

ACCION OXIDANTE DEL PERÓXIDO DE BENZOILO EN PRESENCIA DE YODO SOBRE LOS ENLACES ETILÉNICOS, BENCÉNICOS Y ACETILÉNICOS DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGANICOS (*)

por

MANUEL OLIVO GONZALEZ GARCIA

INTRODUCCION

Este trabajo fue inspirado en una publicación hecha por Perret y Perrot¹, en 1945. Según estos autores, el peróxido de benzoílo puede reaccionar rompiendo por el puente de oxígeno, y en presencia de yodo, da con los hidrocarburos olefínicos ésteres glicólicos y con los hidrocarburos bencénicos ésteres fenólicos. Tomando, pues, como base estos resultados, se programó su realización como sigue:

(*) Este trabajo ha sido propuesto y dirigido por el Prof. J. M. Pertierra, y realizado en los laboratorios de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo y el Instituto de Química de la Universidad de Neuchatel, Suiza.

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. J. M. Pertierra por el interés y el celo con que dirigió el trabajo en toda su extensión.

Quiero hacer también notar, que a ruego del Prof. J. M. Pertierra, el Prof. A. Perret accedió a colaborar en este trabajo y a este fin puso a disposición desinteresadamente sus laboratorios de la Universidad de Neuchatel en Suiza. Agradezco profundamente al Prof. A. Perret su valiosa colaboración y la hospitalidad con que me ha honrado durante la estancia en su país.

El Ministerio de Educación Nacional concedió una beca de estudios para el desplazamiento a Suiza durante tres meses, por Orden Ministerial del 27 de diciembre de 1957.

1.º Estudiar la acción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre algunos compuestos olefínicos especialmente elegidos a fin de conocer la influencia de los sustituyentes del doble enlace en la reacción.

2.º Extender el estudio de la acción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo a los compuestos acetilénicos.

Los resultados obtenidos se presentan en esta monografía en el orden siguiente:

1.º Una Introducción General en la que se resume lo publicado hasta el momento sobre el comportamiento químico general del peróxido de benzoílo, su escisión en radicales, su descomposición en los distintos disolventes, la misión de los inhibidores en la disociación, etc.

2.º Una Primera Parte en la que se exponen los resultados obtenidos por Perret y Perrot¹, al hacer actuar el peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre los hidrocarburos no saturados tanto olefínicos como bencénicos, y los resultados obtenidos por nosotros al hacer actuar el peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre algunos compuestos olefínicos especialmente elegidos para ver la influencia de los sustituyentes del doble enlace sobre la reacción.

3.º Una Segunda Parte en la que se exponen los resultados obtenidos al hacer actuar el peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre algunos compuesto acetilénicos.

4.º La Parte Experimental.

5.º Conclusiones.

6.º Bibliografía consultada.

7.º Índice General.

INTRODUCCION TEORICA

Descomposición de los Peróxidos Orgánicos y formación de radicales.

Los peróxidos orgánicos son compuestos de naturaleza inestable, que pueden descomponerse por acción del calor, la luz o por reacción con otras sustancias.

La descomposición es a menudo compleja, y depende esencialmente del medio y las condiciones en que tenga lugar.

En general, dado un peróxido orgánico, $\text{RCO-OCR}'$, (en el caso de que se ocupa el presente trabajo, R y R' son radicales benzóilos), la ruptura inicial más probable es por el enlace covalente O-O. Los fragmentos obtenidos pueden ser de naturaleza iónica, RO^+ y RO^- , y entonces recibe el nombre de **ruptura heterolítica**, o bien ser dos radicales homólogos, RO^\cdot y RO^\cdot , cada uno de los cuales lleva un electrón del par que formaba el enlace covalente original, y entonces recibe el nombre de ruptura **homolítica**. En cualquiera de los casos, la disociación del enlace covalente es un proceso endotérmico.

Para enlaces marcadamente covalentes, la fase vapor favorece la ruptura homolítica, debido a que la energía de formación de radicales es menor que la de formación de iones².

En disolución, la electroafinidad desigual de los grupos R, R' ejerce una marcada influencia sobre la tendencia del enlace covalente O-O a originar rupturas homolíticas o heterolíticas. Al crecer la diferencia de electroafinidad de los grupos R y R', se favorece la ruptura heterolítica. El disolvente es a su vez un factor primordial en la clase de ruptura: Un disolvente no polar favorece principalmente la ruptura homolítica, mientras que un disolvente de gran constante dieléctrica favorece la ruptura heterolítica, debido a la solvatación que origina en los iones inicialmente formados.

La presencia de iones procedentes de la ruptura heterolítica se puede detectar por medidas de la conductividad eléctrica².

La presencia de radicales procedentes de la ruptura homolítica, es detectable, al menos cualitativamente, en los disolventes no polares, por medidas del momento magnético originado por el electrón no emparejado³, pero con frecuencia la concentración de radicales libres es extremadamente pequeña para ser apreciada por procedimientos físicos. Sin embargo, es su presencia la que explica la descomposición de los peróxidos por reacción en cadena con el disolvente, llamada **descomposición inducida**; los fenómenos de polimerización, de oxidación, de halogenación, de acilación de dobles enlaces, etc.

La descomposición del peróxido de benzoílo es generalmente una reacción compleja y varía enormemente según el medio en que tenga lugar.

Los productos de descomposición del peróxido de benzoílo puro son: CO_2 , difenilo y, en menor proporción, benzoato de fenilo y benceno³.

Excepto para casos especiales, la descomposición del peróxido de benzoílo comienza por una ruptura homolítica en radicales. Estos radicales reaccionan con el disolvente dando nuevos radicales que atacan al peróxido, originando así una reacción en cadena.

El disolvente es un factor que afecta tanto la velocidad de descomposición del peróxido, como la naturaleza de los productos provenientes de la misma.

Nozaki y Bartlett⁴, y Cass⁵, demostraron separadamente que la descomposición del peróxido de benzoílo en un disolvente, resulta de la suma de una descomposición espontánea del peróxido en radicales y una reacción en cadena inducida de los radicales resultantes con el disolvente.

Bartlett establece la siguiente ecuación:

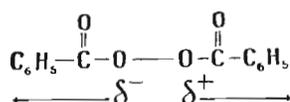
$$-\frac{d(\text{P})}{x \, dt} = \text{Kd}(\text{P}) + \text{Ki}(\text{P})x,$$

donde $-d(\text{P})/dt$ representa el grado de descomposición espontáneo del peróxido, **Kd** el grado específico de descomposición espontánea en radicales, **Ki** el grado específico de descomposición inducida, y **x** el orden de la reacción, que puede variar entre 0,5 y 2,0.

El grado de descomposición espontánea es aproximadamente el mismo para cada peróxido en los distintos disolventes. Al mismo tiempo es casi independiente de la concentración del peróxido. Bronquist y Buselli⁶ estudian el grado de descomposición espontánea de varios peróxidos de benzoílo con distintos sustituyentes en los núcleos bencénicos, y encuentran que los sustituyentes electrófilos aumentan el grado de descomposición unimolecular espontánea, mientras que los electrófilos la dismi-

nuyen. Este orden es exactamente el inverso a la susceptibilidad a la descomposición bimolecular en cadena inducida.

El peróxido de benzoílo se rompe fácilmente en radicales libres por una reacción monomolecular a causa de la repulsión electrostática entre los dos grupos benzoato.



Los grupos donadores de electrones, como el p-metoxi, en los dos fenilos, aumentan la carga negativa de los dos oxígenos centrales y, por tanto, su repulsión electrostática y aceleran el grado de fisión espontánea.

Productos de reacción y descomposición en cadena del peróxido de benzoílo en disolventes.

En anhídrido carbónico se encuentra casi siempre entre los productos de descomposición del peróxido de benzoílo en disolventes. Su formación puede establecerse como sigue:



La reacción es posiblemente más compleja. Después de un estudio de los productos de descomposición del peróxido de benzoílo en numerosos disolventes, Tobolsky y Mesrobian¹⁰ publican una tabla en la que tabulan los productos de descomposición del peróxido en varios disolventes. Véase página 33.

Bartlett y Nozaki a su vez publican¹¹ una tabla en la que se expresa el tanto por ciento de descomposición del peróxido de benzoílo después de calentamiento a 79'8°C en varios disolventes, durante 10 minutos, una hora y cuatro horas. Se enumeran los disolventes de acuerdo con el grado de descomposición creciente, que como se puede observar, concuerda con la siguiente clasificación: Disolventes de gran contenido en halógeno < Aromá-

ticos < Alifáticos < Eteres < Alcoholes y Fenoles. Véase tabla en la página 34.

No existe relación entre el grado de descomposición y la acidez o polaridad del disolvente.

Modo de reacción de los radicales primarios del peróxido de benzoílo en diversos disolventes.

D.solvente	El radical ataca
Compuestos alifáticos	
Saturados	Hidrógeno
No saturados	Doble enlace, H ₂ -metilénico
Vinil-monómeros	Cloro, Hidrógeno
Clorados	Doble enlace
Alcoholes	Hidrógeno - metilénico (si existe)
Aldehidos	Hidrógeno aldehídico
Acidos	Hidrógeno-metilénico
Eteres	Hidrógeno-metilénico
Fenoles	Hidrógeno fenólico
Compuestos aromáticos	Se adiciona al doble enlace por sustitución del hidrógeno en las posiciones orto y para.

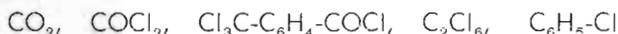
Descomposición de peroxido de benzoilo a 79'8°C en conc. 0.197m

Disolvente	Por ciento de descomposición		
	10 Min.	1 hora	4 horas
Tetracloroestileno		13'0	35'0
Tetracloruro de carbono		13'5	40'0
Ciclohexeno		14'0	39'0
Metil-benzoato		14'5	41'4
Anisol		14'0	43'0
Cloroformo		14'5	43'7
Etil-benceno		15'0	45'5
Clorobenceno		18'0	48'5
Nitobenceno		15'5	49'0
Benceno		15'5	50,4
Tolueno		17'4	49'5
Acetato de alilo		17'0	52'3
Estireno		19,0	
Cumeno		20'0	53'3
Yodobenceno		18'0	55'8
Sulfuro de carbono		19'0	
Yoduro de etilo		23'4	61'2
Cloruro de metileno		24'5	62'2
Cloruro de etilo		26'0	64'7
Bromobenceno		26'3	69'0
t-butilbenceno		28'5	69'5
Acetona		28'5	
Bromuro de etilo		33'6	71'8
Bromuro de alilo		37,2	
Anhídrido acético		48'5	
Ciclohexano		51'0	84'3
Acetato de alilo		53,5	85'2
Acido acético		59'3	87'4
Piridina		77'3	
Dioxano		82'4	
Eter dietílico	75'2		
Alcohol etílico	82'2		
m-cresol	87'7		

Kharasch¹⁰ establece que la descomposición del tetracloruro de carbono por los peróxidos se efectúa principalmente de acuerdo con la siguiente reacción:



Los productos principales encontrados de esta descomposición son los siguientes:

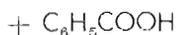
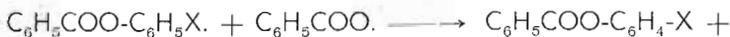


Se entiende en tetracloruro de carbono puro.

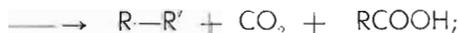
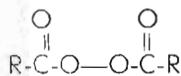
En disolventes orgánicos de fórmula general $\text{C}_6\text{H}_5\text{-X}$, el peróxido de benzóilo se descompone para dar el difenilo derivado, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$, según Hay¹¹:



En menor proporción se obtiene también el éster fenólico:



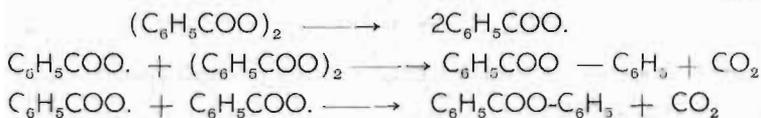
Wieland y Rasuwajew¹², exponen que la manifestación primaria de reacción del peróxido de benzóilo con un hidrocarburo que actúa como disolvente, es la formación de un compuesto de adición, según el esquema siguiente:



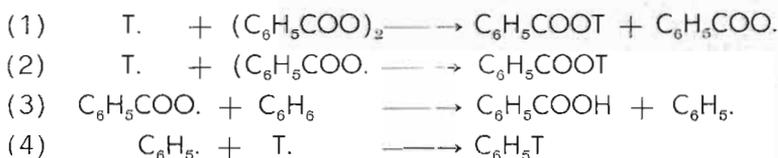
y a continuación la mitad de la molécula del peróxido de benzóilo se transforma en ácido benzoico por deshidrogenación del hidro-

carburo, mientras que la otra mitad sufre una descarboxilación acompañada de la unión del resto fenilo con el resto del hidrocarburo deshidrogenado.

Con un disolvente inerte con el cual los radicales del peróxido no reaccionen, según Tobolsky y Mesrobian¹³ un carburo perfluorado, la reacción de descomposición inducida principal será:



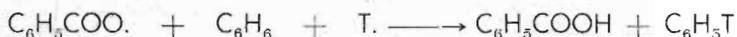
En cualquier caso la energía de activación del peróxido para entrar en reacción es bastante elevada como se deduce del hecho de que sólo se verifica en caliente con rapidez apreciable. Sin embargo, cuando el peróxido se encuentra con moléculas activas y con radicales, la reacción de descomposición inducida se ve facilitada, llegando a producirse a la temperatura ordinaria y simplificando la complejidad de la misma. Este es el caso de la reacción con el hexafeniletano. El hexafeniletano en solución bencénica se disocia considerablemente en radicales¹⁴. Al añadir a esta solución peróxido de benzoílo, tiene lugar una reacción ya rápida a la temperatura ordinaria de la que resultan como productos, tetrafenilmetano, ácido benzoico y benzoato de trifenilmetilo. Recientemente Hammod et al.^{15 16 17}, demostraron que la reacción se verificaba de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



T representa el radical trifenilmetilo.

Hammond¹⁷ demostró particularmente que en la reacción no había desprendimiento de CO_2 . En cambio cuando la reacción tiene lugar en benceno puro, se origina un abundante desprendimiento de CO_2 . Esto hace pensar que la reacción 3 no es del todo correcta, puesto que no daría lugar a desprendimiento de CO_2 . Tobolsky y Mesrobian¹³ proponen un ataque conjunto de los ra-

dicales peróxido por los radicales trifenilmetilo y el benceno según la siguiente ecuación que resume la (3) y la (4):



La presencia de los radicales trifenilmetilo cataliza la normalización de la benzoxilación del benceno por los radicales del peróxido.

Efecto de los inhibidores en la descomposición del peróxido de benzoílo en disolución.

Es posible eliminar la descomposición del peróxido de benzoílo en disolución en dioxano o anhídrido acético por la presencia de inhibidores de las reacciones en cadena de los radicales libres, de tal manera que en algunos casos la velocidad de descomposición total del peróxido queda reducida a la de disociación espontánea del mismo. Swain et al.¹⁹, hacen un estudio sistemático de la eficacia de una serie de inhibidores, midiendo la vida media a 80°C del peróxido de benzoílo 0,05 molar e inhibidor 0,2 molar en dioxano. La tabla que se transcribe en la página 38, debida a estos autores, pone de manifiesto el resultado de sus estudios. Los ocho últimos inhibidores son los mejores, y son igualmente efectivos dentro de los límites experimentales de error en la inhibición de la descomposición en cadena del peróxido de benzoílo.

Vida media del peróxido de benzoílo 0,05 molar, en presencia de inhibidor 0,2 molar a 80°C.

Indicador	Min.	Indicador	Min.
Dioxano puro	23	Acetanilida	70
N-fenil-succinimida	23	Anhídrido maléico	90
Acetamina	23	1,1-difenil-etileno	105
Acetato de etilo	23	Diacetilo	110
Uretano	23	Nitrometano	115
Trioxano	23	m-cresol	130
Benceno	26	p-nitrotolueno	130
Anisol	27	Cianuro de bencilo	175
Acetato de alilo	28	Nitrobenceno	200
Tolueno	28	Fumarato de dietilo	230
Acetato de vinilo	34	Bencilo	225
Benzamida	30	Disulfuro de difenilo ...	225
Poliestireno	35	Estilbeno	270
Cumeno	36	Acrilonitrilo	275
Acido benzoico	37	1,4-difenil-butadieno	275
Cranacetamida	40	Trinitrobenceno	275
Ciclohexano	50	Metilmetacrilato	300
Benzoato de bencilo ...	50	YODO	280
N-fenil-uretano	60	Estireno	275
Trifenilmetano	75	3,4-dicloroestireno	375

Acción oxidante del peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre los enlaces etilénicos y bencénicos de algunos compuestos orgánicos.

1. ANTECEDENTES

Reynhart²⁰, al estudiar cuantitativamente la acción del peróxido de benzoílo sobre el benceno, muestra que la presencia de cloruro de aluminio en proporción molecular al peróxido, a

0°C, disminuye la descarboxilación al 1 por 100 y aumenta el rendimiento en benzoato de fenilo al 90 por 100.

Perret y Perrot¹, establecen que la disminución del desprendimiento de CO₂ en presencia de un catalizador es una medida de "normalización" de la acción oxidante del peróxido de benzoílo, en su descomposición inducida, y establecen que la misión del catalizador es disminuir la energía de activación del peróxido.

Estos mismos autores son los primeros en estudiar la acción normalizadora del yodo en la oxidación de hidrocarburos etilénicos y bencénicos por el peróxido de benzoílo, llegando en sus estudios a resultados sorprendentes.

La idea de la utilización del yodo como catalizador fue inspirada en la eficacia de su acción catalizadora en las reacciones de halogenación, y en los interesantes resultados a que llegó Prevost^{22 23}, al utilizar el complejo yodo-argento-benzóico de Simonini²⁴, en la síntesis de glicoles dibenzoilados a partir de compuestos etilénicos.

Las investigaciones hechas por Simonini²⁴, y más tarde contrastadas por otros investigadores^{25 26 22}, ponen de manifiesto que dos equivalentes de yodo y de sal de plata de un ácido carboxílico reaccionan ya a temperaturas moderadas para dar un compuesto que puede aislarse:



El complejo da lugar por hidrólisis al ácido básico, yoduro de plata y yodato de plata, lo que pone de manifiesto la valencia positiva del yodo en el mismo

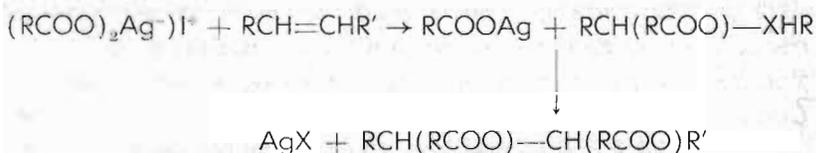
Si se trata en frío un mol de sal de plata de un ácido carboxílico con un mol de halógeno, se forma aparentemente un producto de composición:



Véanse citas (27, 28 y 29). Este compuesto se adiciona sobre el doble enlace de los compuestos etilénicos originando los correspondientes halógeno ésteres:

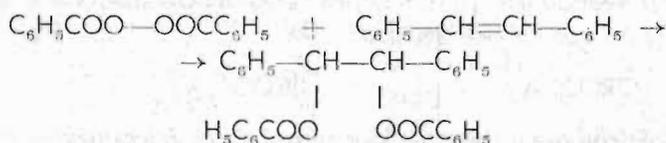


Prevost²⁰, obtiene con buen rendimiento los glicones dibenzoilados al tratar las olefinas con el complejo yodo-argento-benzoico. De acuerdo con Prevost la reacción tiene lugar en dos etapas:



Utilizando tetracloruro de carbono como disolvente, donde la reacción es lenta, se puede aislar el compuesto intermedio halógeno-éster.

A su vez Perret y Perrot¹, al ensayar la reacción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo con el estilbena, obtuvieron el mismo glicol dibenzoilado que operando con el complejo yodo-argento-benzoico. En presencia de yodo, el peróxido de benzoílo en su reacción con el estilbena sólo desprende el 10 por 100 de CO_2 del correspondiente a su descomposición teórica. La reacción se orienta predominantemente hacia la formación del dibenzoato de estilben-diol, (85 por 100 de rendimiento), pudiendo escribirse como sigue:

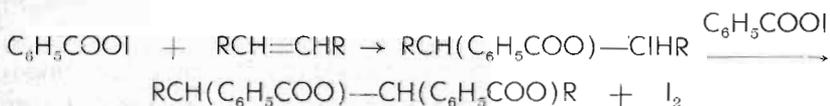


En ausencia de yodo no se obtiene el dibenzoato de glicol y la reacción presenta la complejidad de las reacciones no normalizadas. Por el contrario, la presencia del mismo, cataliza la ruptura del peróxido por el puente de oxígeno, dando radicales que se fijan sobre el doble enlace etilénico del hidrocarburo.

El efecto activador de yodo no se ejerce más que a concentraciones elevadas, alrededor del 30 por 100 de la concentración de peróxido, lo que conduce a los citados autores a pensar que es la consecuencia del establecimiento de un equilibrio con el peróxido, que da lugar a la formación de un hipoyodito de benzoílo, el cual da lugar al mismo mecanismo de benzoxilación

que por el método del complejo yodo-argento-benzoico, cuyo componente activo es el hipoyodito de benzoílo²⁰.

Es sugestionadora la hipótesis de la formación de un compuesto intermedio yodo-éster, semejante a los halógeno-ésteres ya citados del bromo y del cloro, el cual resulta inestable por razones de impedimento estérico. Entonces la ecuación se puede escribir:



Perret y Perrot¹, han precisado el mecanismo de esta reacción al estudiar la reacción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo con el ciclohexeno.

Estos autores observan que la reacción tiene lugar en dos fases: primeramente se forma el benzoato del 2-yodo-ciclohexanol. A continuación, por reacción con exceso de peróxido, se transforma gradualmente en dibenzoato de ciclohexano-diol, isómero trans.

En otros casos el compuesto intermedio es demasiado inestable para poder aislarlo.

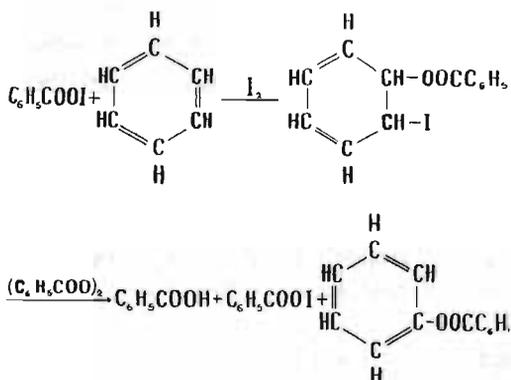
En cualquier caso Perret y Perrot tienen el mérito de haber demostrado que el peróxido de benzoílo puede reaccionar rompiendo por el puente de oxígeno, y de haber encontrado en el yodo un catalizador que normaliza la actividad del peróxido y la dirige eficazmente a la benzoxilación de los dobles enlaces.

También estudiaron los citados autores¹, la acción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre los hidrocarburos bencénicos. El doble enlace bencénico manifiesta su estado de especial saturación y da lugar a una reacción de sustitución con la formación del éster fenólico del ácido benzoico, y de ácido benzoico.

La reacción es similar a la obtenida por acción del complejo yodo-argéntico del ácido benzoico sobre el benceno, estudiada por Birkenbach y Meisenheimer²¹. Estos autores estudian y explican la formación del benzoato de fenilo por la acción directa del hipoyodito de benzoílo sobre el benceno. Sin embargo, sólo se

alcanza un rendimiento de un 20 por 100 en éster fenólico, mientras que el rendimiento en yoduro de fenilo alcanza un 35 por 100.

Por acción del peróxido de benzoilo en presencia de yodo sobre el benceno, éste es transformado en benzoato de fenilo con un rendimiento que alcanza el 80 por 100 sobre el peróxido puesto a reaccionar. El mecanismo probablemente es parecido al que tiene lugar en el caso de los compuestos etilénicos, y puede interpretarse como sigue: Como efecto primario se produce la adición del hipoyodito de benzoilo sobre el doble enlace bencénico, y, como efecto secundario, el compuesto de adición toma nuevamente la configuración bencénica por liberación de una molécula de ácido yodhídrico y formación del éster fenólico. A su vez el ácido yodhídrico desprendido reacciona con el peróxido libre y da ácido benzóico y benzoato de yodo:



Lo mismo que en el caso de los compuestos olefínicos, este esquema no prevé la liberación de anhídrido carbónico. Sin embargo, siempre tiene lugar la formación de CO_2 , debido a la temperatura relativamente alta, 80°C , a la cual se verifica la reacción, proveniente de una reacción parasitaria entre el peróxido y el yodo:



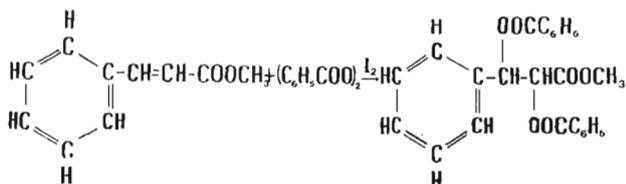
Es interesante la determinación de la proporción de CO_2 proveniente de esta reacción, porque mide la eficacia del yodo como catalizador y normalizador de la reacción de benzoxilación del doble enlace.

RESULTADOS OBTENIDOS

2. Acción sobre el CINAMATO DE METILO.

El doble enlace olefínico del cinamato de metilo se benzoxila con relativa facilidad por el peróxido de benzoilo en presencia de yodo, de acuerdo con lo previsto según Perret y Perrot¹. La reacción es lenta y sólo después de 48 horas de ebullición de la mezcla reaccionante desapareció totalmente el peróxido.

La reacción puede formularse como sigue:



En la descomposición parcial del peróxido de benzoilo en presencia de yodo se obtiene predominantemente yodobenceno y CO_2 en proporciones casi equimoleculares. Esto viene a confirmar lo ya dicho por Perret y Perrot¹, de que el gas carbónico viene predominantemente de la reacción entre el peróxido de benzoilo y el yodo:



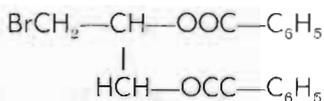
3. Acción sobre el BROMURO DE ALILO.

Ha parecido interesante estudiar la acción del peróxido de benzoilo en presencia de yodo sobre el bromuro de alilo, al objeto de observar su comportamiento frente al doble enlace del radical alílico.

El producto principal de la reacción es el dibenzoato del bromuro de propilén-glicol. El rendimiento en este producto de la reacción alcanza el 92 por 100 sobre el peróxido de benzoilo puesto a reaccionar. Este rendimiento se ha logrado utilizando un exce-

so de bromuro de alilo de un 40 por 100 del teórico. De esta manera quedan reducidas las reacciones parasitarias y sus productos no estorban en la separación y purificación del dibenzoato, que cristaliza con sólo evaporar el disolvente.

El dibenzoato del bromuro de propilén-glicol



ha resultado interesante como producto, por no encontrarse descrito en la Literatura de la Química Orgánica. Se trata de un sólido blanco, cristalino, de punto de fusión 75°C, e índice de saponificación 456,4.

4. Acción sobre el FUMARATO DE DIMETILO y sobre el DIBROMO-ACETILENO.

Los resultados obtenidos al hacer actuar el peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre el fumarato de dimetilo en las condiciones que se exponen en la parte experimental, son totalmente negativos. Después de 30 horas de tratamiento se separó el fumarato de dimetilo casi totalmente inalterado. Como productos fundamentales de la reacción se separaron yodo-benceno y CO₂.

De los ensayos efectuados se deduce que cuando tiene lugar la reacción de benzoxilación, el desprendimiento de CO₂ es lento y alcanza bajas proporciones. Los radicales benzoil-oxi procedentes de la ruptura homolítica del peróxido de benzoílo son estabilizados y orientados inmediatamente hacia la benzoxilación. En cambio cuando esta no tiene lugar, toma importancia la descomposición del peróxido, que en presencia de yodo da fundamentalmente yodo-benceno y CO₂ con gran rapidez.

Con el dibromo-acetileno, la benzoxilación del doble enlace es igualmente negativa en las condiciones que se exponen en la parte experimental.

La presencia de radicales carboxílicos metilados situados simétricamente respecto al doble enlace etilénico en el fumarato de dimetilo, da lugar a una deformación del doble enlace por desplazamiento de sus electrones hacia los grupos carboxílicos, quedando con un potencial electrónico inferior al necesario para entrar en reacción con los radicales del peróxido

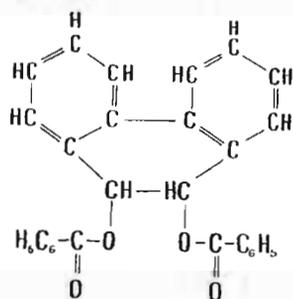
El mismo efecto es producido por la presencia de dos halógenos situados simétricamente respecto al doble enlace, como en el caso del dibromo-acetileno.

Ello permite deducir que la acción del peróxido de benzoilo en presencia de yodo sobre los enlaces etilénicos **viene condicionada por la naturaleza de los sustituyentes del doble enlace.**

5. Acción sobre el fenantreno.

Ofreció interés el estudio de la acción del peróxido de benzoilo en presencia de yodo sobre el fenantreno.

Los ensayos hechos en tubo de ensayo cerrado a la llama pusieron de manifiesto que el fenantreno se comporta como los compuestos de naturaleza olefínica frente al peróxido de benzoilo en presencia de yodo. De ensayos hechos en mayor escala se separó el producto de adición del peróxido sobre el fenantreno, que fue reconocido como el **9,10-dibenzoil-oxi-fenantreno**:

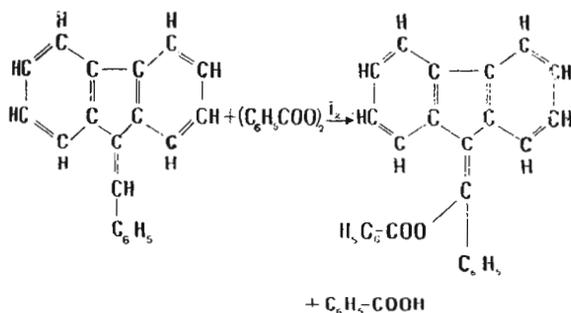


La reacción se orienta predominantemente hacia la formación de este producto.

6. **Acción sobre el 1, 2, 3-TRIFENIL-PROPENO, y sobre el BENZAL-9-FLUORENO.**

La acción oxidante del peróxido de benzoílo en presencia de yodo se ha presentado especialmente interesante al actuar sobre olefinas especialmente ricas en sustituyentes aromáticos. En tales casos el doble enlace olefínico muestra un grado de saturación especial o "aromatización" y da con el peróxido derivados de sustitución, en un comportamiento semejante al seguido por los hidrocarburos bencénicos.

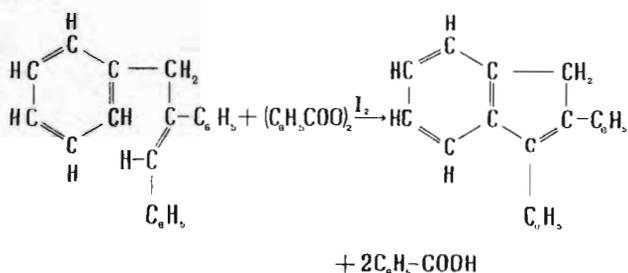
Así en el caso del benzal-9-fluoreno, la reacción se orientó fundamentalmente hacia la formación del derivado de sustitución, el α -benzoil-oxi-9-benzal-fluoreno. De los ensayos efectuados se deduce que la reacción tiene lugar como sigue:



Esta reacción constituye el primer caso hasta ahora estudiado de sustitución no simétrica en el doble enlace etilénico por el radical benzoílo, por la acción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre un compuesto etilénico.

Es igualmente significativo el resultado obtenido al hacer actuar el peróxido en presencia de yodo sobre el 1, 2, 3-trifenilpropeno: los radicales peróxido, catalizados por el yodo actúan a la vez sobre el núcleo bencénico y sobre el doble enlace etilénico y dan lugar a una ciclación del hidrocarburo y a la formación del

1,2-difenil-indeno y ácido benzoico. La reacción puede formularse como sigue:



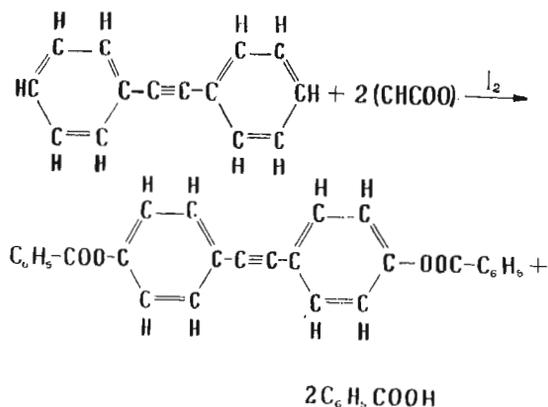
La reacción constituye un nuevo y singular tipo de acción oxidante por el peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre enlaces etilénicos arilados.

Queda, pues, establecido que la acción del peróxido de benzoílo sobre los enlaces etilénicos está fundamentalmente condicionada por la naturaleza de los sustituyentes del enlace etilénico.

8. Acción sobre el DIFENIL-ACETILENO.

La reacción entre el difenil acetileno y el peróxido de benzoílo en presencia de yodo se orientó fundamentalmente hacia la benzoíloxilación de los grupos fenilo en la posición para, de acuerdo con lo previsto según Perret y Perrot¹, para los derivados benzenicos. No se observó oxidación alguna del enlace acetilénico. El 4,4'-dibenzoil-oxi-difenil-acetileno, producto de la reacción, se separó con facilidad.

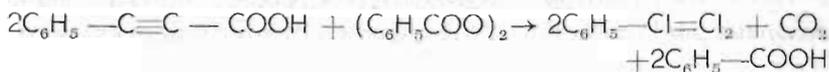
La reacción se puede escribir como sigue:



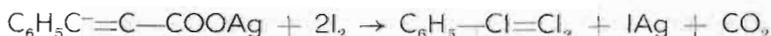
ACCION OXIDANTE DEL PEROXIDO DE BENZOÍLO EN PRESENCIA DE YODO SOBRE EL ENLACE ACETILENICO DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGANICOS

1. Acción sobre el ACIDO-FENIL-PROPIOLICO.

Como productos fundamentales de la reacción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo con el ácido fenil-propiólico, aparecen el triyodo-estírol, el ácido benzoico y el CO_2 . De las proporciones de los mismos se deduce que la reacción tiene lugar como sigue:



Es significativo que el triyodoestírol aparece en la literatura obtenido por acción del yodo sobre la sal de plata del ácido fenil-propiólico en caliente.⁷²

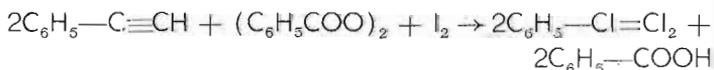


Los iones plata actúan en este caso de un modo semejante a como lo hacen los radicales del peróxido.

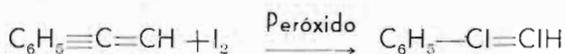
2. Acción sobre el FENIL-ACETILENO.

La acción sobre el fenil-acetileno presenta un interés similar al presentado en el caso del ácido-fenil-propiólico.

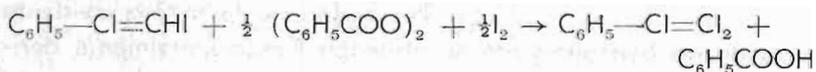
Como productos principales de la reacción en exceso de yodo aparecen el triyodoestírol y el ácido benzoico, pudiendo escribirse como sigue:



Se ha separado también en pequeña proporción el diyodo-estírol. Este producto se ha separado como producto principal poniendo a reaccionar solamente la cantidad de yodo necesaria para la formación del mismo. De esto se deduce que la reacción tiene lugar en dos fases consecutivas: Primeramente tiene lugar la formación del diyodo-estírol en una reacción que puede formularse como sigue:



Después el peróxido y el yodo actúan conjuntamente sobre el diyodo-estírol ya formado y lo transforman en triyodo-estírol:



Se ha separado también el p-benzoil-oxi-fenil-acetileno, previsto según Perret y Perrot⁴, por acción del peróxido en presencia de yodo sobre el núcleo bencénico. Como producto ofrece interés por no haber sido encontrado en la literatura de la Química Orgánica.

La acción del yodo sobre el fenil-acetiluro de plata da igualmente lugar a la formación del triyodo-estírol.

3. Acción sobre el éster dimetílico del ácido acetilén-dicarboxílico.

Este producto dió por la acción del yodo en presencia de peróxido de benzoílo, el éster dimetílico del ácido diyodo fumárico.

En cambio con el **éster metílico del ácido fenil-propiólico**, no se ha observado oxidación alguna del triple enlace.

Con el **acetileno** se ha observado una ligera oxidación: se han formado pequeñas cantidades de diyodoacetileno y triyodoacetileno.

Acción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre el enlace acetilénico de algunos compuestos orgánicos.

En la primera parte de este trabajo se exponen los resultados obtenidos al hacer actuar el peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre algunos compuestos etilénicos y bencénicos especialmente elegidos. La conclusión fundamental es que el comportamiento del doble enlace etilénico frente al peróxido de benzoílo en presencia de yodo está condicionada por la naturaleza de los sustituyentes del doble enlace.

Los resultados obtenidos con los compuestos acetilénicos, son igualmente significativos: **Por acción de la mezcla oxidante peróxido de benzoílo-yodo se obtienen fundamentalmente derivados yodados de adición y de sustitución.** Así, en el caso del ácido fenil-propiólico y del fenil-acetileno se ha obtenido el triyodoestirolo, y con el éster dimetílico del ácido acetilén-dicarboxílico, el dimetil-éster del ácido diyodo-fumárico.

La oxidación del triple enlace a derivado yodado por acción de la mezcla oxidante peróxido de benzoílo-yodo da a entender, que el carbono tiene más afinidad por el yodo que por los radicales benzoil-oxi del peróxido. En ningún caso se ha observado benzoxilación del enlace acetilénico, que cabía esperar. Ello no quita mérito a este trabajo, que tiene el de haber estudiado por primera vez la acción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre los compuestos acetilénicos, y el de haber encontrado en el peróxido de benzoílo un catalizador eficaz para la yodación del triple enlace.

La reacción de oxidación del enlace acetilénico por el yodo en presencia del peróxido de benzoílo está igualmente condicionada por la naturaleza de los sustituyentes del enlace acetilénico. Así en el caso del fenil-propiolato de metilo y del difenil-acetileno, no se ha observado oxidación alguna del mismo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. PERRET Y R. PERROT.—*Helv. Chim. Acta*, 28, 558-75. (1945).
- (2) M. G. EVANS.—*Trans. Faraday Soc.*, 42, 101. (1946).
- (3) A. WOHL Y E. WERTYPOROCH.—*Ber.*, B64, 1.357, (1931).
- (4) P. W. SELWOOD Y R. M. DOBRES.—*J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3.860. (1950).
- (5) H. ERIENMEYER Y W. SCHÖNAUR.—*Helv. Chim. Acta*, 19, 338. (1936).
- (6) P. D. BARTLETT Y K. NOZAKI.—*J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1.686. (1946);
69, 2.299. (1947).
- (7) W. E. CASS.—*J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1.976, (1946).
- (8) A. T. BLOMQUIST Y A. J. BUSSELLI.—*J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3883.
(1951).
- (9) A. V. TOBOLSKY Y R. B. MESROBIAN.—*Org. Peroxides*, 84. (London,
1954).
- (10) M. S. KHARSCH.—*J. Am. Chem. Soc.*, 63, 526. (1941).
- (11) D. H. HEY.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1966. (1934).
- (12) WIELAND Y RASUWAJEV.—*Ann.*, 480, 160 (1930).
- (13) A. V. TOBOLSKY Y R. B. MESROBIAN.—*Org. Peroxides*. (London, 1954).
- (14) P. W. SELWOOD Y R. M. DOBRES.—*J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3.860 (1950).
- (15) H. WIELAND, T. PLOETZ Y H. INDEST.—*Ann.*, 532, 166, (1937).
- (16) H. WIELAND Y A. MEYER.—*Ann.*, 551, 249, (1942).
- (17) G. S. HAMMOND, J. T. RUDESSILL Y F. J. MODIC.—*J. Am. Chem. Soc.*,
73, 3.929, (1951).
- (18) A. V. TOBOLSKY Y R. B. MESROBIAN.—*Org. Peroxides*, 88 (London,
1954).
- (19) C. G. SWAIN, W. STOCKMAYER Y T. CLARKE.—*J. Am. Chem. Soc.*, 72,
5.426. (1950).
- (20) A. PERRET Y R. PERROT.—*Helv. Chim. Acta*, 28, 561, (1945).
- (21) REYNHART.—*Research*, 46, 54 (1927).
- (22) CH. PREVOST.—*Cont. ren.*, 196, 1.129 (1933).
- (23) CH. PREVOST.—*Cont. ren.*, 197, 1.661, (1933).
- (24) SIMONINI.—*Monatsh*, 13, 320. (1892); 14, 81, (1893).
- (25) H. WIELAND.—*Ann.*, 446, 49, (1926).
- (26) HERCHBERG.—*Helv. Chim. Acta*, 17, 355. (1934).

- (27) BICKENBACH, *et al.* *B.*, 65, 1339. (1932).
- (28) BOKMULLER Y HOFFMAN.—*Ann.*, 519, 165. (1935).
- (29) USCHAKOV Y TRISTOV.—*Ber.*, 68, 824. (1935).
- (30) CH. PREVOST.—*Congreso Intern. Chim.*, 3, 318. (1939).
- (31) BIRKENBACH Y MEISENHEIMER. *B.* 69, 773. (1936).
- (32) *Ann.*, 446, 67 (1925).
- (33) LIEBERMANN Y SACHF.—*B.*, 24, 4, 112-18, (1881).
- (34) BEILSTEIN.—*Handb. d. Org. Chem.*, X, 426. (1927).
- (35) BEILSTEIN.—*Handb. d. Org. Chem.*, X, 427, (1927).
- (36) *Ann.*, 216, 252.
- (37) A. FEHRLI.—*B.*, 48, 1, 320-23. (1915).
- (38) PFEIFFER. *Lübe*, B., 63, 765. (1930).
- (39) *Syntheses Org.*, 2, 288. (1949).
- (40) *Syntheses Org.*, 2, 287 (1949).