

• ALCOHIL-OXIDOS DE ALUMI-
NIO.

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

ESTHER SAAD ZACARIAS





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

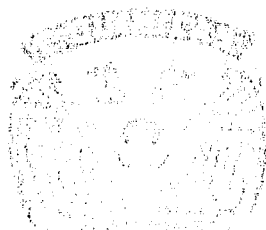
DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ALCOHIL-OXIDOS DE
ALUMINIO. _____



ESTHER SAAD ZACARIAS

MEXICO.

1951

A mis queridos padres
Sra. Ursula Z. de Saad
Sr. Demetrio Saad
con cariño y gratitud

A mis hermanos y sobrinos.

A mis familiares y amigos.

Al Dr. en Quimica José Giral P. con agradecimiento por la acertada dirección de esta tesis

A la Srta. O. F. B. Margarita Joubert con agradecimiento.

A mis maestros.

I N D I C E .

ALUMINIL-ÓXIDOS DE ALUMINIO.

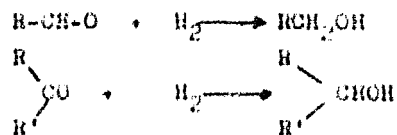
	Pág.
<u>CAPITULO I.-</u> Generalidades e importancia.	1
<u>CAPITULO II.-</u> La reacción de Moersch-Donner-Verley. Estudio y aplicaciones.	4
<u>CAPITULO III.-</u> La oxidación de Oppenauer. Estudio y - aplicaciones.	12
<u>CAPITULO IV.-</u> La dismutación de Cannizzaro. Estudio- y aplicaciones.	16
<u>CAPITULO V.-</u> Sulfato de aluminio. Métodos de obten- ción y su crítica. Propiedades.	22
<u>CAPITULO VI.-</u> Iso-propilato de aluminio. Métodos de- obtención y su crítica. Propiedades.	28
<u>CAPITULO VII.-</u> Butilato terciario de aluminio. Méto- dos de obtención y su crítica. Propie- dades.	36
<u>CAPITULO VIII.-</u> Aplicaciones generales de estos cuerpos	40
<u>CAPITULO IX.-</u> Resumen y conclusiones.	44
<u>CAPITULO X.-</u> Bibliografía.	46 y 47

CAPITULO I.-

GENERALIDADES E IMPORTANCIA.

Los alcohol-óxidos de aluminio llamados más corrientemente alcoholatos de aluminio, son cuerpos que han adquirido extraordinaria importancia en estos últimos tiempos como agentes de síntesis orgánica.

En general se puede obtener un alcohol primario o secundario reduciendo el correspondiente aldehído o cetona:

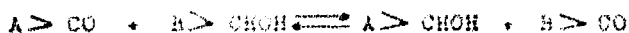


y constituye una práctica de laboratorio muy corriente. El agente reductor no es verdaderamente selectivo o específico y puede ser hidrógeno nascente o cuerpos que lo produzcan con o sin la presencia de un agente catalítico que de ordinario en -

, latine a patallio molecular o muy dividida. Pero estos métodos generales destruyen el grupo alcohólico o cetónico y a la vez otros, tales como, los dobles o triples enlaces. Entonces es indispensable llevar a cabo una separación, que siempre es muy laboriosa, de los alcoholes obtenidos y de los hidrocarburos saturados que se han producido.

Si queremos evitar estos inconvenientes y queremos reducir solamente el grupo carbonilo común a aldehidos y cetonas es necesario utilizar otros métodos selectivos y entre ellos se encuentran los fundados en el empleo de los alcoxalatos, especialmente de aluminio.

Entonces se calienta el aldehido o la cetona en el seno de un alcohol como disolvente y se le agrega el alcoxalato de aluminio teniendo lugar de este modo una emigración de hidrógeno del alcohol empleado como disolvente (que es el cuerpo de menor grado de oxidación) al aldehido o cetona que es la sustancia más oxidada. Se logra así un equilibrio:



el cual es necesario desplazar hacia la derecha debiendo eliminarse el compuesto $B > CO$ que es el aldehido o cetona que se produce al oxidarse el alcohol empleado como disolvente. Se procuran alcoholes que den por oxidación aldehidos o cetonas volátiles fácilmente eliminables durante la reacción. Si se usa etanol se formará etanal que hierve a 21° y si se emplea alcohol iso-propílico se producirá propenona que hierve a 56° - temperatura muy inferior a la del alcohol iso-propílico que es de 82° . De este modo y usando columnas de fraccionamiento se-

pueden destilar entre otros compuestos de van produciendo.

El empleo de los alcoholatos de aluminio se ha extendido extraordinariamente en estos últimos tiempos y constituye la base de las reacciones de reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley. Así ha podido obtenerse, el conocido narcótico llamado Avertina, industrialmente a partir del bromal y el Hipnótico llamado Volusol a partir del cloral, pero la reacción inversa constituye lo que se llama Oxidación de Oppenauer de aplicación muy específica para obtener acetona.

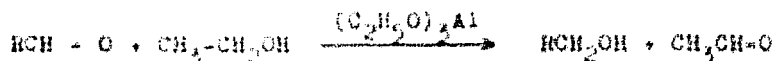
Los alcoholatos de aluminio pueden también determinar la conocida reacción de Cannizzaro llamada dismutación de los aldehidos y que estudiamos en el capítulo correspondiente. Por tanto, estas interesantes aplicaciones los alcoholatos de aluminio resultan actualmente cuerpos de un gran interés y por ello hemos llevado a cabo su preparación y estudio.

CAPITULO II.-

REACCION DE MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY. ESTUDIO Y APLICACIONES.

En 1929 fué descubierta, independientemente, por Verley y por Meerwein y Schmidt un método para reducir aldehidos a alcoholes primarios tratándolos con óxido de aluminio en presencia de etanol.

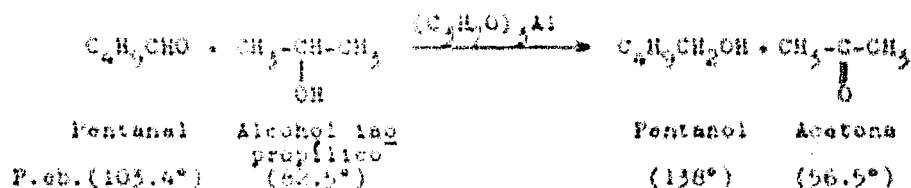
La reducción del aldehído tiene lugar a expensas de una cantidad equivalente de etanol oxidándose éste a acetaldehído:



La reacción es reversible, pero el equilibrio puede ser desviado hasta el punto en que es completa la reducción quitando el acetaldehído con una corriente de hidrógeno o nitrógeno. Esto tiene la ventaja de prevenir reacciones secundarias tales como una condensación aldólica entre el aldehído original y el acetaldehído.

El método de reducción con etóxido de aluminio se encontró que era aplicable a varios aldehídos pero solo a un pequeño grupo de cetonas.

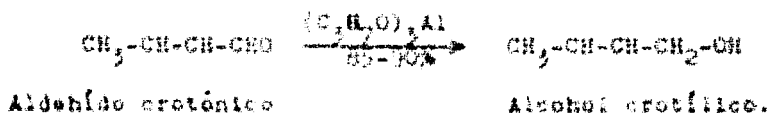
En 1896 Penndorf reportó que había desarrollado este nuevo método de reducción de aldehídos. El mostró más aspi-ramiento que la reacción pueda generalizarse por el empleo de los derivados del aluminio de los alcoholes secundarios más fáciles de oxidar. Por el uso del iso-propóxido de aluminio, cetonas y aldehídos pueden reducirse satisfactoriamente. La cetona formada puede eliminarse de la mezcla en equilibrio por lenta destilación. Un ejemplo lo tenemos en la reducción del pentanal usando iso-propóxido de aluminio y alcohol iso-propílico:



Para romper el equilibrio que se establece, se calienta la mezcla, desviándose a la derecha porque la acetona se volatiliza ya que su punto de ebullición es más bajo que el del alcohol. En el caso de una cetona es posible alcanzar la reducción cuantitativa si el punto de ebullición del alcohol secundario es mucho más alto que el del producto que se volatiliza.

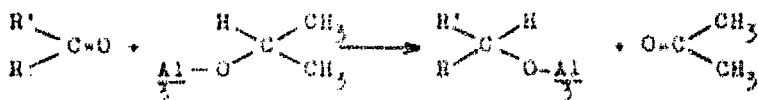
Este método específico de reducción de compuestos carbonílicos se conoce ahora como reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley y en la siguiente década a su descubrimiento fué usado un gran número de veces, principalmente con aldehídos no satura-

don o sustituidos con halógenos sin afectarlos.

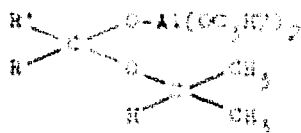


Sin embargo su valor general no fué puesto de manifiesto hasta 1927 en que Lund aplicó el método a una variedad de aldehidos y cetonas y estudió el alcance y limitaciones de la reacción. Este autor desarrolló también un método sencillo para determinar que la reducción fuere completa, el cual consiste en ensayar en el destilado la presencia de acetona con la 2, 4 di nitro fenil hidracina, hasta su desaparición.

NATURALEZA DE LA REACCION. - La reducción de los aldehidos y de las cetonas se lleva a cabo muy fácilmente. El grupo carbonilo y el iso-propóxido de aluminio (preparado a partir de aluminio y alcohol iso-propílico) se calientan en el seno de alcohol iso-propílico hirviendo, hasta que no se forme más acetona. La ecuación general se puede representar del modo siguiente:



La reacción supone el transporte de una valencia de unión del átomo de aluminio y de un hidrógeno del alcoholato al grupo carbonilo. El mecanismo de este transporte es desconocido aunque se supone que se forme un compuesto intermedio que es un derivado aluminico de un hemiacetal:



Cuando el disolvente es alcohol iso-propílico el iso-propóxido de aluminio se puede considerar como un catalizador por que la reacción del disolvente con el derivado de aluminio del producto de reducción regenera el iso-propionato de aluminio. Sin embargo es preferible lo ordinario emplear suficiente cantidad de reactivo para llevar a cabo la reducción directamente. Se ha demostrado que bajo la influencia de la luz o a una temperatura entre 100° y 150°, el equilibrio entre el alcohol y el compuesto carbonílico tiene lugar lentamente sin catalizador. A esta temperatura alta el óxido córico o el acetato ácido aceleran la reacción. En presencia de alcóxido de aluminio la reacción tiene lugar fácilmente a temperatura entre 20° y 80° y así se evitan muchas reacciones secundarias.

La reacción entre un alcóxido de aluminio y una cetona -- puede ser reversible. Esto es la base de la oxidación de Oppenauer de un alcohol secundario a cetona. El derivado de aluminio del alcohol se prepara por medio del butóxido terciario de aluminio y se oxida con un gran exceso de acetona, o de ciclohexanona.

Un estudio polarográfico de la posición de equilibrio con varias cetonas y un simple alcohol demuestran la verdadera naturaleza de equilibrio de la reacción y se hace posible determinar los potenciales relativos de oxidación reducción de varios sistemas de cetona alcohol.

VENTAJAS DEL ISO-PROPÓXIDO DE ALUMINIO SOBRE OTROS ALCÓXIDOS.

Los derivados de aluminio son los mejores reactivos aunque no han ensayado otros tales como el etóxido de magnesio, el etóxido de cloro magnesio, los alcóxidos de bromo magnesio y los alcóxidos de sodio, potasio o de circonio. Tienen la ventaja los aluminatos de ser agentes que se condensan más fácilmente y de ser solubles en alcoholes e hidrocarburos. La superioridad del iso-propóxido de aluminio sobre el etóxido de aluminio para la reducción de cetonas se había reconocido aún antes de los trabajos de Lund. En general el iso-propóxido induce a -- una reacción más rápida, las reacciones secundarias se reducen y el rendimiento del producto queda mejorado. Se ha podido -- apreciar también que el iso-propóxido de aluminio es muy adecuado para la reducción de aldehídos y superior al etóxido. -- Así en la reducción de los aldehídos butílico, crotonico y ben -- cílico los rendimientos son de 70 a 75% más altos con el iso- -- propóxido de aluminio. Sin embargo en ciertas casos se han -- conseguido rendimientos de 85 a 100% con etóxido de aluminio, -- especialmente en la reducción de aldehídos aromáticos.

En general el rendimiento en las reducciones con iso-prop -- óxido de aluminio es de 80 a 100%. Con cetonas de bajo punto de ebullición es difícil separar el alcohol obtenido del al -- cohól iso-propílico y por esto los productos de reducción de la -- dietil cetona y de la metoxiacetona no llegan más que al 60 y -- al 40% respectivamente. Las reacciones secundarias tienen ma -- yor significación y el rendimiento es por lo tanto más bajo -- cuando se reducen aldehídos saturados y crotonoides. El --

tiempo requerido para una reducción varía grandemente según --
sea aldehído o cetona; los aldehídos son generalmente más reac-
tivos. La quinona y la ciclo hexanona se reducen completamente
en algunos minutos pero el alcanfor requiere de 12 a 14 horas.
La velocidad de reducción también depende de la cantidad de --
agente reductor empleado. La reducción de aldehídos y cetonas
se lleva a cabo con éxito con cantidades desde algunos miligra-
mos hasta más de 500 gramos.

El iso-propilato tiene ventaja sobre el etilato, de que --
el producto de oxidación resultante es una cetona y no un alde-
hído. Aunque el acetaldehído es más volátil que la acetona, --
por ser aldehído tiende a condensarse dando productos de reac-
tificación que impurifican, lo que no ocurre con la acetona. --
El etilato de aluminio ha quedado restringido a ciertos aldehí-
dos mientras que el iso-propilato de aluminio se ha generaliza-
do.

GENERALIDAD DE LA REACCION. -- La reducción con iso-propilato --
de aluminio se ha llevado a cabo con aldehídos y cetonas alifá-
ticos y aromáticos. Como el agente reductor es específico no
se afectan otros grupos susceptibles de reducir. Por ejemplo--
los dobles enlaces de carbono a carbono, los grupos nitro, los
ésteres carboxílicos y los compuestos halogenados no se redu-
cen, por este reactivo, en contraste con otras reducciones en-
las que se emplean metales en medio ácido o alcalino y también
en las hidrogenaciones catalíticas en ciertos casos. Finalmen-
te la reducción del grupo carbonilo no se detiene en un estado
intermedio y no se forman, por consiguiente, pinaconas.

REDUCCION ENANTIOMERICA DE LOS GRUPOS CARBONILICOS. - Se ha ensaya-
do el empleo de la sal de la serie de las peróxidos de aluminio pa-
ra que se redujera solamente uno de varios grupos carbonílicos en
la molécula. La mayor parte de los trabajos llevados a cabo
se basan en la conversión de alguno de los grupos carboníli-
cos en éter enólico o acetal protegiéndolos así de la acción
del agente reductor.

CONFIGURACION ESTEREOQUIMICA DE LOS PRODUCTOS DE LA REDUCCION.

En la reducción de una cetona ópticamente activa la reacción -
determina la creación de un centro asimétrico condicional y en
tonces son posibles dos diastereoisómeros los cuales en la mayo-
ría de los casos se producen en cantidades equivalentes como -
sucede en la reducción del alcanfor que da una mezcla de iso-
meros y de isómeros.

LIMITACIONES DEL METODO. - Con ciertos tipos de compuestos en
este método falla. En general los ésteres y las édicato-
nas que son capaces de enolizarse forman las sales de aluminio
de la forma enólica las cuales no son reducidas.

Se pueden citar muchísimos casos de aplicación de esta -
reacción y se consignan varios centenares de cuerpos a los cua-
les se ha aplicado. Todos ellos están consignados en el traba-
jo de A.L. Wilds que figura en el libro de R. Adams. Organic -
Reactions, volumen II.

Citaré otras aplicaciones de este método; una de ellas
en la obtención, en condiciones industrializables, del alcohol
tribromofénico, que había sido preparado anteriormente por -

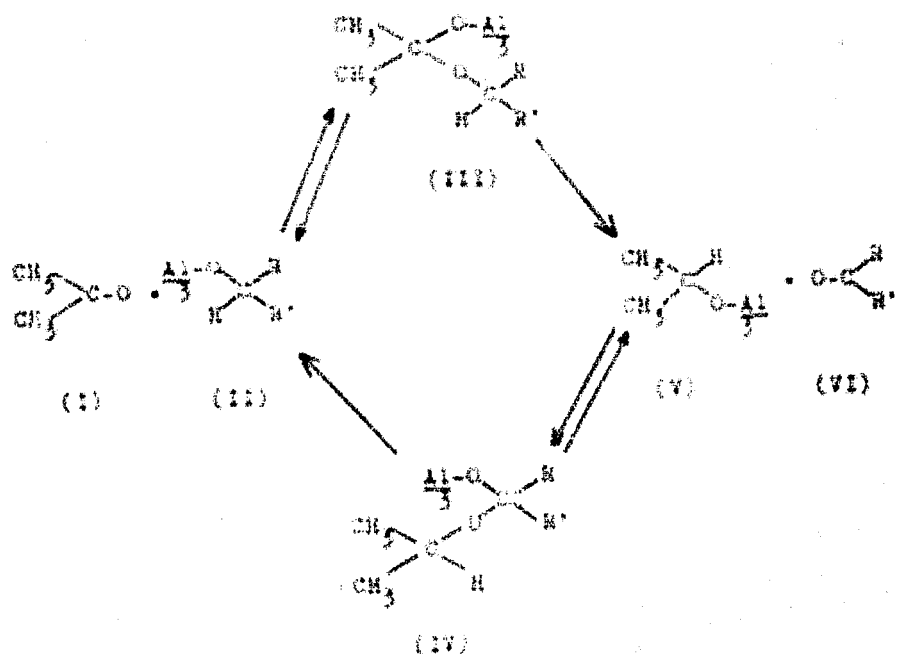
Willstätter, mediante una transformación bioquímica con levadura de fermentación, bastante difícil de industrializar. Este alcohol es conocido y usado en medicina por su poder narcótico, con el nombre de Avertina. Por este mismo procedimiento se ha reducido después el cloral, y el alcohol tricloroetilico, en forma de cloralfato que es utilizado también en terapéutica, -- con el nombre de Somnital. La introducción del iso-propilato ha rendido excelentes resultados a la química de los terpenos, de los derivados del ciclo pentano (monoterpene) y de otros grupos de sustancias complejas y delicadas. Así por ejemplo, en 1937, permitió a Zinn hacer la síntesis de la Vitamina A.

CAPITULO III.-

LA OXIDACION DE OPPENAUER. ESTUDIO Y APLICACIONES.

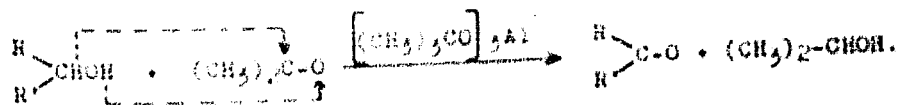
La oxidación de Oppenauer representa la reacción inversa de la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley, y fué descubierta en 1937.

El mecanismo de la reacción fué explicado por Oppenauer de la siguiente manera: El butirato terciario de aluminio es de su aluminio el alcohol que se va a oxidar estableciéndose un equilibrio entre el alcoholato de aluminio (II) y la cetona (I).



Para desplazar el equilibrio a favor de la formación de la nueva cetona (VI) se requiere el empleo de un gran exceso de la cetona saliente (II), en este caso la acetona. No es imprescindible el uso de la acetona, ya que con igual éxito o mejor en ciertos casos se han utilizado otras cetonas, especialmente la ciclo hexanona.

La reacción se verifica haciendo hervir a reflujo el alcohol secundario con acetona en exceso y butirato terciario de aluminio. Esta reacción se puede interpretar como una deshidrogenación del alcohol en que los átomos de hidrógeno son transferidos a la acetona que actúa como aceptor.



Durante la reacción se forma el alcohol secundario por intercambio con el derivado aluminado del alcohol butilico terciario, que queda libre y es perfectamente estable a la oxidación. Esta reacción generalmente se desarrolla con mucha suavidad y produce excelentes rendimientos. Pero su gran ventaja estriba en que es específica del grupo alcohólico y por consiguiente es aplicable a aquellos alcoholes que tienen centros de insaturación, los cuales representarían puntos de ataque para los reactivos oxidantes ordinarios, mientras que con esta técnica permanecen insaturados.

Si se emplease un alcoholato de un alcohol primario o secundario (utilato de aluminio o iso-propilato de aluminio) éstos concurrirían con el alcohol que se trata de oxidar, tomando el lugar del compuesto (II) de la reacción. De ahí que sea imprescindible el empleo de un alcoholato de aluminio derivado de un alcohol terciario (en este caso alcohol butilico terciario que no es susceptible de ser oxidado). Algunas veces en oxidaciones fáciles en que la velocidad de reacción es mayor para el alcohol problema que para el alcohol iso-propílico, se ha utilizado con buen éxito el iso-propilato de aluminio, en lugar del butilato terciario de aluminio.

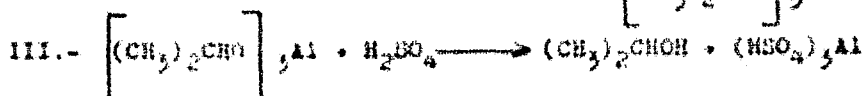
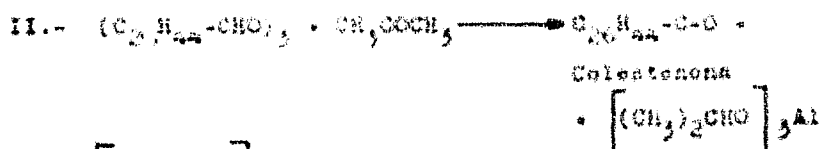
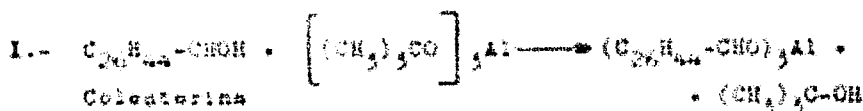
Para la reacción no basta un exceso de acetona como disolvente; en tales condiciones no hay reacción, probablemente debido a que el compuesto intermedio (II') es insoluble en acetona. En cambio, es muy soluble en heptano, lo que justifica su empleo como disolvente para el buen éxito de la reacción.

Al final de la reacción queda iso-propilato de aluminio -

(V) que es descompuesto por el ácido sulfúrico con liberación de alcohol iso-propílico.

La oxidación de Ciprenamer ha sido de extraordinaria utilidad en la química de los terpenos y de los derivados del ciclo pentano fenantreno, ya que como se dijo anteriormente, no altera otros grupos fácilmente oxidables de la molécula, tales como los dobles enlaces.

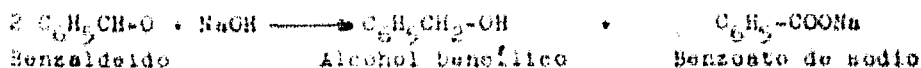
Una de las aplicaciones más importantes es la obtención de la colesteronol:



CAPITULO IV.-

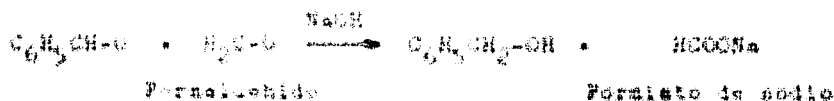
LA DISMUTACION DE CANNIZZARO. ESTUDIO Y APLICACIONES.

La reacción en la cual dos aldehidos son transformados, - ya sea separadamente, en las correspondientes funciones oxhi-- drilo y carboxilo, o combinadas, en forma de éster, ha sido de nominada Reacción de Cannizzaro (1853) siendo característica - de los aldehidos. Esta reacción puede verificarse entre dos- grupos aldehídicos similares dando lugar al alcohol correspon- diente y a la sal del ácido, por la acción de un álcali en so- lución acuosa o alcohólica. Un ejemplo lo tenemos en el ben- zaldehido:



Una dismutación del mismo tipo pero tomando dos moléculas de aldehidos diferentes es llamada Reaccion de Cannizzaro ---

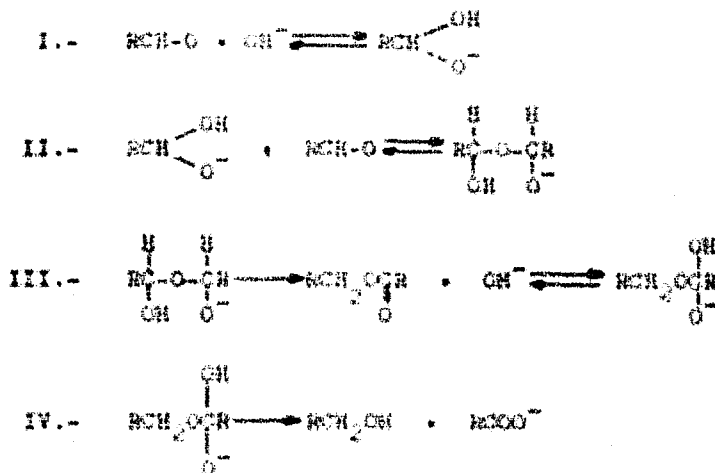
"Cannizzaro". Por ejemplo como ejemplo la reducción del benzaldehído a alcohol benílico cuando formalizado y un álcali:



El método comúnmente empleado para que se lleve a cabo es la reacción cannizzaro en agitar el alcohido con una solución acuosa o alcohólica de un álcali (50%) a la vez. Es posible usar otros reactivos para que esta reacción se verifique.

Reacciones de oxidación-reducción similares a la de Cannizzaro se llevan a cabo en las células por cierto sistema enzimático. Numerosos ejemplos de estos han sido estudiados "in-vitro" con la ayuda de preparaciones de tejidos y algunos de ellos sugieren la posible aplicación en métodos de preparación. La dismutación de alcohidos en soluciones básicas o neutras también ha sido efectuada por metales catalizadores como el níquel y el platino. Parece como si hubiera una analogía más unida entre estas enzimas y las reacciones catalíticas que entre cualquiera de ellas y la verdadera reacción de Cannizzaro.

MECANISMO DE LA REACCION.- Un gran número de mecanismos han sido sugeridos para la reacción de Cannizzaro, uno de ellos ha sido propuesto por Lock ampliando las ideas de Grignard y otros.



Este mecanismo coordina adecuadamente las variaciones muy conocidas de las diasteraciones, inducidas por bases, de los aldehídos dentro de un cuadro general y hace innecesario suponer que las diferentes bases actúan de modo distinto. La formación de ésteres cuando un aldehído se trata con un alcóxido sigue el mismo esquema reemplazando los OH^- por OR^- y teniendo en cuenta los intercambios de éster que han sido observados. La transformación del benzaldehído en benzamida y alcohol bencílico por la acción de la sola amida tiene lugar de un modo análogo y el intercambio amida-éster tiene lugar por el éster amida en la última etapa.

Puede resultar como consecuencia de este mecanismo el que en ciertas condiciones se pueda aislar un éster como uno de los productos de la reacción. Así Lhaman ha demostrado que se puede aislar el benzato de bencilo en la reacción entre el benzaldehído y una solución acuosa de hidróxido de sodio si se

tomar las precauciones necesarias para evitar una temperatura alta y un exceso de álcali.

Se ha supuesto que la primera etapa en la reacción es una coordinación inicial de la base (es decir el OH^-) con el grupo carbonilo de, aldehído. Esto lo definen diversos investigadores. Los grupos que atraen electrones (ej. halógenos o NO_2) - aumentan la velocidad de reacción y en cambio los grupos que repelen electrones (ej. $^-\text{OCH}_3$, H_3C^- , y especialmente aquellos como el oxígeno y NH_2^- que pueden suministrar electrones directamente al átomo de carbono del carbonilo) disminuyen la velocidad. Se ha demostrado, que el alcohol formado, cuando la reacción tiene lugar con agua pesada, no contiene deuterio en el grupo CH_2 . Esto es evidente porque la transferencia del átomo de hidrógeno tiene lugar intramolecularmente sin intercambio con el disolvente.

Se ha demostrado que la presencia de peróxidos acelera -- marcadamente la reacción heterogénea de Cannizzaro. Con benzaldehído extra purificado la dismutación tiene lugar solamente en un 2 a 4% en tanto que con benzaldehído ordinario se produce en proporción del 25 al 60%. El 5 bromo furfural se muta solo lentamente con hidróxido de sodio al 50% en éter pero la reacción se acelera considerablemente si se añade un índice de peróxido de hidrógeno. De todos modos el efecto de los peróxidos es un problema todavía oscuro.

Para que esta reacción se verifique, se pueden usar también, otros reactivos, tales como alcóholes alcalinos en solución alcohólica o alcóholes de metales como el magnesio y el -

aluminio en solución alcoholica.

Una interesante modificación de esta reacción de oxidación-reducción es la que sufren los aldehidos en ausencia de agua y por influye catalítico de los alcoholatos de aluminio. Como no hay agua disponible, no pueden formarse ácidos y alcoholes libres, sino que se produce la combinación entre las dos moléculas; la oxidada y la reducida, dando lugar a la formación de ésteres con el mismo número de átomos de carbono en la fracción de alcohol que en la de ácido.

Así, el acetaldehído, en presencia de alcoholatos de aluminio produce acetato de etilo:



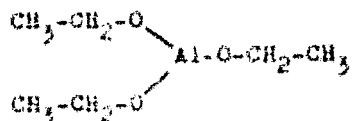
La mayor parte del acetato de etilo fabricado en la industria se obtiene por este método, a partir de acetaldehído y se practica a temperaturas bajas, comprendidas entre -10 y 10° . Como catalizadores se utilizan preferentemente etilato o butilato de aluminio, pero derivados del alcohol butílico normal y del alcohol iso-butílico y es condición indispensable que a tales alcoholatos se les agregue una pequeña cantidad (2 a 2.5%) de tricloruro de aluminio disuelto, de lo contrario, la reacción es mal rendiente. No es imprescindible agregar el cloruro de aluminio preformado, basta con añadir una pequeña cantidad de ácido clorhídrico, durante la preparación del alcoholato, para que se forme el tricloruro, que queda disuelto. La reacción se puede considerar como una reacción de Cannizz-

no parcial o interrumpida, pero también se puede interpretar -
como una combinación simultánea de la reducción de Meerwein---
Ponndorf-Verley con la oxidación de Oppenauer entre moléculas-
idénticas, es decir, un transporte de hidrógeno entre moléculas-
iguales, catalizado por alcoholes de aluminio.

CAPITULO V.-

ETILATO DE ALUMINIO. METODOS DE OBTENCION Y SU CRITICA. PROPIEDADES.

El etilato de aluminio llamado también etóxido de aluminio es uno de los alcoholatos de aluminio que, como ya vimos, se usan en la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley. Su fórmula es $(C_2H_5O)_3Al$, su peso molecular 162.

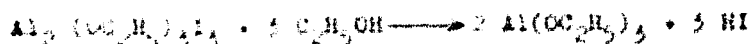


Este alcoholato de aluminio se puede obtener tratando alcohol etílico con aluminio en presencia de catalizadores. Así Gladstone y Tribe lo obtuvieron usando aluminio, alcohol etílico y yodo como catalizador, Hillier usó cloruro estánnico y Wislicenus y Kaufmann usaron aluminio amalgamado y cloruro mer-

Para obtener el aluminio, se corta el metal en pedacitos chicos, se lava con ácido clorhídrico diluido, después con una solución diluida de hidróxido de sodio por lo menos tres veces; se lava muy bien con agua y se cubre con una solución de cloruro mercúrico por un minuto y medio, se lava con agua, con alcohol y otra vez con agua, volviéndose a cubrir con cloruro mercúrico. Después de lavarlo tres veces con agua se lava con alcohol y finalmente con éter. Se vacía inmediatamente lo que contiene que contiene el alcohol que se va a usar para evitar que se oxide con el aire.

Para preparar el cloruro de aluminio siguieron la técnica siguiente: Se usó el alcohol absoluto, destilado sobre cal viva, se calentaba a reflujo con 25 g. de aluminio amalgamado. Después de 24 horas la mezcla se destila al vacío, para purificarlo. Es importante que todo el metal reaccione aún cuando no use un gran exceso de alcohol.

Se puede obtener el etilato de aluminio tratando yoduro de aluminio con alcohol etílico:



También se puede obtener añadiendo alcohol etílico que contenga una pequeña cantidad de cloruro mercúrico a polvo de aluminio suspendido en xileno. Se destila después el exceso de disolvente.

El método de obtención que se siguió fué: Se usó aluminio en virutas, alcohol absoluto y como catalizador cloruro --

mercúrico:



15 g. de aluminio cortados en virutas lo más finas posibles, se desmenuzaban en la forma siguiente: Se colocan en un frasco la barra entera y se cubren completamente con éter los pedruzcos, se tapas bien y se agitan repetidas veces durante una hora. Se vierten en un embudo grande sin filtro, para que el éter de pedruzcos arrastre consigo la materia disuelta, -- las impurezas, que quedan en suspensión. Se lavan dos veces con alcohol etílico, se dejan secar y se pesan a la balanza a 100-110°.

Las desmenuzadas de virutas, se colocan en un matras redondo, se les agregan 100 g. de alcohol etílico que debe estar completamente anhidro y se agregan 0.1 g. de cloruro mercúrico. Al matras se le acondiciona un refrigerante a reflujo, en la boca superior se cierra con un tubo que contiene cloruro de calcio anhidro y del otro extremo en tresas pequeñas, se deja que la reacción transcurre espontáneamente. Si la reacción fuese muy lenta se puede agregar 0.1 g. de yodo para activarla. Se calienta después a baño maría hasta que todo el aluminio se haya disuelto; esto ocurre al cabo de unas horas, formándose el etóxido, en forma de un polvo gris. Entonces se destila el exceso de alcohol, se calienta en baño de aceite a 210 - 220° con lo que funde el etóxido; se destila el exceso para purificarlo.

El etóxido recién obtenido es un líquido incoloro transpa-

rante que solidifica con lentitud, se vacía rápidamente en un frasco y se tapa muy bien, se puede guardar en un desecador; - estas precauciones se deben tomar ya que el etilato de aluminio es muy sensible a la humedad.

Para la obtención del etilato de aluminio el material usado estaba completamente seco y el tubo que se colocó en la boca superior del refrigerante era un tubo en forma de U con dos brazos laterales, uno de los cuales iba unido a la boca del refrigerante, este tubo contenía por un lado cloruro de calcio - que se cubrió con un poco de lana de vidrio y se tapó perfectamente, por el otro lado, en lugar de la cal viva prescrita por el método, se usó hidróxido de sodio, el cual iba también cubierto con lana de vidrio y tapado. Estas precauciones tienen como fin evitar la humedad.

Se calentó a refluxo alrededor de unas 48 horas, formando se una masa blanca voluminosa de aspecto escamoso. La destilación al vacío, la cual era para purificar el etóxido de aluminio, fué bastante difícil de lograr por lo que se optó por no purificarlo ya que el producto obtenido antes de la destilación al vacío fué un producto bastante puro. El rendimiento obtenido fué de 40 g.

PROPIEDADES. - El etilato de aluminio, como ya dijimos, es un líquido incoloro que solidifica con lentitud en una masa blanca pulverulenta cuyo punto de fusión es de 140° , punto de ebullición 175° - 180° /3 mm., 200° /6-8 mm., 200° - 210° /10 mm.

Existe en dos formas alotrópicas: la α y la β , la forma ordinaria, la sólida es la β . La α , la líquida, es soluble en

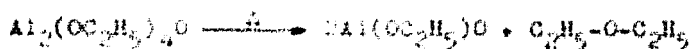
óxido, 100 cc. de alcohol absoluto 40 g. de esta forma, es poco soluble en éter. Se calienta lentamente a la temperatura ambiente. La β es soluble en alcohol, 0.2 g. en 100 cc. de alcohol, es insoluble en éter.

La forma β se puede convertir completamente a la α si se funde en un tubo cerrado a 110° por espacio de unas 15 horas. Si la temperatura es de 170° se forma Al_2O_3 y éter, pero si el catalizador de aluminio tiene Al_2O_3 , como impureza la formación del éter comenzará a las 110° o antes.

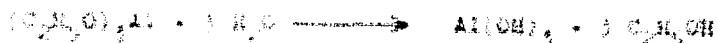
La forma α no se convierte en la β por calentamiento, por lo que la forma α no es convertida en la β durante la destilación, pero sí durante la condensación. Si la forma α se coloca en un tubo cerrado no cambia a la forma β en un período de 32 días.

Se han comparado cuidadosamente estos dos óxidos de aluminio α y β y se encontró que las dos formas tienen la misma actividad catalítica.

Cuando el catalizador de aluminio se calienta en un tubo abierto a 350° se descomponen de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



El sulfato de aluminio es muy sensible a la humedad, cuando se moja, se hidrata y con el agua forma una precipitación de hidróxido de aluminio:



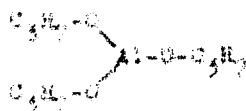
Es insoluble en casi todas las soluciones orgánicas tanto en frío como en caliente. Es poco soluble en alcohol y soluble en benceno y tolueno. Es insoluble en los ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico concentrados, en ácidos acético concentrado y diluido y en amoníaco. Es soluble en los ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico diluidos así como también en hidróxido de sodio. Con las sales: nitrato de plata, cloruro férrico y cloruro de bario no tienen ninguna acción, pero con las dos primeras en caliente produce una ligera turbiedad.

Como ya dijimos es una buena catalizador en la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley, en la producción de ésteres a partir de aldehídos por la reacción de Cannizzaro, pero también es -- usado el sulfato de aluminio como reactivo sensible de pequeñas cantidades de agua.

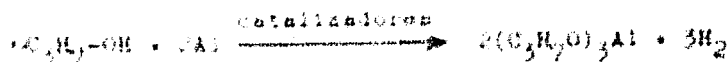
CAPITULO VI.-

ISO-PROPILATO DE ALUMINIO. METODOS DE OBTENCION Y SU CRITICA. PROPIEDADES.

El iso-propilato de aluminio, de fórmula $C_3H_7O_3Al$, y -



peso molecular 156, se puede obtener de varias formas : casi siempre tratando el alcohol iso-propílico con aluminio en presencia de catalizadores tales como yodo, tetra cloruro de carbono, alcohol báltico, cloruro mercurico o una pequeña cantidad de alcoholato de aluminio.



Se permite obtenerlo por calentamiento de alcohol isopropílico con aluminio en polvo y una pequeña cantidad de cloruro mercuríco y yodo. Al calentar el alcohol se destila cuando todo el aluminio se ha disuelto; es necesario destilar el exceso de alcohol porque el isopropóxido de aluminio es soluble en exceso de alcohol isopropílico. Después se destila al vacío.

También se obtiene aluminio metálico, lo más puro posible, cortando en tiritas que con desoxigenación, como se explicó anteriormente, y secas. El alcohol que se usa, alcohol isopropílico se destila sobre cal viva, para rectificar que está alifino. El aparato que se usa es un matraz redondo con un refrigerante a reflujo y a la salida le da un tubo en U con cloruro de calcio y cal viva; este tubo va a su vez conectado con un tubo de vidrio aislado de la abajo cuyo extremo se sumerge en una vasija con agua. Al alumino, el alcohol recién destilado y un poco de cloruro mercuríco se colocan en el matraz, se conecta el refrigerante y se calienta a baño maría; si se produce una reacción viva se deja de calentar y si es muy fuerte la reacción se enfía el matraz. Se hace hervir a reflujo hasta que ya no se desprecia más hidrógeno, esto observable en el burilago del tubo de salida sumergido en agua. Cuando todo el aluminio se ha disuelto queda un líquido turbio de color gris oscuro. Se deja reposar la solución durante unas horas a 70° decantándose un barro gris del que se decanta la solución transparente y se destila, en baño maría y a presión reducida; el alcohol destila a un vacío de 50-100 mm. y a una presión de 10 mm. ó menos destila el isopropóxido de aluminio. El producto recién destilado debe guardarse inmedia-

temple en un condensador sobre baño de hielo y con un vacío inferior a 1 mm., se enfría la boca arriba con lapid casado y se sella con parafina.

Otro método de purificación de alcohol aluminio amalgamado y alcohol isopropílico, destilado sobre el viva, como catalizador se puede usar una solución acuosa de isopropilato de aluminio en una atmósfera de nitrógeno.

El método aquí expuesto es: 25 g. de aluminio en virutas, condensador y maza, se colocan en un matraz redondo que contiene 100 cc. de alcohol isopropílico anhidro y 0.25 g. de alcohol metílico, se le conecta en refrigerante a refugio para evitar la entrada de un tubo en Y que funciona siempre de un lado por un lado y por el otro (después de sellar). La mezcla se calienta en baño maría y cuando está hirviendo se le agregan, a través del refrigerante, 2 cc. de tetra cloruro de carbono, que es uno de los catalizadores más efectivos para la reacción del aluminio con alcoholes alifáticos. Se sigue calentando durante la noche en vapor gris, a los pocos minutos comenzamos a dejar de calentar y se tiene que enfriar el matraz con agua de hielo. La mezcla va tornándose negra (debido a partículas suspendidas). Después se vuelve a refluxar hasta que todo el aluminio se ha disuelto, la solución caliente se vacía en un matraz de destilación con un refrigerante calentándose a baño maría, se destila a una temperatura de 40° y a 10 mm. la presión el alcohol en exceso. Se eleva la temperatura, calentando en baño de arena, hasta 100° disminuyendo la presión hasta 15 - 16 mm. Antes de elevar la temperatura se

quite el refrigerante y se debe dejar de funcionar otras de destilación, como se hizo y, por lo tanto, se calienta con agua de hielo. En esta etapa se agrega el isopropilato de aluminio como un líquido viscoso amorfo que se veía inmediatamente - es un frasco y se tapa muy bien para evitar que la humedad lo descomponga.

El material que se usa debe estar completamente seco y debe procurarse la máxima total de humedad, para se descomponga fácilmente en presencia de mínimas cantidades de agua precipitando el hidróxido de aluminio:



Para destilar el alcohol, el método prescrito el uso de cal viva, pero como es bastante difícil conseguirlo se usó carbonato de calcio que se calentó a la serie por espacio de 30 minutos:



Este óxido de calcio fué el que se agregó al alcohol isopropílico, se dejó reposar durante unas 24 horas, se filtró y se destiló el alcohol.

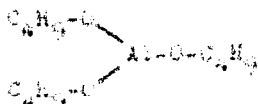
El método también prescrito el uso de un tubo de vidrio que va del tubo en U a un vaso con agua. Este tubo se eliminó ya que se puede observar, sin necesidad del tubo de vidrio, -- cuando termina de descomponerse el hidrógeno. Esta reacción -- terminó al cabo de unas 24 horas durante las cuales la mezcla fué cambiando de color, primero a un gris ligero pasando por-

Se usa en la reducción la Mezclas-Ponndorf-Vorley; cuando se prepara para usarlo con catalizador, en la reacción anterior, no es necesario destilarlo al vacío para purificarlo, ya que cuando la mezcla se le agregan alcohol isopropílico destilado sobre cal y así se prepara para usarlo. También se emplea en la producción de ésteres a partir de alcoholos algunos de la reacción de Cannizzaro.

CAPÍTULO VII.-

ESTERATO TERCIARIO DE ALUMINIO. MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y SU -- CRÍTICA. PROPIEDADES.

El estérate terciario de aluminio no se emplea, como el -
estérate y el iso-propilato de aluminio para la saponificación de --
Muerstein-Pomdurf-Vorley, sino para la saponificación inversa, cono-
cida con el nombre de Catálisis de Oppenauer. Su fórmula es -
 $C_{18}H_{37}O_2Al$ y su peso molecular 286.



Se obtiene en forma parecida a los alcoholatos catálisis-
anteriormente, o sea tratando aluminio con el alcohol corres-
pondiente en presencia de catalizadores.

Uno de los métodos de obtención es: 50 g de alcohol

La Comisión de la Unión, en consecuencia, ha de tener en cuenta que el Estado no puede ser el único responsable de la educación, sino que debe ser el eje central de un sistema que involucre a la familia, a la comunidad y a la sociedad en su conjunto. La educación es un proceso que se desarrolla en el tiempo y en el espacio, y que requiere de una planificación a largo plazo. La Comisión de la Unión, por lo tanto, debe ser el órgano rector de la política educativa, y debe velar por la calidad y la equidad del sistema educativo. La educación es un derecho fundamental de todos los ciudadanos, y el Estado tiene la obligación de garantizarlo. La Comisión de la Unión, en consecuencia, debe ser el órgano que vela por el cumplimiento de esta obligación. La educación es un proceso que se desarrolla en el tiempo y en el espacio, y que requiere de una planificación a largo plazo. La Comisión de la Unión, por lo tanto, debe ser el órgano rector de la política educativa, y debe velar por la calidad y la equidad del sistema educativo. La educación es un derecho fundamental de todos los ciudadanos, y el Estado tiene la obligación de garantizarlo. La Comisión de la Unión, en consecuencia, debe ser el órgano que vela por el cumplimiento de esta obligación.

La Comisión de la Unión, en consecuencia, debe ser el órgano rector de la política educativa, y debe velar por la calidad y la equidad del sistema educativo. La educación es un derecho fundamental de todos los ciudadanos, y el Estado tiene la obligación de garantizarlo. La Comisión de la Unión, en consecuencia, debe ser el órgano que vela por el cumplimiento de esta obligación. La educación es un proceso que se desarrolla en el tiempo y en el espacio, y que requiere de una planificación a largo plazo. La Comisión de la Unión, por lo tanto, debe ser el órgano rector de la política educativa, y debe velar por la calidad y la equidad del sistema educativo. La educación es un derecho fundamental de todos los ciudadanos, y el Estado tiene la obligación de garantizarlo. La Comisión de la Unión, en consecuencia, debe ser el órgano que vela por el cumplimiento de esta obligación.

La Comisión de la Unión, en consecuencia, debe ser el órgano rector de la política educativa, y debe velar por la calidad y la equidad del sistema educativo. La educación es un derecho fundamental de todos los ciudadanos, y el Estado tiene la obligación de garantizarlo. La Comisión de la Unión, en consecuencia, debe ser el órgano que vela por el cumplimiento de esta obligación.

líquido, y como cuando la solución se calienta, se volatiliza la mayoría de la solución en baño maría y después se agrega el alcohol metílico existente vigorosamente. Como el calentamiento se continúa el color de la solución cambia gradualmente de un color claro a uno oscuro y el hidrógeno se desprende. Cuando la reacción se ha vuelto lenta el calentamiento se intermite. Cuando la reacción se termina y se ha dejado de calentar por una hora, se agregan alcohol metílico terciario y benzona. La reacción vuelve a comenzar y continúa a fuego lento y este continúa vig. lentamente a la necesidad de calentamiento de nuevo. Después de una hora la reacción termina y la mezcla se enfrija por unas 10 horas.

El benzona y el alcohol metílico terciario que no ha reaccionado se eliminan por destilación a baño maría, la parte final se elimina a una presión de 10-15 mm. Un litro de éter anilino se agrega y se disuelve la mezcla calentando a refugio durante un pequeño lapso. Después de que se ha enfriado, se agregan 50 cc de éter anilino, seguido por una agitación vigorosa. Después de que se ha dejado decantar por unas horas (donde la solución es centrifugada por 10 minutos para quitar el sólido que no ha reaccionado, añadiendo de alcohol y el mercurio.

El solvente se elimina por destilación a baño maría y los restos finales a presión de 10-15 mm. El material se enfría, se pone en un tubo de vidrio de vidrio especial solo para evitar la humedad. El producto se pasa a frascos cerrados y sellados para evitar la humedad.

El alcohol usado para esta separación, es el alcohol-butílico (terciario) comercial, es el que se vende en el comercio. La reacción para ser preservada es la humedad agregada en el alcohol-butílico terciario de el mismo momento de síntesis anteriores, para también se puede usar en su lugar el etilato o el isopropilato de aluminio. El alcohol usado fue controlado en virtud de las líneas peróxido, también se puede usar una muestra, pero se obtienen mejores resultados al partir de aluminio puro que de la aleación.

El uso de grandes cantidades de aluminio metálico aumenta la dificultad de controlar el producto libre de color, para evitar esta dificultad se usa aluminio amalgamado.

La muestra contiene de agua introducida con el éter al deshidratar, forma hidratos de aluminio el cual ayuda en la precipitación de material negro disponible. La agitación es esencial para obtener el hidrato de aluminio. La centrifugación se debe llevar a cabo a 1000 r.p.m. Si la solución no se clarifica se agita otros 15 o 20 de éter no anhídrido y se vuelve a centrifugar.

El método seguido para obtenerlo fue: Las virutas de aluminio desoxigenadas y secas se colocan en un matraz redondo con 10 g. de alcohol-butílico terciarizado y 2 g. de isopropilato de aluminio, se agregan cuatro cuartos etilato de aluminio, y cuando la reacción se agita varias veces, la mayor se agita-butilato de aluminio ya preparado. De este servir a baño maría y cuando está herviendo, se agrega el aluminio metálico, agitando fuertemente el matraz, se coloca el refrigerante con-

mezclado a un tubo en Y con cloruro de calcio e hidróxido de sodio, y se hace hervir a reflujo. El líquido toma un aspecto lechoso que después se va haciendo negro al exponerse a descomponer hidrógeno. A veces este desprendimiento no se produce hasta pasadas muchas horas de hervir. Cuando ya está muy sucio el líquido y ante el desprendimiento de hidrógeno se agregan otros 50 g. de alcohol butílico, mezclado con 40 cc. de benceno y se continúa hirviendo a reflujo hasta que cesa por completo el desprendimiento de hidrógeno, lo que se lleva de 10 a 12 horas. Se hierve a reflujo otras 3 horas.

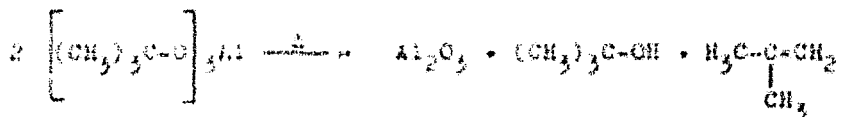
Se destila en baño maría, preferentemente a un vacío moderado de 10 - 40 mm., el exceso y el exceso de alcohol, hasta sequedad. Los cristales de butirato de aluminio se obtienen así muy impuros, de color gris. En muchas ocasiones el producto se puede usar directamente, solo que disuelto en benceno seco y sin filtrar la suspensión. Si se desea tener el producto en forma sólida y blanca, esa disolución bencénica, se filtra, evapora a sequedad en baño maría y a un vacío moderado. Se conserva en frascos bien cerrados, al abrigo de la humedad. En cualquier caso, no es aconsejable guardar el producto durante mucho tiempo, pues se va descomponiendo lentamente. Debe prepararse la cantidad que vaya a consumirse en el transcurso de pocas semanas.

La reacción entre el alcohol butílico terciario y el aluminio en presencia de catalizadores es:



El aluminio usado para esta obtención fue, como en las otras, cortado en virutas lo más finas posibles que se desmenuzaron y secaron. El alcohol butílico terciario no hubo necesidad de destilarlo sobre cal. Se usaron como catalizadores: cloruro mercurico y tetracloruro de carbono, como destilante: vaporizante de aluminio. El material que se usó estaba perfectamente seco. Se reflejó, en baño maría, por unas horas (40), para que todo el aluminio se disolviera. Se destiló en alcohol y se leonó, y después el butilato terciario de aluminio se usó en entre 10 y 20 mm. El refriamiento fue muy lento.

PROPIEDADES.— El butilato terciario de aluminio es un líquido que cristaliza al enfriar dando cristales blancos trielínicos que se descomponen entre 135°-140° dando Al_2O_3 , alcohol butílico terciario o iso butileno.



Es insoluble en casi todos los solventes orgánicos tanto en frío como en caliente. Soluble en benceno y éter anhidro. Insoluble en los ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico concentrados, en ácido acético concentrado y diluido y en amoníaco. Soluble en ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico diluidos. Las sales no tienen acción sobre el butilato de aluminio.

APLICACIONES GENERALES DE ESTOS CUERPOS.

El etilato de aluminio y el iso-propilato de aluminio son usados como catalizadores en la reducción de Meerwein-Ponndorf Verley. Esta reacción reduce un aldehído a una cetona al correspondiente alcohol, usando el alcoholato de aluminio disuelto en alcohol.

También es posible condensar dos aldehídos ésteres por el uso de estos alcoholatos. Los aldehídos cíclicos tienen un poder más bajo de condensación que los alifáticos, así el furfural tiene menor poder de condensación que el benzaldehído. Esta reacción es mucho más rápida si se usa butilato de aluminio en lugar de etilato, pero el iso-propilato es el mejor catalizador de los tres.

El etilato de aluminio y el iso-propilato son usados como

punto que da 97% de Al_2O_3 y 3% de cloro.

Existe una patente francesa que prepara alcoholatos de aluminio al reaccionar el cloruro de aluminio con alcoholes en presencia de amoníaco. Cuando se preparan alcoholatos de aluminio destilados de alcoholes que tienen menos de cinco átomos de carbono, los reactivos se disuelven en alcohol, pero para los alcoholatos de más átomos de carbono se usan otros disolventes.

40 g. de amoníaco en 1 l. de alcohol metílico se agregan poco a poco y con agitación a 240 g. de cloruro de aluminio en 500 ml. de alcohol metílico, dando un precipitado que se trata en un tamiz para quitar el exceso de amoníaco, soluble en alcohol metílico caliente. El metilato de aluminio se libera a partir del resíduo de alcohol metílico en amoníaco, destilando al vacío sobre H_2O , dando como resultado un polvo blanco que por calcinación da 97% de Al_2O_3 .

En otra muestra de 400 gr. de alcohol iso-propílico se agregan a una solución fría de 40 g. de cloruro de aluminio en 1 l. de benceno y amoníaco, en la misma precipitan el cloruro de amonio y el alcoholato. El solvente se evapora y el iso-propilato de aluminio se destila al vacío, dando un residuo de 30 g. que se sublima y después de unos días cristaliza, por enfriamiento da 97% de Al_2O_3 .

El tratamiento con alcohol $n-C_4H_9OH$ en dos litros de benceno con 10 g. de cloruro de aluminio y NH_3 (gas) a la temperatura ambiente y calentando después, da un precipitado de cloruro de amonio, se centrifuga, se decanta y el exceso de Al

alcohol y el solvente se evaporan quedando el alcoholato de aluminio puro y no hidratado, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}$. Por calcinación da 6.3% de Al_2O_3 .

Una aplicación de los alcoholatos de aluminio, que ya mencionamos en el capítulo I, es para la obtención de narcóticos denominados Iverina y del hipnótico llamado Volunali; el primero a partir del bromal y el segundo a partir del cloral.

La síntesis de la vitamina A llevada a cabo por Kuhn se funda principalmente en la reacción de Cannizzaro.

La mayor parte del éster acético o acetato de etilo que se obtiene en la industria se lleva a cabo a partir del acetal mediante una dismutación de Cannizzaro en la cual, como ya vimos anteriormente, con eficacia el etilato o el butilato de aluminio con una pequeña cantidad de etil cloruro de aluminio.

Si se desea saber si un alcohol está rigurosamente anhidro se ensaya con un alcoholato de aluminio que desaharra mínimas cantidades de agua lo cual produce enturquecimiento de líquidos de aluminio. No solamente es un excelente reactivo para demostrar agua sino también un agente deshidratante para privar de agua a los alcoholes, especialmente al etílico. Son por lo tanto buenos deshidratantes energéticos y reactivos sensibles de humedad.

CAPITULO IX.-

RESUMEN Y CONCLUSIONES.

1.- Los alcoholatos de aluminio tienen extraordinaria importancia en muchas operaciones de síntesis orgánicas tanto en el laboratorio como en la industria y así lo expresamos detalladamente en el capítulo VIII de esta tesis.

2.- Tres reacciones generales de Química Orgánica se basan en el empleo de estos alcoholatos y por esta razón los consideramos con todo detalle en tres capítulos de esta tesis.

3.- Hemos procedido a las obtenciones de los etilato, iso-propilato y butilato terciario de aluminio, operaciones que son todas ellas muy delicadas y lentas. Tomando las precauciones pertinentes hemos logrado obtener estos cuerpos y además caracterizarlos llevando a cabo las respectivas monografías.

En las fotografías por colores se consiguen todas las pro-
piedades / propiedades físicas y químicas de estos cuerpos de-
terminadas típicamente por colores, en muchos casos por pri-
mera vez.

CAPÍTULO X.-

BIBLIOGRAFIA.

GIRAL F. y C.A. ROJAS. Productos Químicos y Farmacéuticos. Tomos I y III. Págs. 100-107 y 1066-1067. Editorial Atlante. México, D.F. 1946.

PIESSEN L. y PIESSEN M. Química Orgánica. Traducción española de Francisco Giral. Págs. 196-197, 209, 212-214. Editorial Atlante, México, D.F. 1948.

KELLEY LOUISE. Organic Chemistry. Págs. 259-260. Segunda edición. Mc. Graw-Hill Book Co. Inc. New York. 1957.

ADAMS ROGER. Organic Reactions. Págs. 94-97 y 179-180, 198. Segunda edición. John Wiley & Sons Inc. New York. 1944.

KARREN F. Tratado de Química Orgánica. Págs. 190-191. Segunda edición española. Editorial Nacional, S.A. México, D.F. -- 1951.

ADAMS. Journal of Chemical Physics. Vol. 14, Pág. 100. 1946.

ADAMS. Journal American Chemical Society. Vol. 66, Pág. 1150. 1944.

ADAMS, JOHN T. ANDERSON. J. Am. Chem. Society. Vol. 49, Pág. 1000. 1927.

ADAMS, JOHN T. ANDERSON. J. Am. Chem. Society. Vol. 58. -- Pág. 1000. 1936.

ADAMS, J. A. J. Am. Chem. Society. Vol. 60. Pág. 1150-1159. 1938.

B.H.S. WILLIAMS T. G. CONNOR. Amer. Chemical Journal. -- Vol. 10. Pág. 1000. (1907).

BLATT. Organic Syntheses. Collective. Vol. 3. Pág. 500-550. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1941.

BLATT. Organic Syntheses. Vol. 21. Pág. 10-10. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1941.

CARLSON. Encyclopedia of Chemical Reactions. Vol. 1. Pág. 92.

MIAMI S Y L. MATHEWICK. Diccionario de Química. Pág. 52-53. Segunda traducción española por Dr. José Giral. Editorial -- Atlante. Mx. D.F. 1943.

R.M. BROWN JR. Y CH. FORTZ. Chemical Abstracts. Vol. 52 Pág. 1000. 1958). Patente Norteamericana # 2823, 169 de 1958.

CHEREMEN STANISLAS. Chemical Abstracts. Vol. 52. Pág. 12005 (1958). Patente Francesa del 11 de mayo de 1956.