Figura 9

$70^\circ$ , (0.05 mm) y se identificó como el éter *trans*-2,2'-diclorodichlorohexílico 4 (Reportado p.f.  $70^\circ$ );<sup>8, 9</sup> IR, Fig. 7; rmn, Fig. 8; EM, Fig. 9 ( $M^+ +2 = 252$ ;  $M^+ +4 = 254$ ).

Anál. Calc. para  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}$ : C, 58.38; H, 8.05; Cl, 28.22 PM. 251.01  
Encontrado: C, 58.20; H, 7.93; Cl, 28.47; O, 6.51.

La última fracción fue líquida y destiló a  $87^\circ$  a 20 mm; se identificó como el *trans*-2-clorociclohexanol 3 (reportado,  $93^\circ$  a 26 mm);<sup>10</sup> IR, Fig. 10; rmn, Fig. 11; EM, Fig. 12.

#### *Reacción del ciclohexeno con clorato de potasio, ácido clorhídrico y ácido fórmico.*

Cuando se agregó ácido fórmico a la reacción en condiciones semejantes a las descritas anteriormente (0-5° y 120 min), se obtuvo clorociclohexano 1, *trans*-1,2-diclorociclohexano 2, *trans*-1-cloro-2-formoxiciclohexano 5 [p.e.  $87^\circ$  a 15 mm reportado,  $96^\circ$  a 25 mm];<sup>11</sup> IR, Fig. 13; rmn, Fig. 14; EM, Fig. 15] y *trans*-2-clorociclohexanol 3 (Tabla II).

#### *Reacción del ciclo-octeno con clorato de potasio y ácido clorhídrico.*

Cuando la reacción se llevó a cabo entre 0 y  $5^\circ$  durante 120 min (Tabla III), se obtuvo clorociclo-octano 6, [p.e.  $82-83^\circ$  a 20 mm (reportado, p.e.  $78^\circ$  a 15 min)];<sup>12</sup> IR, Fig. 16; rmn, Fig. 17; EM, Fig. 18]; *trans*-1,2-diclorociclo-octano 7 [p.e.  $72^\circ$  a 0.05 mm (reportado  $75^\circ$  a 0.1 mm)];<sup>13</sup> IR, Fig. 19; rmn, Fig. 20; EM, Fig. 21] y *trans*-2-clorociclo-octanol 8 [p.e.  $61^\circ$  a 0.05 mm (reportado,  $61^\circ$  a 0.06 mm)];<sup>14</sup> IR, Fig. 22; rmn, Fig. 23; EM, Fig. 24].

#### *Reacción del ciclo-octeno con clorato de potasio, ácido clorhídrico y ácido fórmico.*

Cuando se agregó ácido fórmico a la reacción, a  $0-5^\circ$  durante 120 min (Tabla IV), se obtuvo clorociclo-octano 6, *trans*-1,2-diclorociclo-octano 7, *trans*-1-cloro-2-formoxiciclo-octano 9 [p.e.  $73-74^\circ$  a 0.05 mm; IR, Fig. 25; rmn, Fig. 26; Calc. para  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClO}_2$  PM, 190.52; EM, Fig. 27;  $M^+ -46$ ] y *trans*-2-clorociclo-octanol 8.



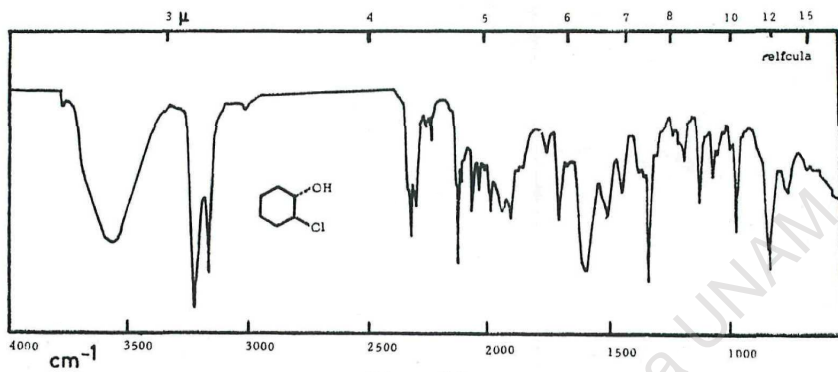


Figura 10

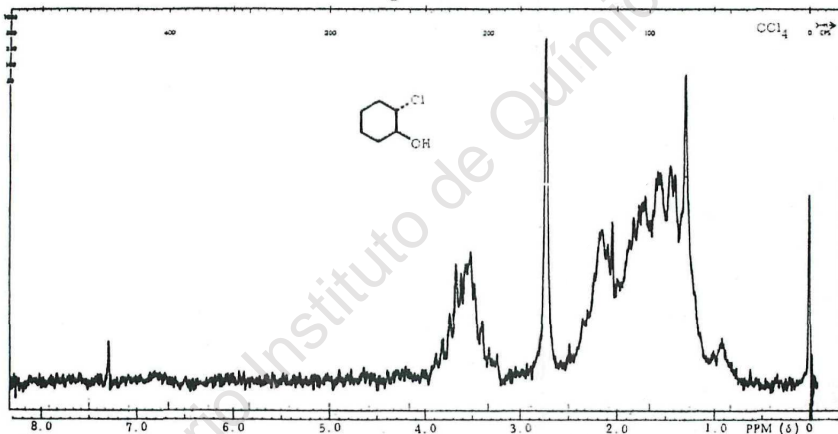


Figura 11

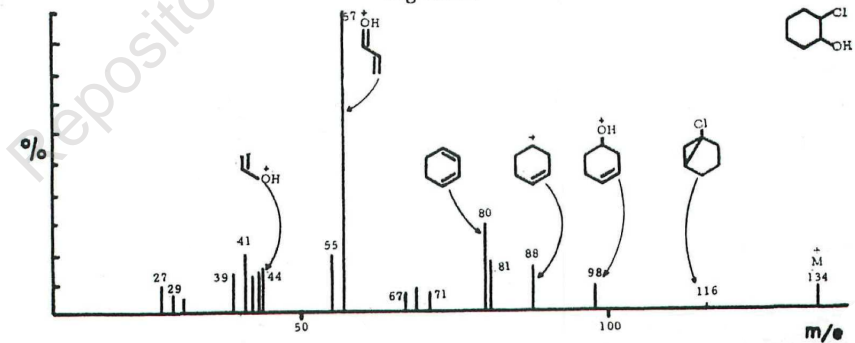


Figura 12



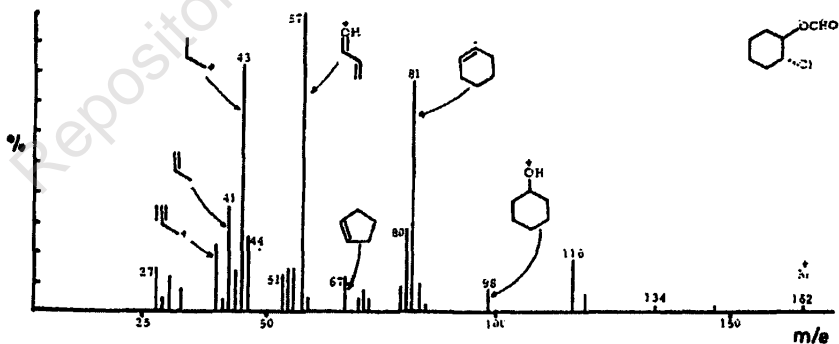
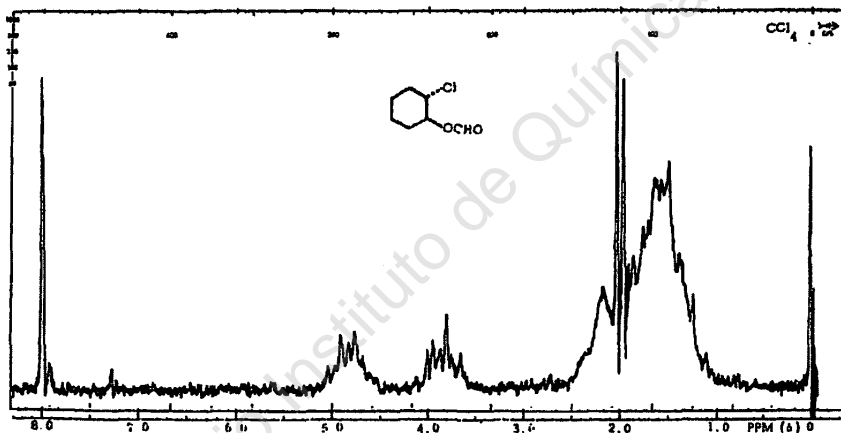
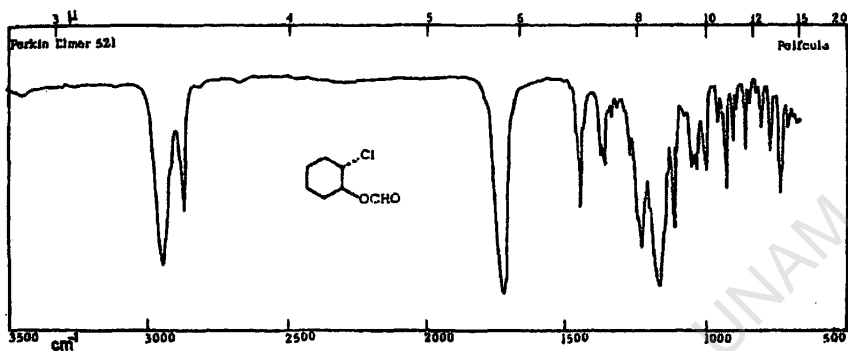


TABLA I

Reacción de ciclohexeno (2.46 g, 0.03 Mol), clorato de potasio (3.66 g, 0.03 Mol), ácido clorhídrico al 38% (5.92 g, 0.06 Mol) a distintas temperaturas y tiempos de reacción.

Temperatura <sup>o</sup>	Tiempo min	Ciclohexeno recuperado (g)	Productos obtenidos (g)			
			1	2	3	4
-50	240	2.384	0.117			
-20	240	2.351	0.182			
0-5	15	0.696	0.283	0.664	0.961	0.089
0-5	120		0.272	0.661	1.819	0.275
0-5	720		0.217	0.895	2.0	0.3

TABLA II

Reacción de ciclohexeno en las mismas condiciones que en la Tabla I, pero agregando, además, 1.38 g de ácido fórmico (0.03 Mol).

Temperatura <sup>o</sup>	Tiempo min	Ciclohexeno recuperado (g)	Productos obtenidos (g)			
			1	2	3	5
-50	240	2.263	0.108			
-20	240	2.368	0.163			
0-5	15	0.471	0.308	0.630	0.892	0.176
0-5	120		0.281	0.753	1.532	0.363
0-5	720		0.310	1.130	2.305	0.580

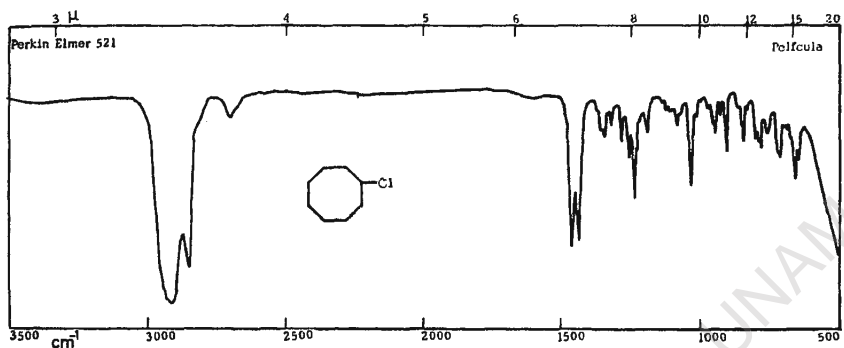


Figura 16

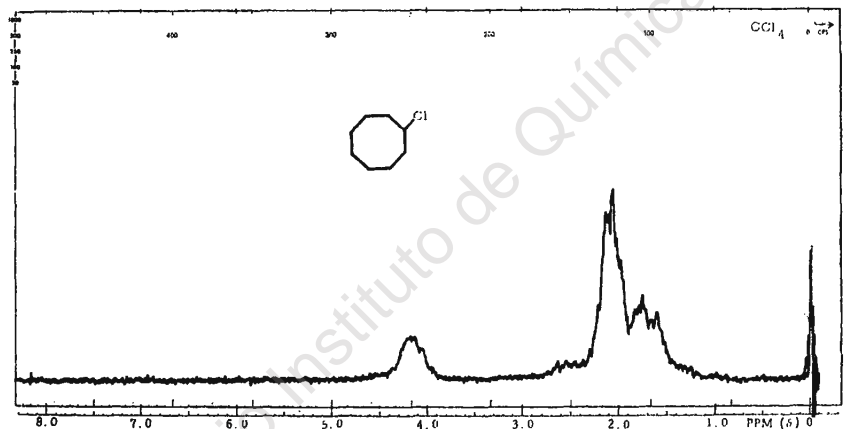


Figura 17

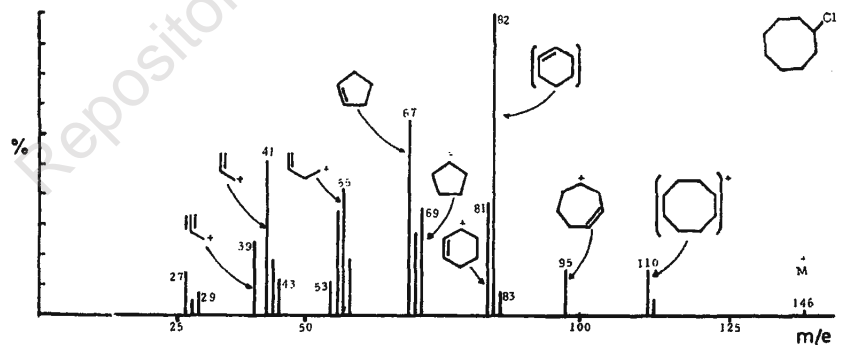


Figura 18

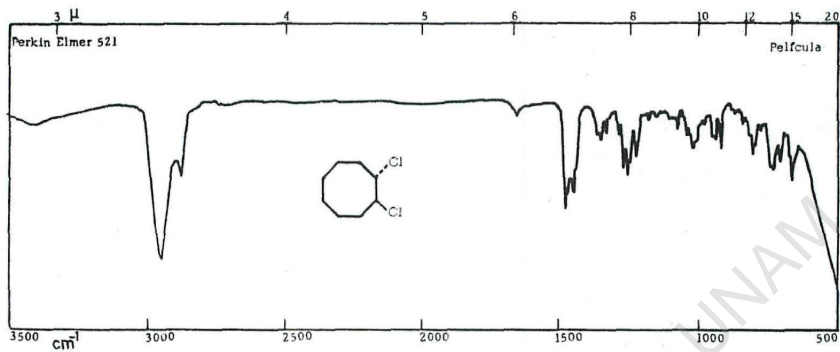


Figura 19

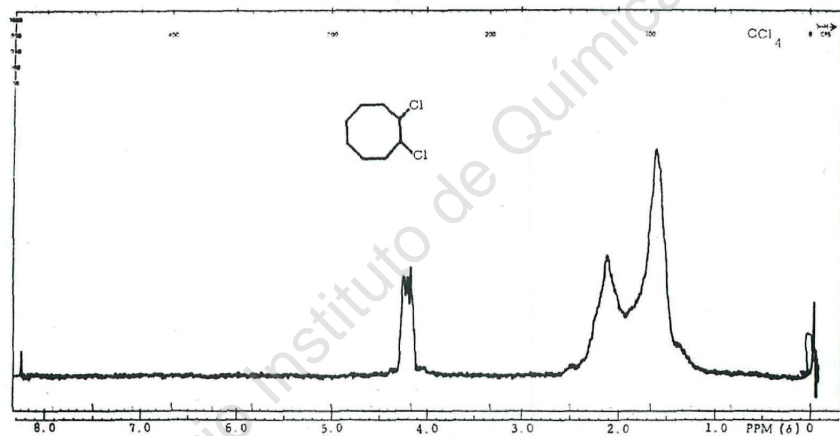


Figura 20

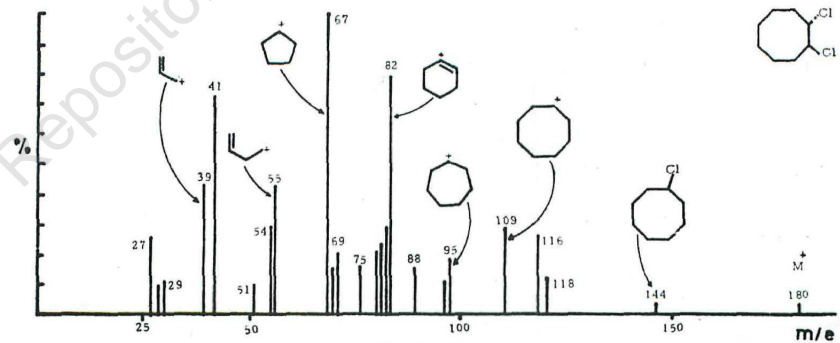


Figura 21

TABLA III

Reacción del ciclo-octeno (3.3 g, 0.03 Mol), clorato de potasio 0.03 Mol, ácido clorhídrico al 38%, (0.06 Mol), a distintas temperaturas y tiempos de reacción.

Tempe- ratura°	Tiem- po min	Ciclo- hexeno recupe- rado (g)	Productos obtenidos (g)			
			6	7	8	no identificados
-50	240	3.128	0.210			
-20	240	3.079	0.33			
0-5	15	0.925	0.438	1.0	1.322	0.154
0-5	120		0.411	1.354	2.052	0.570
0-5	720		0.298	1.076	2.11	0.449

TABLA IV

Reacción de ciclo-octeno en las mismas condiciones que en la Tabla III, pero agregando, además, 1.38 g de ácido fórmico (0.03 Mol).

Tempe- ratura°	Tiem- po min	Ciclo- hexeno recupe- rado (g)	Productos obtenidos (g)			
			6	7	8	9
-50	240	3.16	0.212			
-20	240	3.127	0.247			
0-5	15	0.893	0.494	0.520	1.353	0.787
0-5	120		0.520	0.675	2.261	0.864
0-5	720		0.444	0.701	2.306	0.894

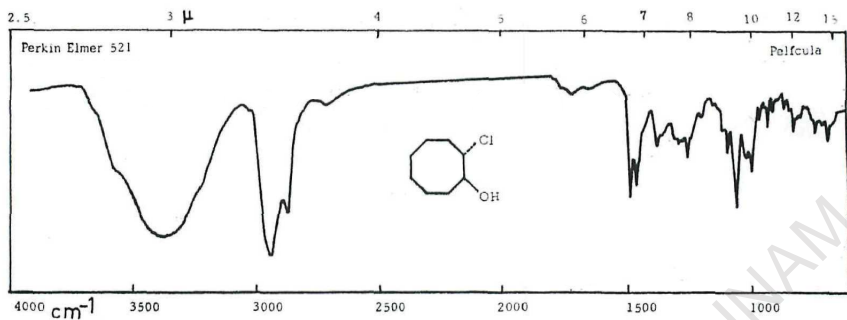


Figura 22

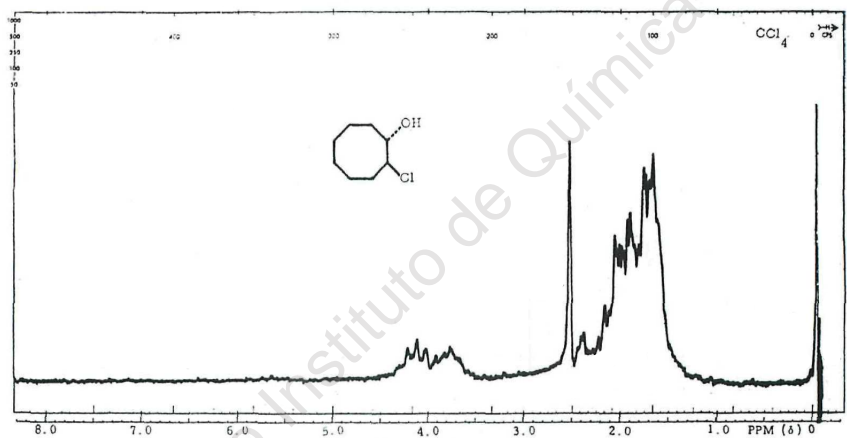


Figura 23

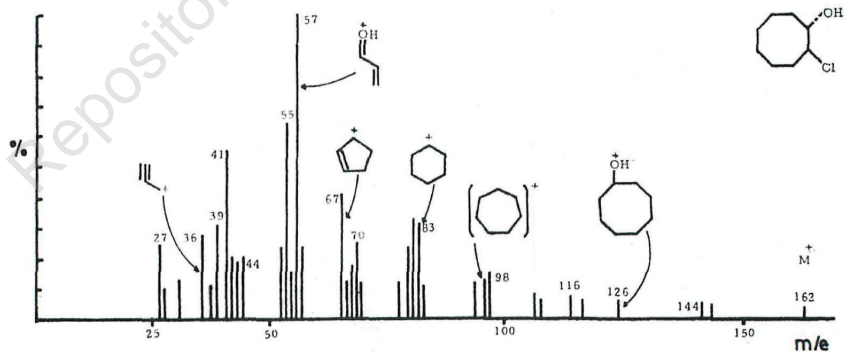


Figura 24

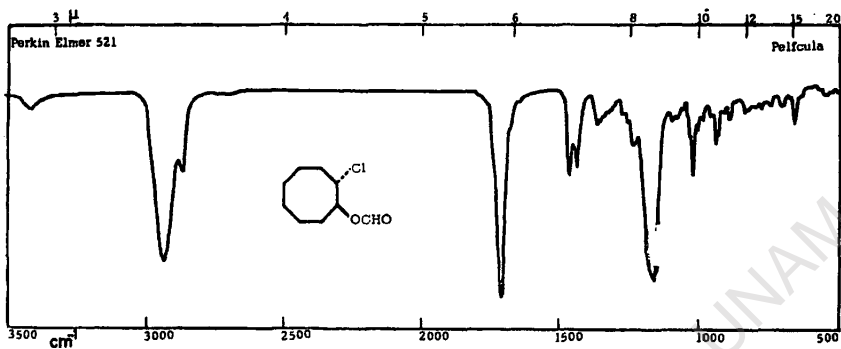


Figura 25

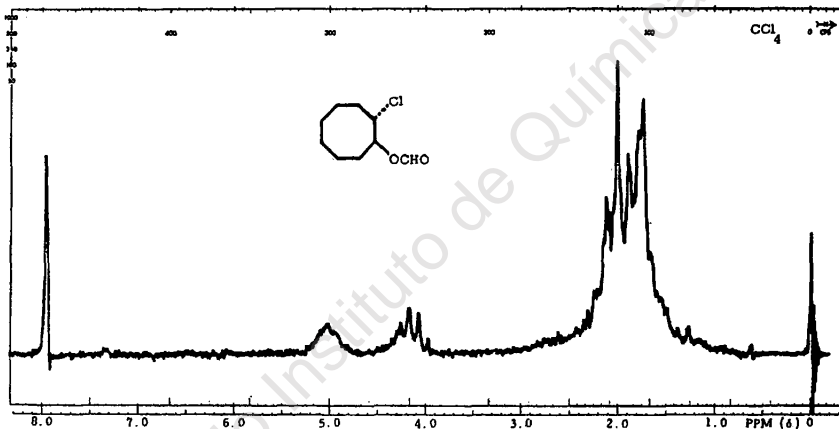


Figura 26

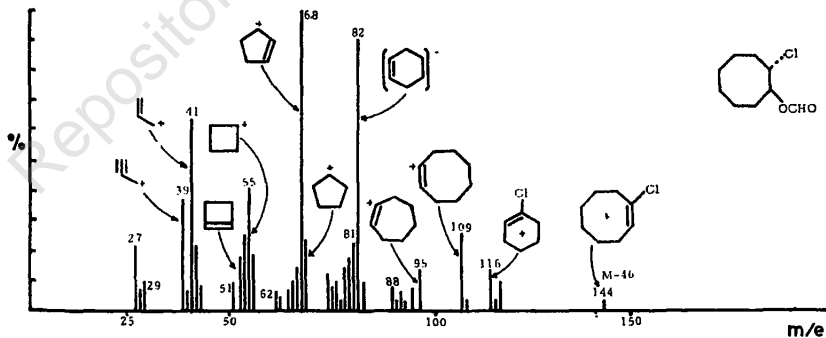


Figura 27



## RESUMEN

La reacción de olefinas cíclicas con clorato de potasio en presencia de ácido clorhídrico, produce en el caso del ciclohexeno, *trans*-1,2-diclorociclohexano, *trans*-2-clorociclohexanol y el éter *trans*-2,2'-diclorodieciclohexílico; de la reacción con ciclo-octeno se produce clorociclo-octano, *trans*-1,2-diclorociclo-octano y *trans*-2-clorociclo-octanol. Cuando la reacción se efectúa además, en presencia de ácido fórmico, se producen los formiatos correspondientes de los alcoholes. Se dan datos sobre las cantidades que se obtienen de los productos formados, en función de tiempo de reacción, que puedan servir para obtener el mejor rendimiento del producto que se deseara.

## ABSTRACT

The reaction of cyclic olefins with potassium chlorate in hydrochloric acid medium results in *trans*-1,2-dichlorocyclohexane, *trans*-2-chlorocyclohexanol, *trans*-2,2'-dichlorodicyclohexyl ether from cyclohexene, and chlorocyclooctane, *trans*-1,2-dichlorocyclooctane and *trans*-2-chlorocyclooctanol from cyclooctene. When formic acid is added to the medium, the corresponding formates of the alcohols were also produced. Data are presented on the amounts of the various products formed as a function of time, which comprise a basis for optimizing yields.

## BIBLIOGRAFIA

1. F. Walls, F. García, M. Salmón y E. Díaz. *Este Boletín* 18, 3 (1966).
2. A. F. Osterberg y E. C. Kendall. *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 2616 (1920).
3. V. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager y T. Toepel. *Ann.* 560, 1 (1948).
4. A. C. Cope, R. A. Pike y C. F. Spencer. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 3212 (1953).
5. J. Ashworth, G. H. Mansfield y M. C. Whiting. *Org. Syn. Coll. Vol. 4* Pág. 747. John Wiley and Sons, Inc. 1955.
6. D. Perlman, D. Davison y M. T. Bogart. *J. Org. Chem.* 1, 298 (1936); Sadtler, espectro N° 191.
7. Sadtler, espectro N° 24271.
8. R. G. Howell, Mack C. Harvey, G. Sunrell y B. M. Wyman. *Can. J. Chem.* 42, 2896 (1964).
9. S. Goldschmidt y H. Schussler. *Ber.* 58B, 566 (1925).
10. P. D. Bartlett. *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 224 (1935); Sadtler, espectro N° 18468.
11. A. Van Es y W. Stevens. *Rec. Trav. Chim.*, 84, 704 (1963).
12. N. L. Allinger y L. A. Tushaus. *Tetrahedron*, 23, 2051 (1967); Sadtler, espectro N° 5617.
13. E. A. Braude, W. F. Forbes, B. F. Gofton, R. P. Houghton y E. S. Waight. *J. Chem. Soc.*, 4711 (1957).
14. J. G. Traynham y J. Schmeller. *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 2398 (1965).