

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. VIII, págs. 17-22 (1956).

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS
CÍCLICOS. III*. CONSTANTES DE DISOCIACION DE
LOS ACIDOS α β - NO SATURADOS SIMPLES**

O. H. Wheeler e I. Lerner.

Contribución del Instituto de Química de la Universidad Nacional
Autónoma de México.

Roberts y Chambers*** han medido las constantes de disociación de los ácidos cicloalquil carboxílicos (I, $n = 1 - 4$) y han encontrado que los ácidos ciclopropil y ciclobutil carboxílico (I, $n = 1, 2$) son considerablemente más vigorosos que los ácidos ciclopentil y ciclohexilcarboxílico (I, $n = 3, 4$). Interpretaron que estos resultados son debidos al hecho de que las ligaduras externas de los anillos más pequeños tienen más carácter s (1) como resultado de la deformación angular, lo cual conduce a un efecto general de atracción de electrones ($-I$) por los átomos del anillo y por lo tanto a una constante de disociación mayor. Las "energías de esfuerzos" de los anillos de ciclopentano y ciclohexano no tienen importancia (2), por lo tanto la vigorización del ácido no ocurre en estos dos casos.

Sin embargo, la presencia de una doble ligadura en un anillo de 5- ó 6-carbones o cerca de él, afecta grandemente la estabilidad del sistema (3). Nos pareció interesante determinar si esto se refle-

* Las partes I y II aparecieron en *Chemistry and Industry*, 900 y 1020 (1954).

** Traducido del *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 63 (1956), con permiso de los editores.

*** (a) J. D. Roberts y V. C. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5030 (1951);
(b) M. Kilpatrick y J. G. Marie, *ibid.*, 75, 1854 (1953), encontraron que los valores varían con diferentes disolventes, pero que en general el orden es el mismo.

jaría en las constantes de disociación de los ácidos cicloalquencil carboxílicos (II, $n = 2-5$) y los ácidos cicloalquilidenacéticos (IV, $n = 3-5$), puesto que la tensión o los efectos estéricos, pueden ser mayores en el anión que en el ácido carboxílico. En la Tabla I se dan las constantes de disociación de estos ácidos, así como los de sus análogos acíclicos el ácido *cis*- α , β -dimetilacético (ácido tíglico) (III) y el ácido β , β -dimetilacrilico (V).

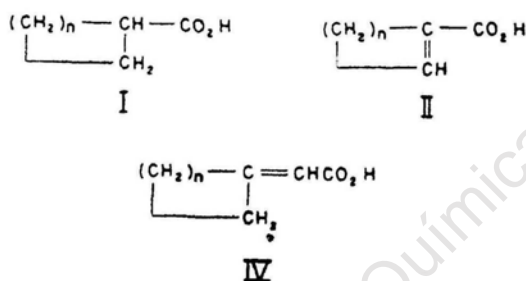


TABLA I.

Tabla de constantes de disociación*

n	I	II	IV
1	0.62	---	---
2	0.62	7.2	---
3	0.33	0.78	0.21
4	0.32	0.38	0.33
5	---	0.23	0.19
Acíclico	---	0.38(III)	0.39(V)

* $K \times 10^4$ en etanol acuoso al 50% a 25.0°.

La presencia de una doble ligadura en un anillo de cinco miembros, produce una tensión en el sistema (3); esta será mucho mayor en un anillo de cuatro miembros puesto que ambos anillos son planos y los ángulos internos del último son más pequeños. Sin embargo, en anillo de seis miembros el esfuerzo se disminuye al doblar-

se el anillo y el ciclohexeno tiene configuración de "media silla" (4). Así, para los ácidos ciclobutenil y ciclopentenil carboxílico (II, $n = 2,3$) el anillo no saturado ejercerá un fuerte efecto $-I$ en el agrupamiento ácido, facilitando así la ionización y aumentando su fuerza. Se ha encontrado que estos ácidos tienen constantes de disociación más altas que el ácido ciclohexenilcarboxílico (II, $n = 4$), que tiene el mismo valor que el ácido tíglico (III). El ácido cicloheptenilcarboxílico (II, $n = 5$) tiene una constante de disociación más baja que estos dos últimos ácidos y esto se debe, probablemente, al hecho de que la pequeña cantidad de tensión presente en el ácido ciclohexenilcarboxílico y en el ácido tíglico no existe en el ácido de anillo de siete miembros.

En general, en un ácido carboxílico α,β -no saturado, el efecto inductivo ($-I$) de la doble ligadura aumenta la fuerza del ácido, puesto que la ionización se facilita. Sin embargo, el efecto mesomérico produce una disminución en la fuerza del ácido, puesto que en el ácido no disociado, la interacción de la resonancia entre la doble ligadura y el grupo carboxilo estabiliza el ácido, mientras que en la resonancia del anión la estabilización ocurre primeramente dentro del ion carboxilato mismo, y la doble ligadura conjugada tiene menor efecto (5a). Si hay algún impedimento estérico a la coplanaridad, el efecto mesomérico disminuirá, puesto que la interacción de la resonancia en el ácido no disociado, será más difícil. Sin embargo, habrá poco cambio en el efecto inductivo, lo cual conducirá a un aumento en la constante de disociación (5b). Para una doble ligadura exocíclica a un anillo de seis miembros, hay interferencia con los átomos de hidrógeno α del anillo (3) y esto no sucede cuando la doble ligadura es exocíclica a un anillo de ciclopentano. Por lo tanto el ácido ciclohexilidenacético (IV, $n = 4$) debe de ser un ácido más fuerte que el ácido ciclopentilidenacético (IV, $n = 3$), como en efecto hemos verificado. En la misma forma en el ácido β,β -dimetilacrílico (V), la interacción estérica entre los grupos metilo y carboxilo producen un aumento en la constante de disociación, mientras que en el ácido cicloheptilidenacético (IV, $n = 5$), el doblamiento del anillo debe de disminuir la tensión estérica, puesto que este ácido tiene una constante de disociación menor.

Es interesante comparar las diferencias en las constantes de disociación de las tres series de ácidos. En el caso de los ácidos cicloalquilidenacéticos, estas diferencias son pequeñas puesto que el factor que las controla, son las pequeñas repulsiones estéricas. Las diferencias en los varios ácidos cicloalquilacarboxílicos también son pequeñas, puesto que los efectos de las tensiones son pequeñas, pero en los ácidos cicloalquenilcarboxílicos, los efectos de las grandes tensiones debidas a las dobles ligaduras endocíclicas, producen grandes cambios en las constantes de disociación.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los ácidos.—El ácido tiglico fue preparado por el método de Buckles y Mock (6), cristalizó de agua, p. f. 64°. El ácido β,β -dimetilacrílico fue preparado según el método de Smith (7), cristalizado de agua, p. f. 67°. Los ácidos ciclopentiliden (8), ciclohexiliden (9) y cicloheptilidenacéticos (10) fueron preparados por una reacción de Reformatsky con bromo acetato de etilo y la correspondiente cetona, seguida de saponificación y deshidratación del hidroxí éster resultante. Sus p. f. fueron 63° [lit. 64°(8)], 91° [lit. 91° (10)], 55° [lit. 54° (10)], respectivamente.

El ácido ciclobutencarboxílico fue preparado de ácido ciclobutancarboxílico (11), p. f. 72° (pentano).

Acido ciclopentencarboxílico.—Se enfrió en un baño de hielo y sal, ciclopentanona (10 g.) cianuro de sodio (12 g. 100% exceso) en agua (50 ml.) y se les agregó con lentitud, agitando vigorosamente durante 30 minutos, bisulfito de sodio (25 g.) en agua (60 ml.) Después de agitar durante cuatro horas más, se filtró la solución y el filtrado y el residuo fueron extraídos con éter. La solución etérea se secó y el disolvente se eliminó bajo presión reducida. La cianhidrina cruda, en piridina (25 ml.) y benceno (25 ml.) se trató con una mezcla de oxícloruro de fósforo (30 ml.) y piridina (30 ml.) La mezcla se calentó lentamente y reflujo durante media hora. La mezcla se enfrió, vertió en hielo y extrajo con éter. La solución etérea se lavó con ácido clorhídrico diluido y agua, y después se secó. La evaporación del disolvente y la destilación del residuo, produjo l-

cianociclopenteno (6 g.) p. e. 72° (15 mm.) n_D^{20} , 1,4690. El nitrilo fue hidrolizado con 90% de ácido fosfórico a 130-140° durante cinco horas (12). Ya enfriada la mezcla se diluyó con un volumen igual de agua y extrajo con éter. El éter se secó y evaporó y el residuo se cristalizó de pentano, p. f. 121° [lit. 122° (13)].

Acido ciclohexencarboxílico.—La cianhidrina de la ciclohexanona se preparó en la misma manera y deshidrató a 1-cianociclohexeno p. e. 86° (18 mm.) n_D^{20} , 1,4818. El nitrilo se hidrolizó en la forma anterior al ácido, p. f. 38° de pentano [lit. 37° (14)].

Acido cicloheptencarboxílico.—El cianociclohepteno p. e. 54-55° (1 mm.) n_D^{20} , 1,4850, preparado de cicloheptanona en la forma anterior, se hidrolizó con ácido fosfórico al ácido, p. f. 51° de pentano [lit. 49° (15)].

Determinación de las constantes de disociación.—Las constantes de disociación fueron determinadas del valor del pH en el punto de neutralización media de una gráfica de pH vs. volumen de la solución de hidróxido de sodio. El disolvente usado fue preparado mezclando volúmenes iguales de etanol purificado y seco y agua, y mostró d_4^{25} 0.9272. Las muestras de los ácidos (0.05-0.10 g.) fueron disueltas en este disolvente (50 ml.) en un vaso sumergido en un baño de temperatura constante ($25.0 \pm 0.2^\circ$) y titulados con hidróxido de sodio libre de carbonato (0.245 N) preparado en el mismo disolvente. Las determinaciones de pH fueron hechas con un potenciómetro Beckman modelo G, usando electrodos de vidrio y calomel con conexiones largas, y se hicieron frecuentes estandarizaciones con soluciones buffer de pH 4 y 7. Las determinaciones se hicieron en duplicado o triplicado. No se corrigieron los valores para la fuerza iónica o potencial de unión líquida. Los resultados se muestran en la Tabla I. Bajo las mismas condiciones el ácido benzoico tuvo $K_a \cdot 10^7 = 5.55$.

RESUMEN

Se han medido las constantes de disociación de algunos ácidos α,β -no saturados con dobles ligaduras endo y exocíclicas y se han interpretado los resultados en términos de esfuerzos y efectos estéricos en los anillos.

BIBLIOGRAFIA

1. A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 179 (1949).
2. M. T. Rogers y J. D. Roberts. *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 843 (1946).
3. H. C. Brown, J. H. Brewster y M. Schechter, *ibid.*, 76, 467 (1954).
4. D. H. R. Barton, R. C. Cookson, W. Klync y C. W. Shoppel, *Chemistry and Industry*, 21 (1954).
5. C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953; (a) p. 77, (b) p. 744.
6. R. E. Buchles y G. V. Mock. *J. Org. Chem.*, 15, 680 (1950).
7. L. I. Smith, W. W. Prichard y L. J. Spillane, *Org. Syntheses*, 23, 27 (1943).
8. G. A. R. Kon y R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 127, 616 (1925).
9. M. Schmid y P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1067 (1948).
10. G. A. R. Kon y C. J. May, *J. Chem. Soc.*, 129, 1549 (1927).
11. A. Campbell y H. N. Pydon, *ibid.*, 3002 (1953).
12. W. S. Rapson y R. G. Shuttleworth, *ibid.*, 636 (1940).
13. E. A. Brande y W. F. Forbes, *ibid.*, 2014 (1952).
14. E. A. Brande y J. A. Coles, *ibid.*, 2202 (1953).
15. E. A. Brande, W. F. Forbes y E. A. Evans, *ibid.*, 2202 (1953).