

Bol Inst. quim. Univ. nal. auton. Méx. X, págs. 13-19 (1958).

## LA REACCION DE ÉTARD. SU ALCANCE Y LIMITACIONES EN LOS TOLUENOS SUBSTITUIDOS.\*

*O. H. Wheeler.*

Contribución N° 99 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Aunque la oxidación de toluenos con cloruro de cromilo para producir benzaldehidos fué descubierta por Étard en 1877 (1,2), esta reacción ha sido muy poco usada y no se ha hecho hasta ahora un estudio sistemático de sus posibilidades. Con relación a otro trabajo fué necesario preparar una serie de benzaldehidos substituidos y este método pareció el más general y conveniente. Se hizo, por lo tanto, un estudio de su alcance y limitaciones para efectuar la conversión de toluenos substituidos a benzaldehidos substituidos.

El procedimiento seguido consiste en agregar con agitación, una solución de cloruro de cromilo a una solución de tolueno. Los disolventes usados generalmente son tetracloruro de carbono (3,4,5), bisulfuro de carbono (6,7,8,9) y cloroformo. El bisulfuro de carbono tiene la desventaja de que su punto de ebullición es muy bajo. El cloroformo, que debe de estar libre de conservadores como el alcohol, produce emulsiones perjudiciales durante el proceso de elaboración.

En los experimentos preliminares, se encontró que empleando cualquiera de estos disolventes, se obtenían rendimientos similares, por lo que se eligió el tetracloruro de carbono como disolvente general para esta investigación.

En la reacción se forma un complejo como intermediario que

---

\* Traducido del *Can. J. Chem.*, 36, 667 (1958), con permiso de los editores.

debe de ser hidrolizado bajo condiciones reductoras para impedir la oxidación del benzaldehído a ácido benzoico. El reductor más conveniente es una solución acuosa saturada de sulfito de sodio (3) pero debe de estar bien fría y se debe agitar al agregarse, para impedir el exceso de oxidación. Se ha recomendado que se aisle el complejo por filtración y se descomponga separadamente (3). Con esto se obtiene un producto más puro, puesto que el complejo no contiene tolueno sin reaccionar, pero se encontró que es más fácil controlar la descomposición cuando el complejo está suspendido en el disolvente original.

Al agregar el cloruro de cromilo al tolueno se produce una reacción exotérmica y el color rojo oscuro inicial de la solución va pasando a café oscuro y negro al mismo tiempo que precipita el complejo lentamente, lo cual sugiere que el paso inicial consiste en la formación de un complejo  $\pi$  o  $\sigma$  entre el compuesto aromático y el cloruro de cromilo, seguido por la formación del complejo sólido auténtico. [Se ha obtenido evidencia espectroscópica de la rápida formación de un complejo soluble (10)]. Usualmente se deja permanecer la mezcla desde un período de unos cuantos días (3,11) hasta varias semanas (4,8) para permitir que se efectúe la separación completa del complejo. Sin embargo, si se deja tiempo suficiente para la formación del complejo físico, debe de ser posible acelerar la segunda etapa de la formación del complejo sólido calentando la mezcla, sin que se dañe el núcleo aromático. Así ha resultado efectivamente, y se puede reducir considerablemente el tiempo de la reacción dejando permanecer la mezcla durante un corto período y refluendo después durante varias horas. Entonces se requieren tiempos de reacción solamente de 2 a 12 horas, lo cual hace que la reacción sea mucho más conveniente. Si la mezcla no se enfría inicialmente o se calienta demasiado pronto después de agregar el cloruro de cromilo, puede ocurrir una reacción vigorosa o explosiva.

Con objeto de estudiar el alcance de la reacción con varios toluenos, se hizo la adición en la forma usual y se dejó permanecer la mezcla durante la noche. El producto se aisló y se determinó el contenido de aldehído gravimetricamente, usando como reactivo 2,4-dinitrofenil hidrazina. Al preparar los aldehídos se refluó la mezcla durante varias horas antes de su descomposición. No se

TABLA I

Tolueno	Temperatura <sup>a</sup>	Tiempo <sup>b</sup>	Rendimiento <sup>c</sup>	Conversión <sup>d</sup>
I <i>o</i> -Metil	T.A.	n.a.	28	51
II <i>m</i> -Metil	T.A.	n.a.	32	50
III <i>p</i> -Metil	T.A.	n.a.	35	45
IV <i>p</i> -Fluoro	T.A.	3 días	85	40
V <i>o</i> -Cloro	T.A.	n.a.	79	19
VI <i>o</i> -Cloro	Reflujo	6 h.	58	90
VII <i>p</i> -Cloro	T.A.	2 h.	100	0
VIII <i>p</i> -Cloro	T.A.	3 días	86	36
IX <i>p</i> -Cloro	Reflujo	4 h.	78	95
X <i>o</i> -Bromo	Reflujo	6 h.	60	95
XI <i>p</i> -Bromo	T.A.	n.a.	87	23
XII <i>p</i> -Bromo	Reflujo	6 h.	85	92
XIII <i>o</i> -Yodo	T.A.	3½ días	50	6
XIV <i>o</i> -Yodo	Reflujo	15 h.	56	24
XV <i>p</i> -Yodo	T.A.	n.a.	77	10
XVI <i>p</i> -Yodo	T.A.	3 días	72	25
XVII <i>p</i> -Yodo	T.A.	7 días	65	50
XVIII <i>p</i> -Yodo	Reflujo	4 h.	90	42
XIX <i>p</i> -Yodo	Reflujo	10 h.	83	85
XX <i>o</i> -Nitro	Reflujo	10 h.	45	15
XXI <i>p</i> -Nitro	Reflujo	10 h.	36	26
XXII <i>p</i> -Metoxi	T.A.	n.a.	7	0
XXIII <i>p</i> -Hidroxi	T.A.	n.a.	20	0
XXIV <i>p</i> -Mercapto	T.A.	n.a.	50	0
XXV <i>p</i> -Clorometil	T.A.	n.a.	32	10 <sup>e</sup>
XXVI <i>p</i> -Ciano	T.A.	n.a.	35	<5
XXVII <i>p</i> -Ciano	T.A.	3 días	22	5 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> T.A.=temperatura ambiente (22-25°).

<sup>b</sup> n.a.=durante la noche con agitación.

<sup>c</sup> Porcentaje de rendimiento del producto destilable.

<sup>d</sup> Porcentaje de aldehído en el destilado.

<sup>e</sup> derivado con p.f. de cerca 258°. La 2,4-dinitrofenil hidrazona del *p*-tolualdehído muestra p.f. 232.5-234.5° (22).

<sup>f</sup> sólido con p.f. 211-214°. El ácido *p*-ciano benzoico muestra p.f. 219° (23).

determinaron en general las condiciones óptimas de la reacción, aunque sí se reunieron suficientes datos para suponerlas. (Tabla I). En el caso del *p*-yodotolueno se reportan las condiciones más adecuadas.

Los tres xilenos isoméricos (I-III) producen tolualdehidos, oxidándose solamente un grupo metilo como se había observado anteriormente (3,11), puesto que el complejo precipita e impide la continuación de la reacción. Hay poca diferencia en los rendimientos y conversiones de los tres isómeros. En las series *p*-fluro, *p*-cloro, *p*-yodotoluenos (IV, VII, VIII, XI, XV, XVI, XVII) los rendimientos disminuyen progresivamente cuando las reacciones se efectúan a temperatura ambiente. Con el *p*-clorotolueno se obtienen buenas conversiones refluendo durante 4 h. (IX), mientras que el *p*-bromotolueno requiere 6 h. (XII) y el *p*-yodotolueno 10 h. (XVIII, XIX). En todos estos casos el rendimiento de productos recuperados es bueno (>80 %) y el prolongado reflujo no destruye el núcleo aromático. En el caso de los toluenos orto-halogenados, el aumento de tamaño del átomo de halógeno en las series de cloro, bromo y yodo dá como resultado una disminución considerable en la facilidad de la oxidación (V, VI, X, XIII, XIV). En los casos del *o*-cloro (V, VI) y de los *o*-bromotoluenos (X) se puede obtener una buena conversión refluendo, pero en el caso del *o*-yodotolueno, la oxidación es muy lenta y una reacción prolongada (XIV) tiende a destruir toda la molécula.

El *p*-nitrotolueno sólo se oxida con lentitud (XXI) y en el isómero orto la oxidación es aún más lenta (XX). Esto se debe probablemente al efecto desactivante del grupo nitro en un anillo aromático (12).

Entre los otros toluenos sustituidos que se investigaron (XXII, XXVII), ninguno produjo benzaldehidos sustituidos con un rendimiento útil, y así se recuperó muy poco metoxitolueno de su reacción con cloruro de cromilo (XXII). El producto principal fué un polímero que no pudo destilarse y el cloruro de cromilo, que es un ácido de Lewis, fuerte, debe de haber causado una polimerización. Sin embargo, en los casos del *p*-cresol (XXIII) y del *p*-tiocresol (XXIV), aunque no se formaron los aldehidos correspondientes, se pudieron recuperar mayores cantidades de material inicial.

En la oxidación del *p*-clorometiltolueno se recuperó solamente el 30% de un producto que contenía 10% de aldehido. La 2,4-dini-

trofenil hidrazona parece ser la del *p*-clorometilbenzaldehido, puesto que tiene un punto de fusión más alto que la del *p*-tolualdehido que sería el otro producto posible. Esto sugiere que el ataque es en el metilo y no en el clorometilo.

El *p*-tolunitrilo quedó destruído en gran parte por la reacción con cloruro de cromilo pero fué posible aislar una pequeña cantidad de ácido *p*-cianobenzoico. (XXVI, XXVII).

En muchos casos se puede emplear la reacción de Étard como un método de una etapa, que es simple y conveniente para convertir un tolueno a un benzaldehido. Produce mejores rendimientos que la correspondiente oxidación con dióxido de manganeso en ácido sulfúrico (3,13) o que el método electrolítico (3), y es más sencilla que la conversión, en dos etapas, por bromación de la cadena lateral e hidrólisis (14) y que la oxidación con trióxido de cromo en anhídrido acético seguida de hidrólisis del diacetato resultante (15).

#### PARTE EXPERIMENTAL

*Cloruro de cromilo.*—El cloruro de cromilo fué donado por la Mutual Chemical División de la Allied Chemical Corporation y se usó en la forma en que se recibió.

*Toluenos.*— La mayoría fueron muestras comerciales que se destilaron antes de usarse. Se sintetizaron algunos por medio de la reacción de Sandmeyer partiendo de las toluidinas apropiadas. (16, 17).

*p*-Metoxitolueno.—Se disolvieron 21.6 g. de *p*-cresol en 100 ml. de agua conteniendo 8.3 g. de hidróxido de sodio. Se enfrió la mezcla a 10° y se agregaron gota a gota 27.0 g. de sulfato de metilo agitando durante media hora (18). Se calentó la mezcla refluendo durante 2 h., se enfrió, se diluyó con agua y se extrajo con éter. Aislando el producto se obtuvieron 19.5 g. (80%). p.e. 163-165° a 580mm.,  $n_{D}^{25}$  1.5112 [lit. p.e. 175-177° (19)].

*p*-Clorometiltolueno.—Se calentó a 60° una mezcla de 70 g. de tolueno, 6 g. de paraformaldehido y 6 g. de cloruro de zinc pulverizado y se hizo pasar durante 20 minutos una corriente de cloruro de hidrógeno gaseoso (20). El producto (25g.) mostó un p.e. 88-90° a 18 mm.

*Oxidación con cloruro de cromilo.*—En un experimento típico, se disolvió el tolueno (1/10—1/5 mol.) en tetracloruro de carbono (5 a 6 volúmenes). Se agregó cloruro de cromilo (0.21—0.42 mol.) en un volumen igual de tetracloruro de carbono. La adición se hizo lentamente durante 1 h. agitando y enfriando externamente en un baño de agua fría de manera que la temperatura no se elevara a más de 35°. Se continuó agitando durante 2 h., y después se dejó permanecer la mezcla a temperatura ambiente o se reflujo agitando durante varias horas. Si la mezcla *no se enfría inicialmente* o se deja de agitar prematuramente, tiene lugar una *reacción violenta o explosiva*. Se descompuso la mezcla de la reacción vertiéndola en una mezcla agitada de hielo y solución acuosa saturada de sulfito de sodio. Si el hielo es insuficiente o se agita menos de lo debido puede producirse sobrecalentamiento y sobreoxidación convirtiendo el benzaldehído en ácido benzoico. Se separó la capa orgánica y se extrajo varias veces la capa acuosa con tetracloruro de carbono. En ocasiones, la extracción se dificulta por la precipitación de sales básicas de cromo y la mejor manera de eliminarlas es añadiendo ácido clorhídrico diluido (1:1). Se aislaron los productos por destilación y se determinaron sus contenidos de benzaldehídos tratando una porción con sulfato de 2,4-dinitrofelhidrazina disuelto en metanol acuoso. Los precipitados formados al calentar se lavaron con agua y metanol frío y se secaron a 100° antes de pesarlos.

*p-Yodobenzaldehído.*—Se puso en un matraz de tres bocas una solución de *p*-yodotolueno (43.6 g., 0.2 mol.) en tetracloruro de carbono (150 ml.) y se sumergió en agua helada. Se agregó gota a gota y agitando bien durante 1 h. una solución de cloruro de cromilo (65.2 g., 0.42 mol.) en tetracloruro de carbono (150 ml.). Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 1 h., después se calentó lentamente hasta reflujo durante otras 20 h. Se enfrió y vertió lentamente con agitación vigorosa en sulfito de sodio (60 g.) disuelto en agua (300 ml.) conteniendo hielo (300 g.). Se agregaron 100 ml. de ácido clorhídrico diluido (1:1) para disolver las sales básicas de cromo, se separó la capa orgánica y se extrajo tres veces la capa acuosa con tetracloruro de carbono. Se lavó con agua la fase orgánica combinada, se secó y evaporó a sequedad. El residuo se destiló mostrando p.e. 145-150° a 25 mm. p.f. 55-65° (27.0-30.0 g., 58-64%). La primera

fracción de p.e. 125-130° a 25 mm. (3.5-5.0 g.) resultó ser *p*-yodotolueno. El *p*-yodobenzaldehído puede recrystalizarse de etanol acuoso (p.f. 75°) [lit. p.f. 77-78° (21)].

El autor está agradecido a la Fundación Rockefeller de New York por su ayuda económica y a la Mutual Chemical Division de la Allied Chemical and Dye Corporation. Baltimore., por su generoso donativo de cloruro de cromilo.

## RESUMEN

Se ha estudiado el alcance y limitaciones de la oxidación de Étard en la conversión de toluenos sustituidos a benzaldehídos sustituidos por medio de cloruro de cromilo. Se investigaron las condiciones de la reacción y se desarrolló un método mejorado de elaboración.

## BIBLIOGRAFIA

1. A. Étard, *Compt. rend.*, 84, 127 (1877).
2. A. Étard, *Ann. chim. et phys.* 22, 218 (1881).
3. H. D. Law y F. M. Perkin. *J. Chem. Soc.*, 91, 258 (1907).
4. H. D. Law y F. M. Perkin. *Ibid.*, 93, 1633 (1907).
5. M. M. Katon. E. P. Maskuina y F. S. Florinski, *J. Gen. Chem. USSR* 21, 1843 (1951).
6. W. von Richter, *Ber.* 19, 1061 (1886).
7. H. Wörner, *Ibid.*, 29, 153 (1896).
8. H. Willstaedt. *Ibid.*, 64, 2688 (1931).
9. P. P. Sharygin y N. Y. Sharygina, *J. Gen. Chem.*, USSR 9, 845 (1939).
10. O. H. Wheeler. Observaciones no publicadas.
11. M. T. Bogert, D. Davidson y P. M. Apfelbaum., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 959 (1934).
12. C. K. Ingold, Structure and mechanism in organic chemistry. Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1953 Cap. VI.
13. Z. Freund, *Chem. Ztg.* 51, 803 (1927).
14. G. H. Coleman y G. E. Honeywell. *Organic Syntheses*. Vol. 17 pág. 20.
15. S. V. Lieberman y R. Connor *Ibid.*, Vol. 18 pág. 61.
16. L. A. Bigelow, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, p. 131.
17. H. T. Clark y R. R. Read, *Ibid.*, Vol. 1 p. 500.
18. G. S. Hiers y F. D. Hager, *Ibid.*, Vol. 1 p. 50.

19. A. J. Birch. *J. Chem. Soc.*, 809 (1945).
20. R. C. Fuson y C. H. McKeever, *Organic Reactions* Vol. I pág. 63.
21. P. P. T. Sah, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1487 (1942).
22. I. M. Heilbron y H. M. Bunbury. *Dictionary of organic compounds*. Eyre and Spottiswoode. Ltd. London. 1955.
23. H. Rupe y F. Berstein, *Helv. Chim. Acta.*, 13, 468 (1930).

Repositorio Instituto de Química UNAM