

422e1

RECIBO  
SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
"CUAUTITLAN"

ELABORACION DE UN FOLLETO INFORMATIVO PARA EL POSIBLE DESARROLLO DE NAFTOL Y ACIDO NAFTALENSULFONICO (MONOGRAFIA)

**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**

TESIS PROFESIONAL  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
QUIMICO FARMACEUTICO  
B I O L O G O  
P R E S E N T A :  
ISAAC REYMUNDO GUTIERREZ



DIRECTOR DE TESIS  
M. EN C. RENE MIRANDA RUVALCABA  
ASESOR DE TESIS  
M. EN C. ENRIQUE RAMON ANGELES ANGUIANO



## **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 está 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.

## INDICE

PAG.

I. -INTRODUCCION. -----	1
II. -EL DESARROLLO DE NUEVOS PRODUCTOS-----	4
1. -APLICACIONES. -----	5
a. ácido naftalensulfónico-----	5
b. naftoles. -----	7
2. -ESTUDIO DE MERCADO. -----	9
3. -PROPIEDADES FISICAS. -----	15
4. -TOXICOLOGIA. -----	20
a. naftaleno-----	20
b. naftol-----	22
5. -ECOLOGIA. -----	24
6. -OBTENCION. -----	26
7. -ANALISIS. -----	30
a. ácido naftalensulfónico-----	30
b. naftoles. -----	33
III. -CONCLUSIONES-----	36
IV. -APENDICE. -----	38
V. -BIBLIOGRAFIA-----	75

INTERNATIONAL



## INTRODUCCION

En la actualidad para la Industria Química Mexicana es innegable la necesidad de contar con programas de investigación tanto básica como aplicada, considerando de manera particular en este último caso, lo concerniente al desarrollo de nuevos productos. Todo esto podría ser llevado a cabo en colaboración con Instituciones de Educación Superior, ya que son éstas las que cuentan y además proveen continuamente a la Industria de recursos humanos altamente calificados para realizar el tipo de 'quehacer científico'.

El presente trabajo surge de la necesidad de una empresa para producir dos productos intermedios uno derivado del otro, ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico y  $\alpha$ -naftol, siendo este último un producto de importación. Si se considera que básicamente existen tres etapas para el desarrollo de un producto: 1.- Investigación bibliográfica; 2.- Pruebas a nivel de laboratorio y 3.- Pruebas a nivel de planta piloto. Queremos, con base en este trabajo de tesis, cubrir la parte correspondiente a la revisión bibliográfica para el desarrollo de las especies antes mencionadas, información que servirá como folleto de consulta; la información obtenida se presenta en el siguiente orden:

1) USOS Y APLICACIONES: Su conocimiento es necesario para disponer de una adecuada comercialización de los productos, teniendo sobre todo como antecedente de que aproximadamente el 25% de los productos generados en la Industria Química se utiliza en la

manufactura de otros productos, de modo que esta industria es Única por ser el mejor distribuidor y cliente de sí misma.

2) ESTUDIO DE MERCADO: Con este estudio se puede estimar en primera instancia la demanda de los productos, asimismo nos permite conocer a los distribuidores y precios de mercado tanto a nivel nacional como de importación, lo que permite evaluar la factibilidad de su producción así como de sus posibles vías de comercialización.

3) PROPIEDADES FISICAS: Para el manejo adecuado de los productos es importante tener a la mano un número de datos a fin de aprovecharlos para el buen manejo, almacenamiento y aún la identificación y caracterización de los productos.

4) TOXICOLOGIA: Importante para conocer el comportamiento (en seres vivos) a nivel fisiológico de los reactivos y productos para efecto de prevenir posibles consecuencias en su manejo.

5) BIODEGRADABILIDAD: En esta sección se presenta información relevante a fin de poder evaluar el impacto ecológico que pudieran tener los productos. En particular conjuntamente al aspecto de toxicología constituyen un punto de partida básico al decidir si es viable su fabricación.

6) METODOS DE OBTENCION: Esta información permitirá seleccionar el proceso mas conveniente a seguir de acuerdo a la disponibilidad de materia prima y el equipo con que se cuenta.

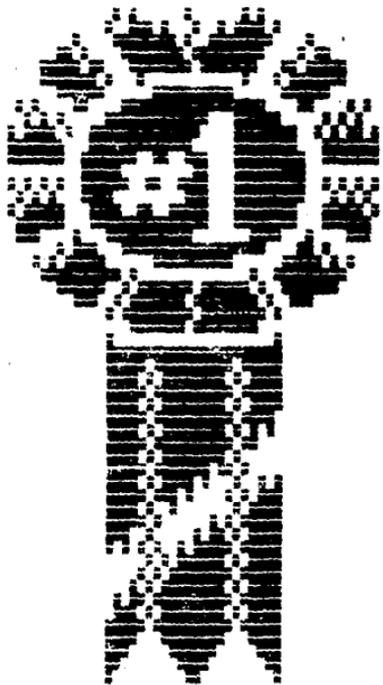
7) ANALISIS: Información que permitirá el desarrollo analítico propio para contar con un adecuado control de calidad tanto de la materia prima como del producto terminado, así como la optimización de los procesos.

Se considera necesario hacer mención que, de acuerdo a la característica tan particular de este trabajo de tesis se ha ordenado iniciando básicamente con la exposición de toda la información recabada de la revisión bibliográfica y posteriormente se presentan en el apéndice en forma casi por transcripción algunos 'abstracts' para efecto de dejarlos prácticamente integros en su forma y contenido para que el lector obtenga de acuerdo a su criterio e interés un juicio o imagen particular de la información.

El presente trabajo pretende resaltar la calidad sintética del ácido naftalensulfónico y del naftol como sintonos en la industria.

Se ha realizado una revisión bibliográfica respecto de éstas entidades, así como un análisis de mercado de los mismos.

Se han considerado aspectos ambientales que pudieran influir en el diseño de una planta de producción de las citadas especies químicas y se efectuó un resumen de sus respectivas propiedades físicas y químicas.



CO L I O P U S U P H I E

## EL DESARROLLO DE NUEVOS PRODUCTOS

Se reconoce comúnmente que cualquier industria necesita un flujo de nuevos productos para sobrevivir. Sin embargo, no es factible económicamente desarrollar parcial o totalmente un número de nuevos productos con el fin de lograr unos cuantos de éxito. Por lo tanto, el punto de partida debe estar constituido por los atributos del nuevo producto en función de: los procesos, el mercado que se maneje, así como de su posible secuela ambiental, siendo, en consecuencia esencial, una apropiada orientación a futuro. Dado que vivimos en un mundo cada vez más complejo se debe tomar el juego de las probabilidades escogiendo productos que generen mayores posibilidades. Así, una vez que se hayan seleccionado en forma adecuada los productos, la empresa podrá invertir en el desarrollo de éstos nuevos productos con una alta expectativa de éxito<sup>160</sup>.

En el caso de los productos que nos interesan es importante que la investigación básica de ellos incluya una exhaustiva información con el fin de que no se 'descubra' lo ya publicado con respecto al producto, sino que con conocimientos de altos alcances se pueda quizás llegar a crear un producto importante<sup>161</sup>. Asimismo, en la investigación aplicada la información del producto marca los posibles mercados que la industria puede tocar con respecto a un nuevo producto que llegue a fabricar. Por lo tanto es vital contar con una adecuada información sobre los usos y aplicaciones de los productos que se deseen introducir en el mercado.

## USOS Y APLICACIONES

### a. Ácidos naftalensulfónicos.

Uno de los primeros usos prácticos de los ácidos naftalenmonosulfónicos fue su uso como sintanos (contracción de la palabra inglesa para taninos sintéticos), es decir, como curtientes<sup>132</sup>. Los sintanos más importantes son los productos de condensación con formaldehído. Los sintanos compiten efectivamente con los curtientes naturales por ser comparativamente baratos aunque químicamente mucho más simples. Los sintanos naftalénicos son los más importantes en los Estados Unidos y se fabrican por condensación de ácido  $\alpha$  ó  $\beta$ -naftalensulfónico con formaldehído<sup>166</sup>. Este material, en contraste con todos los taninos naturales, no tiene grupos hidroxilo y por consiguiente debe reaccionar en la curtición de un modo distinto al de los productos naturales. Se propone que este compuesto químico reacciona por completo iónicamente mediante los grupos sulfónicos aniónicos con los grupos básicos de la proteína, en tanto los taninos vegetales reaccionan principalmente mediante sus hidróxidos fenólicos<sup>151</sup>. Así, los sintanos naftalénicos solo reaccionan como agentes curtientes a bajos niveles de pH (>3)<sup>132</sup>, y no pueden ser empleados de la misma manera que los extractos tánicos vegetales ni reemplazarlos completamente.

Varios fabricantes producen sintanos naftalénicos, ordinariamente en forma ácida o en forma de sal. Los productores los han recomendado para los usos siguientes en la producción de cuero: 1) para el cuero curtido al cromo<sup>155</sup>; en el precurtido, como

agente neutralizante<sup>157</sup>, blanqueador para el cuero blanco<sup>159</sup>, agente dispersante en el recurtido con resina<sup>162</sup>, agente de nivelación<sup>165</sup>, para colorantes ácidos y directos y como mordiente para los colorantes básicos<sup>192</sup>; 2) para el cuero curtido con vegetales<sup>169</sup>; como precurtido<sup>170</sup>, como aditivo a los extractos curtientes vegetales para evitar la formación de lodo<sup>162</sup>, y para aumentar la penetración de los taninos<sup>173</sup>.

Además de sus usos en la industria del cuero los sintanos naftalénicos han sido recomendados: 1) como dispersantes de pigmentos en la fabricación de papel y de tinta de imprenta<sup>172</sup>; 2) para moldes de cerámica<sup>172</sup>; 3) como dispersantes de negro de carbón en la industria del caucho<sup>174</sup>; 4) como aditivos al cemento Portland para aumentar la durabilidad y la impermeabilidad contra el agua<sup>175</sup>; 5) como agentes blanqueadores para la pulpa de papel<sup>198</sup>. Por otra parte el ácido naftalensulfónico ha sido usado como un catalizador para la fabricación de la fenolftaleína<sup>118</sup>, como inhibidores de la corrosión de metales<sup>122</sup> y como curtiente para piel de zapatos<sup>122</sup>.

Finalmente, podemos mencionar que los ácidos naftalenmonosulfónicos se utilizan en la actualidad para la obtención de importantes intermediarios para producción de colorantes como lo son los ácidos 1,5- y 1,8-aminonaftalensulfónicos por sulfonación del naftaleno, nitración, neutralización y reducción de los ácidos nitronaftalensulfónicos<sup>104</sup>.

## b. Naftoles.

El naftol ha tenido desde hace mucho tiempo aplicación en la industria de los colorantes para la obtención de colorantes azoicos<sup>121</sup> y tintas indigoides<sup>115</sup>. Entre las varias aplicaciones al respecto podemos mencionar las siguientes: 1) tintas acuosas con afinidad por los plásticos<sup>120</sup>; 2) tintes para el pelo<sup>131,133</sup>; 3) para la formación de color en una prueba analítica para cuantificar glucosa<sup>130</sup>.

En otras industrias el naftol tiene aplicaciones tan diversas como las siguientes: 1) como 'antioxígeno' para retardar la combustión de telas<sup>114</sup>; 2) antioxidante en la preservación de grasas y aceites<sup>116</sup>; 3) como catalizador en la descomposición de peróxidos orgánicos<sup>120</sup>; 4) como inhibidor de la corrosión volátil<sup>128</sup>; 5) en la electrodeposición del cobre en acabado de metales<sup>123</sup>; 6) en perfumería como éteres metílico(yara-yara) y etílico(nerolina), los cuales poseen olores parecidos al de la flor de azhar<sup>167,168</sup>. y 7) los derivados alquilados como estabilizadores del plástico y el hule<sup>180</sup>.

Otra característica importante del naftol es que puede ser la base de fabricación de diversas sustancias con actividad biológica como: 1) material inicial para la fabricación de vitamina K<sub>5</sub><sup>119</sup>; 2) fungicida<sup>117,134</sup> y vermícida<sup>124</sup>; 3) clorado como antiséptico<sup>126</sup>, antihelmíntico<sup>125,127</sup> y antibacterial<sup>126</sup>; 4) obtención de agroquímicos como la Sevina, usada como insecticida<sup>144-5</sup>; 5) herbicidas<sup>176</sup>; 6) y hormonas para regular el crecimiento de las plantas<sup>177</sup>; 7) Hepaldano<sup>178</sup>, usado como colerético; 8) Propanolol<sup>179</sup>, un importante agente bloqueador adrenérgico usado

en el tratamiento de la angina y las arritmias cardiacas;9) Alfol<sup>180.</sup>, usado como antiséptico y antirreumático;10) Lactol<sup>181.</sup> usado como antiséptico intestinal;11) obtención de una penicilina semisintética<sup>182.</sup> y 12) Tolnaftato<sup>183.</sup>, usado como antifungal tópico.

Por lo anteriormente visto, podemos concluir que existen diversos campos de aplicación de éstos productos por lo que sólo habría que adaptar su producción en base a las necesidades de procesamiento y comercialización de la empresa que se interese en éstos.

## ESTUDIO DE MERCADO

De acuerdo a los datos obtenidos en la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial podemos observar que no existe producción ni importación del ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico, intermediario de la síntesis del  $\alpha$ -naftol, pero si del ácido naftalentrissulfónico<sup>163</sup>.

Respecto a la producción de naftaleno en nuestro país, PEMEX sólo al parecer produce para sus necesidades internas debido a que los niveles de consumo no alcanzan las cifras de consumo de otros petroquímicos, por lo que este producto sólo se puede obtener de importación, la cual ha alcanzado niveles anuales de 680 toneladas como promedio durante los últimos 10 años con un precio para 1988 de 0.81 U.S. dlrs/kg<sup>164</sup>. (Gráfica 1)

En lo que respecta al naftol, su importación es constante siendo su promedio anual durante los pasados 10 años de 260 toneladas con un precio medio de 2.66 U.S. dlrs./kg. Las compañías que lo importan son principalmente las dedicadas al ramo de los colorantes: Pigmentos y Oxidos, Colorquim, Colorantes Xochi, ANYLMEX y Clairol entre otras<sup>164</sup>. (Gráfica 2).

Se nota en la lista de precios de importación para 1988 que el precio medio esta en el intervalo de 1.89 a 8.22 U.S. dlrs/kg aunque en algunos casos llega a dispararse como con Productos Químicos Monterrey (35.67 U.S. dlrs/kg) y, caso extraño y por ende necesario resaltar, el de un importador que en los datos de la SIC sólo apareció nominado con una 'x' (77.14 U.S. dlrs/kg)<sup>164</sup>. (Cuadro 1).

La mayor parte de las importaciones son de países muy desarrollados como EEUU, Gran Bretaña, Holanda, Japón, etc., lo que

muestra la dependencia que tenemos de este producto, con lo que es de notar lo conveniente que es contar con un proceso que haga viable su producción a un precio competitivo con respecto al producto de importación. Por otro lado, al comparar el precio del naftaleno con el del naftol (0.61 vs. 2.66), podemos ver que existe un aceptable margen de precio que podría hacer costeable la producción y venta de éste último. (Cuadro 2).

Del correspondiente estudio de mercado se demuestra que los compuestos de nuestro interés son de amplia demanda en la Industria Nacional a pesar de que no se producen aquí pudiéndose ampliar su uso a diversos campos en los que no son muy conocidos. El estudio comprueba que aunque el naftaleno no sea un producto de gran mercado en el país por lo menos en lo que respecta al volumen, como es el caso de otros petroquímicos, el que se dependa de derivados del naftaleno como el naftol muestra que se debe hacer algo por mejorar tal situación y aumentar los beneficios que éste petroquímico puede tener en general.

# IMPORTACION DE NAFTALENO CRUDO

PERIODO 1979-1988.

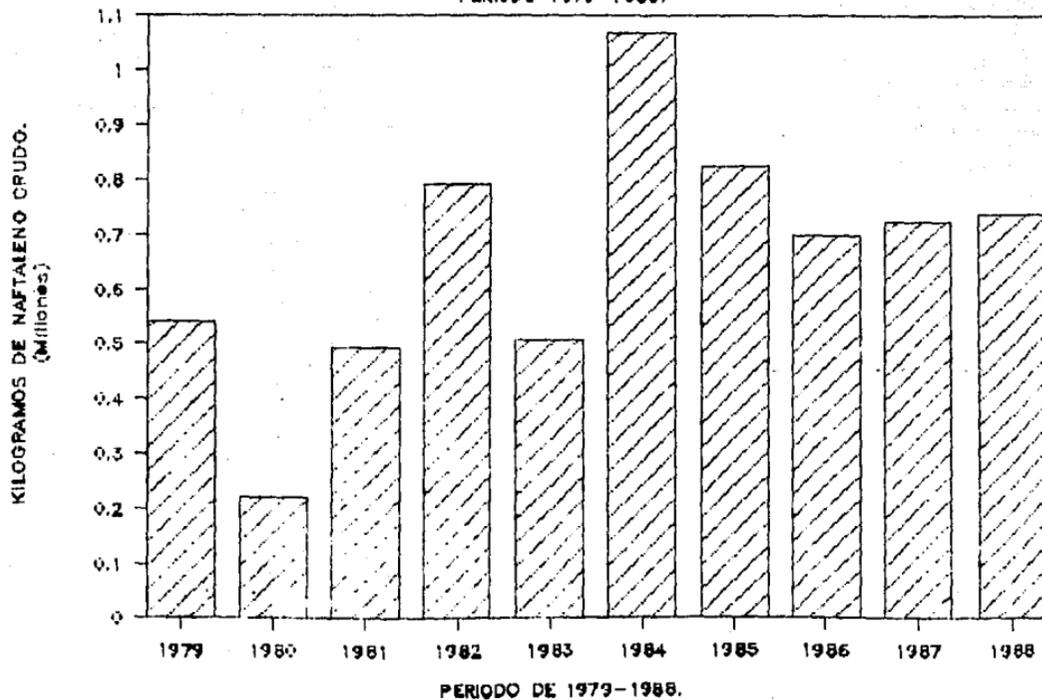
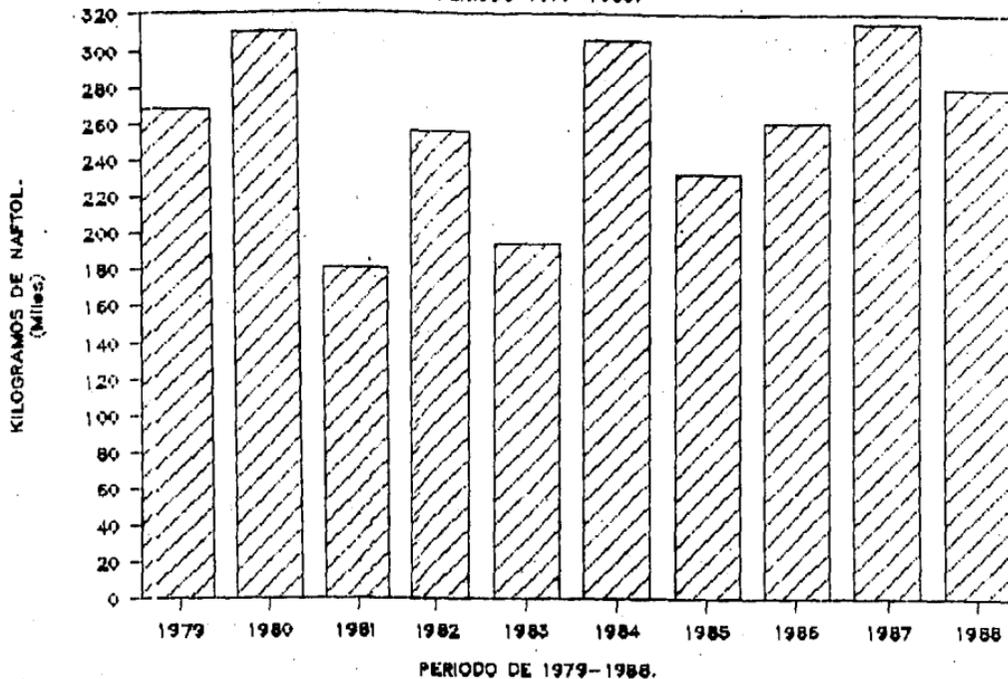


GRAFICO 1

# IMPORTACION DE NAFTOL.

PERIODO 1979-1988.



CUADRO 1

SECRETARIA DE COMERCIO Y FOMENTO INDUSTRIAL.  
 DIRECCION GENERAL DE ESTADISTICA E INFORMATICA.  
 IMPORTACIONES PARA EL AÑO 1988 (AL MES DE DICIEMBRE)<sup>164</sup>.  
 α-NAFTOL.

EMPRESA	VOLUMEN(KG)	PRECIO MEDIO(C.U.S. Dls)
Warner Jenkinson	89,547	2.52
Pigmentos y Oxidos	85,339	2.58
Química Hoechst	41,212	2.47
Colorquim	29,895	2.25
Ciba-Geigy	9,797	4.58
BASF Mexicana	5,190	3.19
Sigma	4,725	2.23
Harman Reimer	3,998	3.39
Química Mexibras	3,000	3.05
Canamex	1,202	8.22
Distribuidora Manor	1,032	2.74
Química Fina Farmex	1,000	7.68
Colorantes Xochi	900	3.41
ANYLMEX	900	3.04
MEXIM	631	1.69
MONTAN	500	4.92
Clairol	281	7.29
NIL	251	7.24
Química Dinámica	25	2.73
Productos Químicos Monterrey	12	35.67
EIBL Laboratories	11	5.45
x	7	77.14
Ammon	5	12.4
Merck	2.7	21.11
Total	279,462.2	2.66

CUADRO 2

IMPORTACION DE NAFTALENO CRUDO Y  $\alpha$ -NAFTOL DURANTE EL PERIODO  
1979-1988 EN VOLUMEN (KG) <sup>163</sup>.

AÑO	NAFTALENO	NAFTOL
1979	540,718	268,073
1980	220,071	309,503
1981	494,957	180,352
1982	791,797	255,236
1983	509,677	193,436
1984	1,070,515	305,733
1985	825,579	232,737
1986	698,106	260,991
1987	725,024	315,008
1988	740,428	279,462

## PROPIEDADES FISICAS

En forma general se han tratado de coleccionar datos básicos que serán útiles directa o indirectamente para desarrollar procedimientos confiables para predecir las propiedades termofísicas de las sustancias, aunque las metodologías de este tipo aún están en desarrollo.

Los datos básicos pueden dividirse en dos categorías. La primera contiene aquellos datos que son constantes o que virtualmente no varían dentro de un rango amplio de temperatura y presión como peso molecular, temperaturas de ebullición y fusión, factor acéntrico, paracoro, momento dipolar, polarizabilidad, temperatura de descomposición y datos espectrales. La otra categoría contiene los datos que son funciones de la temperatura como índice de refracción, viscosidad, conductividad térmica, tensión superficial, constante dieléctrica, entalpía y capacidades caloríficas<sup>85</sup>.

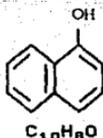


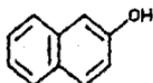
Tabla 1.-Propiedades básicas del  $\alpha$ -naftol

		REFERENCIA
Peso molecular:	144.176 g/mol	(98)
Temperatura de fusión:	96°C	(97)
Temperatura de ebullición:	288°C.	(97)
Paracoro:	11.5	(84)
Momento dipolar:	1.4 $\mu$ (Bz, 293.15°C)	(89)
Presión de vapor:	500 mm de Hg (270°C.)	(87)
Constante dieléctrica:	4.05 D (96°C.)	(85)
Índice de refracción:	1.6206 (98.7°C.)	(86, 94)
Análisis elemental:	C 83.31%; H 5.4%; O 11.1%	(97)
Gravedad específica:	1.224 g/cc (4°C.)	(94)
Forma cristalina:	prismas( $H_2O$ )	(97)
Olor:	Fenólico, desagradable.	(97)
Solubilidad <sup>a</sup> :	$H_2O$ (l.s. caliente), EtOH(ms), Et <sub>2</sub> O(ms)	(96, 90)
Capacidad calorífica:	39.9 cal/mol	(98)
Calor de fusión:	5,610 cal/mol	(98)
Calor de formación:	28.93 kcal/mol	(99)
Calor latente de vaporización:	15,265.3 cal/mol(423°C.)	(87)
Calor específico:	0.275 cal/g	(100)
Calor de sublimación:	21.79 kcal/mol(304.9°C.)	(99)
Entropía de vaporización:	15.2 u.e.	(87)
Espectroscopia ultravioleta:	(MeOH) $\lambda_{max}$ nm(log e):	
	232(4.5132), 205(3.6812), 331(2.1585).	(95)
Espectroscopia infrarroja:	(KBr) $cm^{-1}$ : 3,300(OH)	(94)
Resonancia magnética nuclear protónica:	(80 Mhz, $CDCl_3/TMS$ ) $\delta$ :	
	5.12(OH), 7.5(mc, 7H, Ar) <sup>b</sup> .	(93)
Espectrometría de masas $m/z(\%)$ :	144( $M^+$ , 100), 116( $M^+ - CO$ , 51).	(88)

a) l.s: ligeramente soluble, m: muy soluble.

b)  $\delta$ : desplazamiento quim. expresado en ppm; mc: señal múltiple compleja.

c) Porcentaje de abundancia relativa con respecto al pico base.



$C_{10}H_8O$

Tabla 2. -Propiedades básicas del  $\beta$ -naftol

REFERENCIA

Peso molecular:	144.1726 g/mol	(98)
Temperatura de fusión:	121-3°C.	(97)
Temperatura de ebullición:	285-6°C.	(97)
Punto de flama:	161°C.	(97)
Momento dipolar:	1.91 $\mu$ (Bz, 299°K)	(89)
Presión de vapor:	425 mm de Hg (270°C)	(87)
Análisis elemental:	C 83.31%; H 5.5%; O 11.1%	(97)
Gravedad específica:	1.22 g/cc (4°C.)	(97)
Olor:	ligeramente fenólico.	(97)
Solubilidad <sup>a</sup> :	H <sub>2</sub> O (1s), EtOH (ms), Et <sub>2</sub> O (ms)	(98)
Capacidad calorífica:	41.3 cal/mol (25°C.)	(98)
Forma cristalina:	cristales amorfos. (H <sub>2</sub> O)	(97)
Calor de fusión:	4,490 cal/mol	(98)
Calor de formación:	29.89 Kcal/mol	(99)
Calor latente de vaporización:	15,504.8 cal/mol (423°K.)	(87)
Calor de sublimación:	22.51 Kcal/mol (314.5°K.)	(99)
Entropía de vaporización:	15.2 u.e.	(87)
Espectroscopia ultravioleta: (MeOH) $\lambda_{max}$ nm (log e):	341(2.15), 331(2.2658), 274(3.6417), 224.5(5.9862).	(102)
Espectroscopia infrarroja: (KBr) $cm^{-1}$ :	3,290(OH)	(103)
Resonancia magnética nuclear protónica: $\tau$ (60 Mhz, $d_6$ -Me <sub>2</sub> CO/TMS) $\delta$ :	$\delta$ . 35(OH), 7.43(mc, 7H, Ar) <sup>b</sup> .	(104)
Espectrometría de masas m/z (%):	144(M <sup>+</sup> , 100), 116(M <sup>+</sup> -CO, 15).	(88, 92)

<sup>a</sup>ligeramente soluble, ms:muy soluble.

<sup>b</sup> $\delta$ :desplazamiento quim. expresado en ppm;mc:señal múltiple compleja.

<sup>c</sup>Porcentaje de abundancia relativa respecto al pico base.

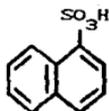


Tabla 3. -Propiedades básicas  
del ácido  
 $\alpha$ -naftalensulfónico

REFERENCIA

Peso molecular:	208.23 g/mol	(97)
Temperatura de fusión:	90°C (dihidrato)	(97)
Análisis elemental:	C 57.68%; H 3.87%; O 23.05%; S 15.4%	(97)
Forma cristalina:	cristales amorfos( $H_2O$ )	(97,1)
Solubilidad <sup>a</sup> :	$H_2O$ (ms), EtOH(ms), Et <sub>2</sub> O(ls)	(97)
Constante de disociación electrolítica:	6.8	(106)
Espectroscopia ultravioleta:(MeOH) $\lambda_{max}$ nm(log $\epsilon$ ):	317(3.592), 312.5(3.688), 282.5(4.8427), 274(4.7857), 223.5(4.1361).	(107)
Espectroscopia infrarroja:(KBr) $cm^{-1}$ :	3,400(OH)	(108,109)
Resonancia magnética nuclear protónica:(60 Mhz, $d_6$ -DMSO/TMS) $\delta$ :	7.2(OH), 7.3-7.7(mc, 2H: H6, H7), 7.8-8.35(mc, 4H: H2, H3, H4, H5), 8.93(H8) <sup>b</sup> .	(110)
Espectrometría de masas m/z(% <sup>c</sup> ):	200( $M^+$ +H, 26), 128( $M^+$ -SO <sub>3</sub> , 86).	(91)

a) ligera: ligeramente soluble, m: muy soluble.

b)  $\delta$ : desplazamiento químico expresado en ppm; mc: señal múltiple compleja.

c) Porcentaje de abundancia relativa con respecto al pico base.

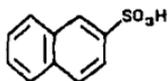


Tabla 4. -Propiedades basicas del ácido  $\beta$ -naftalensulfónico

REFERENCIA

Peso molecular:	208.23 g/mol	(97)
Temperatura de fusión:	124-5°C., 91°C.(anhidro)	(97)
Análisis elemental:	C 57.68%; H 3.87%; O 23.05%; S 15.4%	(97)
Forma cristalina:	hojuelas muy higroscópicas(anhidro)(H <sub>2</sub> O)	
	el monohidrato es de color blanco a ligeramente café.	(97,101)
Solubilidad <sup>a</sup> :	H <sub>2</sub> O(ms).	(97)
Constante de disociación electrolítica:	2.7	(108)
Espectroscopía ultravioleta:(MeOH) $\lambda_{max}$ nm(log e):		
	322(2.3878), 305.5(2.7101), 274(3.7368), 226.5(4.2116)	(111)
Espectroscopía infrarroja(KBr) cm <sup>-1</sup> :	3,400(OH)	(112)
Resonancia magnética nuclear protónica(60 Mhz, D <sub>2</sub> O/TMS) $\delta$ :		
	7.25-8.12(mc, 6H: H3, H4, H5, H6, H7, H8), 8.39c(H1) <sup>b</sup> .	(113)
Espectrometría de masas m/z(%):	225(M <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> , 14)	(91)

a): ligeramente soluble, m:muy soluble.

b):desplazamiento químico expresado en ppm;mc: señal múltiple compleja.

c)Porcentaje de abundancia relativa con respecto al pico base.

## TOXICOLOGIA

Los ensayos para la síntesis y fabricación de nuevos productos son siempre muy numerosos. Los pasos en la cadena de acontecimientos desde la concepción mental, pasando por el estudio de planta piloto, fabricación a gran escala y distribución para consumo es a menudo sólo cuestión de semanas. El gran aumento en la variedad de compuestos industriales corre al parejo con su exposición a los efectos perjudiciales, si son tóxicos.

Los efectos tóxicos de éstos productos no sólo deben interesar al médico industrial. Los directores de fábricas, químicos e ingenieros muestran un interés creciente por ampliar sus conocimientos acerca de los peligros para la salud de las sustancias con que ellos trabajan.

Es responsabilidad de quienes están por implantar un proceso de fabricación de un producto el conocer sus posibles efectos tóxicos y las precauciones a tomar para evitar complicaciones en su manejo a fin de asegurar condiciones de seguridad para el personal que está en el trabajo de la planta.

### a. Naftaleno.

Primeramente con respecto al naftaleno que es la materia prima para la obtención del naftol se tienen datos de que la toxicidad se presenta por absorción cutánea al inhalarse o ingerirse. En cuanto al aspecto patológico podemos decir que es un irritante, causa hemólisis intravascular<sup>184.</sup>, necrosis hepática<sup>185.</sup> y es depresivo para el sistema nervioso central. Los signos y síntomas incluyen

conjuntivitis, dolor de cabeza, náuseas, vómitos, dolor abdominal, diarrea, sudoración aumentada, inflamación de las glándulas parótidas, hematomegalia e ictericia, esplenomegalia, hemólisis y anemia, disuria y tenesmo, neuritis del nervio óptico y dermatitis, excitación mental seguida de inconciencia por coma, oliguria, albuminuria<sup>185</sup>, hematuria, sedimentos en orina y opacidades lenticulares en las porciones periferales.

La prueba de diagnóstico es el hallazgo de naftoles<sup>186</sup> y naftoquinonas<sup>187</sup> en la orina<sup>188</sup>.

El tratamiento consiste en lavado de ojos con agua y lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del cuerpo. El lavado gástrico es necesario si se ha ingerido seguido de un purgante salino. Para desintoxicar se sugiere la ingestión de líquidos para aumentarlos y mantener la orina alcalina, sugiriéndose la cortisona. El tratamiento después de una intoxicación suele ser sintomático y de fortalecimiento general<sup>189</sup>.

Las medidas preventivas abarcan la ventilación adecuada, el uso de gafas protectoras, mascarilla con adsorbente químico, guantes de goma, etc. Es necesario rutinariamente un reconocimiento médico del personal expuesto con especial atención en los ojos e incluyendo recuento completo de sangre y análisis de orina. Es necesario excluir de la exposición a individuos con enfermedades de sangre, hígado y riñón<sup>190</sup>.

## b. Naftol.

Por otra parte en lo que respecta al naftol, la absorción puede ser por ingestión o percutánea. El cuadro patológico lo define como irritante, causando anemia hemolítica<sup>184</sup>, lesiones de riñón e hígado<sup>190</sup>, conjuntivitis y quemaduras corneales<sup>188</sup>, dermatitis, dolor de cabeza, náuseas, vómitos, dolor abdominal, hepatomegalia e ictericia; esplenomegalia, albuminuria<sup>136</sup> y hematuria; inconciencia y convulsiones<sup>189</sup>.

La prueba de diagnóstico consiste en observar anemia<sup>184</sup> o naftol en orina<sup>186</sup>.

El tratamiento abarca lavado de ojos con agua, lavado con agua y jabón de las partes contaminadas del cuerpo. Lavado gástrico si se ha ingerido, seguido de purgante salino. El tratamiento suele ser sintomático y de fortalecimiento general<sup>158</sup>.

Las medidas preventivas consisten en el uso de gafas protectoras, guantes de goma y trajes protectores. El reconocimiento médico debe ser anual incluyendo recuento completo de eritrocitos en sangre y estudio de las funciones de hígado y riñones. Es necesario excluir de la exposición a los individuos que padezcan enfermedades de la sangre, hígado y riñón<sup>158</sup>.

El efecto fisiológico del naftol sobre distintas especies ayuda a determinar los riesgos que pudiera tener su fabricación en el medio ambiente sobre algunas especies.

La dosis letal media del naftol en la rata es de 2590 mg/kg oral y en el conejo es de 880 mg/kg dermal<sup>156</sup>.

En especies como rata, conejo y perro se han observado efectos musculares con dosis subletales que consisten en excitación y luego

decrecimiento en el tono muscular. La excitación se asocia con el benceno sustituido y el hipotono con un hidroxilo ligado a una cadena alifática<sup>125</sup>.

La ingestión crónica del naftol en ratas aumenta el nitrógeno residual en sangre causando creatinemia y albuminuria<sup>125</sup>. También se observó un efecto sobre la acción de los túbulos renales<sup>125</sup>. Los síntomas se alivian con atropina<sup>126</sup>.

En los hongos resulta tóxico el naftol a bajas concentraciones<sup>117,126</sup> y en algas verdes reduce la velocidad de crecimiento<sup>128</sup>.

Sin embargo es difícil predecir la toxicidad en una especie basándose en otra, hecho que complica la estimación del riesgo ambiental ya que por ejemplo el gusano de tierra *E. foetida* sufre marcados efectos tóxicos con sustancias que en otras especies de invertebrados son poco tóxicas<sup>127</sup>.

Por otra parte, existen especies capaces de degradar completamente al naftol o al ácido naftalensulfónico siendo el caso de algunas microalgas verdes el que pueden tomar aún ácido naftalensulfónico como fuente de azufre, aún en concentraciones moderadas de sulfato produciendo naftol como metabolito<sup>129,149</sup>.

## ECOLOGIA

La contaminación ambiental debido a sustancias químicas ha causado que los gobiernos apliquen rígidos controles que limiten el daño que éstos puedan causar al medio ambiente, con este fin es importante considerar el tipo de tratamiento que se dará a los desechos químicos o si los productos químicos producidos son o no biodegradables, y si lo son en que grado con el fin de saber que tratamiento se les debe dar.

De la información obtenida se pueden apreciar varios aspectos que contribuyen a un adecuado tratamiento biológico del  $\alpha$ -naftol. Con el fin de degradar este tipo de sustancia y otras relacionadas se han utilizado lodos activados aclimatados<sup>149</sup> o lodos activados sintéticos<sup>148</sup>, es decir, mezclas de microorganismos capaces de degradar una sustancia particular, en el caso del naftol, el género *Bacterium*<sup>144</sup> y para ácidos sulfónicos el género *Pseudomonas*<sup>149</sup>.

En cuanto al proceso de degradación, su velocidad dependerá de factores como la aireación<sup>140</sup>, adición de fertilizantes<sup>140</sup> y concentración de lodos activados<sup>146</sup>, así como de las sustancias que se van a degradar<sup>146</sup>. En el caso de la aireación se observa que su eficiencia depende del pH del efluente<sup>143</sup>. En cuanto a la concentración de la sustancia, ésta dependerá de su toxicidad para los lodos activados<sup>147</sup>.

En cuanto a la cinética de degradación del  $\alpha$ -naftol, se aprecia que se inicia por un período de retraso seguido de una disminución de concentración que pudiera describirse como una ecuación de pseudoprimer orden con constantes también de pseudoprimer orden<sup>150</sup>.

En cuanto a la eficiencia, el proceso bioquímico remueve más residuos que el fisicoquímico<sup>141,145</sup>. La velocidad del proceso se puede medir en términos de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) removida por hora por gramo del inóculo seco<sup>142</sup>. En cuanto a la calidad del efluente, ésta va a depender del grado y fineza de degradación<sup>146</sup>, así como de la concentración máxima permisible en el efluente<sup>148</sup>.

Finalmente, el naftol puede metabolizarse hasta  $CO_2$  por lo que se puede decir que es biodegradable, pudiendo también ser polimerizado por cierto tipo de enzimas como la lacasa fungal<sup>144</sup>.

## MÉTODOS DE OBTENCIÓN

Para la síntesis clásica del naftol, suelen comúnmente efectuarse dos etapas a saber, primero, la sulfonación del naftaleno<sup>1-3</sup> y posteriormente la neutralización<sup>2</sup> y fusión alcalina<sup>20</sup> de la sal del ácido naftalenmonosulfónico correspondiente<sup>162</sup>. El rendimiento del primer paso en lo que respecta a la formación del isómero en  $\alpha$  ó en  $\beta$  depende principalmente de la temperatura, obteniéndose mayor cantidad del isómero  $\alpha$  a baja temperatura (ca 0°C.) y mayor proporción del isómero  $\beta$  a temperaturas altas<sup>4</sup> (> 100°C.).

De la revisión bibliográfica realizada en la literatura química destaca la presencia de múltiples métodos de sulfonación resaltando entre ellos los siguientes: En primera instancia la sulfonación clásica con exceso de ácido sulfúrico<sup>18</sup>, la cual como se mencionó sulfona al naftaleno formando una mezcla de isómeros  $\alpha$  y  $\beta$ , relación que depende de la temperatura, la reacción suele completarse en un promedio de 2 horas además de proceder con un rendimiento casi cuantitativo. Por otra parte, se tiene la reacción equimolar<sup>13</sup> de naftaleno/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en anhídrido acético<sup>14</sup> a una temperatura del orden de 60°C, eliminándose el agua producida durante la reacción; el rendimiento suele ser alto (98%)<sup>10</sup>, incrementándose la proporción del isómero  $\alpha$  al utilizar como disolvente al nitrometano, esta reacción evita usar un exceso de ácido que suele ser difícil de eliminar al término de la reacción<sup>17</sup>. Se ha usado la diferencia en solubilidad de los isómeros en ácido sulfúrico como medio de separarlos por filtración<sup>5,8</sup>. Existe igualmente un método que facilita la separación del

producto, mediante la sulfonación con ácido clorosulfónico<sup>14</sup>, en disolventes tales como el nitrobenzeno<sup>6</sup>, observándose rendimientos totales del orden del 88% del cual 86.43% es del isómero en  $\alpha$  y 1.57% del isómero en  $\beta$ , la reacción suele efectuarse a 25°C. en un promedio de 30 min, pudiendo efectuarse en otros disolventes tales como dicloroetano<sup>9</sup>, percloroetileno<sup>7</sup> y tetracloruro de carbono<sup>12</sup>, obteniéndose en estos casos rendimientos cercanos al 90% con un promedio de una hora de reacción a 5°C. También se ha probado el uso de  $\text{SO}_3/\text{N}_2$ <sup>7</sup> para sulfonar naftaleno en disolución de dicloroetileno<sup>15</sup>, o percloroetileno<sup>7</sup>. Las temperaturas de reacción en ambos casos suelen ser bajas (ca 15°C.) procediendo con muy buen rendimientos (90%) y con cortos periodos de tiempo (15 min.).

Para la fusión alcalina los ácidos naftalensulfónicos suelen neutralizarse primeramente con disoluciones de álcali<sup>23</sup>, para luego fundirse<sup>21</sup>, con sosa ó potasa a temperaturas del orden de 200-90°C.<sup>162</sup>; también pueden usarse  $\text{Ca(OH)}_2$ <sup>23</sup> e  $\text{LiOH}$ <sup>30</sup> bajo condiciones especiales. Posteriormente se procede a la separación de isómeros<sup>31</sup>, y a su purificación<sup>36</sup>.

Adicionalmente a los procesos ya descritos, existen otros muy poco usuales para obtener naftol<sup>16,20,27,28</sup>, pero entre estos queremos resaltar los siguientes: la reacción de cloronaftaleno con derivados de plomo en medio alcalino<sup>19</sup>, el tiempo de reacción suele ser corto, pudiéndose utilizar catalizadores metálicos o sus sales (cobre, metales alcalinotérreos o tierras raras). También la deshalogenación de halofenol por tratamiento con agua, amoniaco o aminas primarias en condiciones drásticas de presión y temperatura<sup>25</sup>. Similarmente se ha empleado la hidrólisis del ácido 1,5-naftilaminosulfónico con 50% de exceso de ácido sulfúrico al 5%

en autoclave, lo cual procede en un lapso de 10 horas a  $200^{\circ}\text{C}$ . obteniéndose rendimientos de 69% de naftol. La literatura igualmente presenta la oxidación como medio de obtención mencionando entre estos a: La oxidación directa del naftaleno con agua oxigenada<sup>22</sup>. en presencia de HF anhidro, este método procede con un 98.4% de pureza isomérica<sup>22</sup>. Por otra parte tenemos la oxidación del naftaldehído con agua oxigenada y perácidos con hidrólisis posterior, este método procede con un 89% de situselectividad y un 80% de conversión<sup>37</sup>; también suele oxidarse la tetralina con catalizador de sal metálica (estearato de magnesio o de cobalto) y  $\text{O}_2$  con deshidrogenación posterior sobre catalizadores metálicos<sup>26</sup>. Otro método alternativo es la deshidrogenación de tetralona<sup>34,35</sup>. sobre catalizadores a  $200-450^{\circ}\text{C}$ .<sup>28</sup>, o bien, la deshidrogenación de 3,4-dihidro-1-(2H)-naftalenona utilizando un catalizador de níquel modificado y además estabilizado, la cual da un rendimiento de orden del 74%<sup>24</sup>. Como es de notar los métodos anteriormente descritos usan sintones diferentes al naftaleno o sustancias que pueden ser más caras o difíciles de conseguir por lo que consideramos que son de interés meramente académico, más no como posibles alternativas para desarrollar un método de interés comercial.

Así es que consideramos que el método a elegir es el de  $\text{SO}_3/\text{N}_2$  en dicloroetileno a baja temperatura por dar un producto de extracción relativamente fácil, destacando igualmente la accesibilidad y costo de las especies reactantes.

Cabe señalar que entre los últimos métodos para síntesis de naftoles se señala como útil la sulfonación en presencia de  $\text{Ac}_2\text{O}$  con cantidades equimolares de naftaleno para evitar la formación de

$H_2SO_4$  de desecho con posterior fusión alcalina, por lo que se puede usar este método si las condiciones económicas o de capacidad de proceso lo permiten<sup>105</sup>.

## ANALISIS

Debido a que, para la adecuada fabricación de los naftoles se requiere de un conveniente control del proceso y un alto grado de pureza de los productos intermedios así como de los terminados, es en consecuencia necesario el contar con un estricto control de calidad que permita la optimización del proceso en cuanto a rendimientos y calidad del producto. Para esto se requiere contar con técnicas adecuadas de análisis o de caracterización de las entidades químicas de nuestro interés.

De las diferentes citas obtenidas de la revisión bibliográfica, hemos seleccionado para una discusión de la parte de análisis aquellas que por sus características impliquen o bien métodos muy simples y rápidos o en su defecto, métodos que nos proporcionen datos muy específicos y por ende no dejen duda de la inequívoca caracterización del producto.

### a. Ácidos naftalensulfónicos.

La manera más inmediata de diferenciar en primera instancia a el ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico y el ácido  $\beta$ -naftalensulfónico sería mediante su correspondiente punto de fusión, 90 y 124°C. respectivamente, siendo también muy adecuado utilizar su forma cristalina ya que del primero se obtienen exclusivamente cristales amorfos, en cambio, el segundo se manifiesta en forma de hojuelas. Incluso es posible valorar el isómero  $\beta$  en presencia del  $\alpha$  con valoración espectrofotométrica del  $\text{SO}_3^-$  con  $\text{BaCl}_2$  <sup>45,50</sup>.

En segunda instancia se presentan algunos métodos

espectroscópicos que por su característica económica, no son recomendables para su utilización en la industria, pero sin embargo, desde un punto de vista académico es obligatoria su discusión: UVC(MeOH)<sup>107,111.</sup>; el ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico presenta cinco bandas de máxima absorción (317,312.5,282.5,274 y 223.5 nm)<sup>88</sup> a diferencia del isómero correspondiente el cual manifiesta cuatro de ellas (322,305.5,274 y 226.5 nm). Los espectros correspondientes al IR<sup>108-9,112.</sup> (KBr) definitivamente no presentan diferencia alguna<sup>41-43, 154.</sup> por lo que no se recomiendan para diferenciación de los isómeros<sup>39,40.</sup> La RMNP<sup>110,113.</sup> de las dos entidades situoisoméricas presentan una diferencia muy marcada<sup>44.</sup> ya que el isómero en  $\alpha$  presenta una señal doble para el protón de la posición 2 en 8.64 ppm mientras que el isómero en  $\beta$  presenta una señal simple para el protón de la posición en 1 en 8.78 ppm pudiendo estas señales ser desplazadas a campo más bajo cuando se trabaja con muestras más concentradas y que además sean corridas en D<sub>2</sub>O como disolvente. Finalmente dentro del rubro de los métodos espectroscópicos hay que recordar que, en espectrometría de masas es necesario que la muestra por analizar sea volátil, cosa que no sucede con el ácido  $\beta$ -naftalensulfónico por lo cual este se introduce normalmente bajo la forma de su respectiva sal de amonio<sup>91.</sup> ( $\alpha$ : m/z 209CM<sup>+</sup> +H,26);  $\beta$ : m/z 225CM<sup>+</sup> +NH<sub>3</sub>,14).

Para la identificación indirecta de los ácidos sulfónicos se encuentra una prueba a la gota<sup>53.</sup>, en la que se libera ión sulfito mediante un pretratamiento con formiato de sodio en medio alcalino, identificándose posteriormente el sulfito con una disolución de ferriferricianuro de potasio. Muy útil resulta la formación de derivados para la identificación de los ácidos naftalensulfónicos

como son las sales de anilina y o- y p-toluidinas de acuerdo al método de Fieser<sup>52</sup>, para luego caracterizarlas por sus respectivos puntos de fusión.

Por otro lado los métodos cromatográficos para la separación del ácido sulfónico se han valido de diversas técnicas como el uso de soluciones de electrolitos para su desarrollo en papel, notándose que en sistemas de EtOH/H<sub>2</sub>O el Rf disminuye al aumentar el número de grupos sulfónico, estos valores dependen lógicamente de la concentración del electrolito usado<sup>49</sup>. Además, específicamente para la determinación de los ácidos  $\alpha$  y  $\beta$  se logra una mejor resolución respecto de otros ácidos sulfónicos con una mezcla de BuOH-AcOH-H<sub>2</sub>O 4:1:5<sup>48</sup>. En algunos casos se ha utilizado cromatografía descendente con mezcla 1:3 de HCl conc. acuoso-agua y cromatografía ascendente bidimensional en mezcla 2:1 de PrOH-amoniaco acuoso y luego mezcla 1:3 de HCl conc. acuoso-agua usando amarillo de pinacriptol como revelador<sup>47,453</sup>.

Finalmente en el caso de los ácidos naftalenmonosulfónicos se han desarrollado métodos especiales de detección bastante interesantes, entre los que destacan la titulación empleando complejación de esfera externa de sus complejos acuosos de potasio con los sulfonatos titulando con KCl de 0.2 - 1M contra nitronazo<sup>46,452</sup>.

Otra prueba muy especial es la que permite la detección del isómero  $\alpha$  en presencia del  $\beta$  mediante un pretratamiento con Na-Hg que libera SO<sub>3</sub><sup>=</sup> del isómero en  $\alpha$ , el cual posteriormente puede determinarse yodométricamente<sup>51</sup>.

## b. Naftoles.

En lo que respecta al análisis de los naftoles, la diferenciación de los isómeros  $\alpha$  y  $\beta$  se puede efectuar mediante sus puntos de fusión que son 96 y 122°C. respectivamente<sup>55</sup>. En este caso también la forma cristalina los diferencia ya que el  $\alpha$ -naftol se da en forma de prismas mientras que el  $\beta$ -naftol es amorfo.

Los datos espectroscópicos de igual forma son muy útiles: en el UVC(MeOH)<sup>95,102</sup> el  $\alpha$ -naftol presenta tres bandas de máxima absorción (232.5, 205 y 331 nm) a diferencia del  $\beta$ -naftol que presenta cuatro bandas de máxima absorción. Los espectros correspondientes al IR<sup>96,103</sup> (KBr) presentan una ligera diferencia<sup>60-62,64-66</sup> pero, ésta quizás no pueda ser lo suficientemente definida para una diferenciación completa<sup>56-58</sup>. Aún así son posibles algunas determinaciones espectrofotométricas<sup>62,63</sup>. La RMNP<sup>99,104</sup> de los naftoles presenta señales para el protón correspondiente al OH en diferentes posiciones en el caso del isómero en  $\alpha$  esta aparece en 5.12 ppm y para el isómero en  $\beta$  el desplazamiento está en 8.35 ppm. En espectrometría de masas se observa que ambas moléculas al fragmentarse tienden a perder CO<sup>42</sup>, sin embargo para el  $\alpha$ -naftol la abundancia relativa de este fragmento es de 51<sup>88</sup> y para el  $\beta$ -naftol es de 18<sup>88</sup>.

Se sabe que una de las formas más prácticas y rápidas para identificar y detectar sustancias químicas es el análisis a la gota y en el caso de los naftoles existe una gran variedad de estas pruebas. Por principio de cuentas se tiene la prueba de Lieberman en la cual los fenoles reaccionan con NaNO<sub>2</sub> en medio de ácido

sulfúrico para dar soluciones coloridas que cambian de color con la dilución en agua o la alcalinización (verde-azul-rojo-violeta); se ha observado que su aplicación con fines espectrofotométricos<sup>63</sup> está muy limitado debido a su poca reproducibilidad. Por otra parte se han usado disoluciones de sulfato de cerio para formar precipitados insolubles en agua del  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol que son azul violeta y café respectivamente, pudiéndose efectuar una prueba en la que se detectan 20 y o menos de  $\alpha$ -naftol en 10 mg de  $\beta$ -naftol<sup>62</sup>. La precipitación selectiva de derivados de  $\alpha$ -naftol es útil para su determinación en mayores cantidades<sup>72</sup> ó su caracterización<sup>77,79</sup>.

Existe además otra prueba para diferenciar  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol usando acetato mercúrico con una disolución saturada de  $\beta$ -naftol produciéndose un precipitado blanco soluble en ácido acético, y con  $\alpha$ -naftol da un líquido viscoso amarillento<sup>74</sup>. También con nitroprusiato de sodio el  $\alpha$ -naftol en cantidades del orden de los 0.02-2 gr en 2 cc de alcohol forma una capa superior café verdosa tornándose verde obscura hacia la parte inferior, la mezcla es verde, diluida con agua es café y turbia y con amoniaco se torna verde amarillenta; con la misma cantidad de  $\beta$ -naftol se forma una capa superior café obscura quedando al mezclar el mismo color y diluida con agua o amoniaco da un color café<sup>73</sup>. Para la caracterización de fenoles suele usarse la reducción con borohidruro de potasio en presencia de Pd, Pt, y sales de Cu efectuándose la medición de la absorción del producto entre 550 y 700  $m\mu$ <sup>59</sup>. Se puede aprovechar las diferentes velocidades de reacción del  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol para determinarlos separadamente por espectrofotometría bajo condiciones controladas de acidez.

temperatura y tiempo de reacción, ya que el isómero en  $\alpha$  se acopla más rápido con el ácido 2-naftilamin-5,7-disulfónico que el 2-naftol<sup>57</sup>. Finalmente se considera una prueba a la gota en la que los naftoles reaccionan con  $\text{Co}^{3+}$  para formar quelatos coloreados solubles en líquidos orgánicos, identificándose  $\beta$  y de  $\alpha$ -naftol de esta forma<sup>58</sup>. Se conocen determinaciones potenciométricas en medio no acuoso<sup>59</sup>.

Otro medio rápido y eficiente para la identificación de fenoles es la formación de derivados como los de la 3,5-dinitrobenzazida<sup>76</sup>, p-clorobenzazida<sup>78</sup> y p-iodobenzazida<sup>80</sup>, con los cuales forman uretanos con puntos de fusión conocidos para cada isómero.

Finalmente se consideran los métodos cromatográficos<sup>69-71</sup> como un posible medio para la detección de naftoles, en los cuales se ha usado como medio de detección la mezcla 1:1 de fenitrazol (3-fenil-5-nitrosamino-1,2,4-tiadiazol) alcohólico al 0.4% y  $\text{HClO}_4$ , pudiéndose detectar hasta 1 $\gamma$  de los isómeros<sup>69</sup>. Se ha usado como solución de partición en papel el BuOH saturado con  $\text{NH}_4\text{OH}$  5N para separar  $\alpha$  y  $\beta$  naftol (0.95 y 0.97)<sup>67</sup>, y papeles impregnados con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en sistemas de agua/ $\text{NaNO}_3$  (1, 0.1 y 0.01 M), NaCl y alcohol-agua 1:1. La cromatografía de capa fina se ha usado para el análisis de los fenoles en agua después de previa extracción y con detección a la luz UV siendo posible una determinación cuantitativa de este modo<sup>72</sup>. Así, es posible también la detección por medio de la prueba de placa colorida<sup>54</sup>. También se puede aplicar la cromatografía de gases para la determinación de los naftoles isoméricos en columnas de monoestearato de propilénglicol y de adipato de dietilénglicol poliéster sobre perlas de vidrio.



## CONCLUSIONES

1.- Del análisis de una exhaustiva revisión bibliográfica se propone un pequeño folleto de consulta para iniciar el estudio de la factibilidad del desarrollo a nivel industrial tanto del ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico como del  $\alpha$ -naftol.

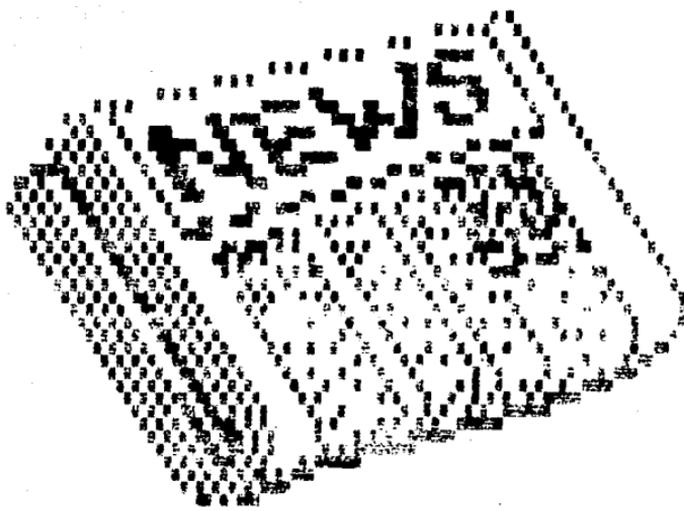
2.- Del vasto número de métodos de obtención y de análisis podemos observar que hay una amplia gama de opciones para la síntesis de las entidades químicas de nuestro interés y que, es posible el desarrollo y en consecuencia contar con métodos de análisis simples y muy adecuados que permiten un buen control de calidad de materia prima y producto terminado.

3.- Los datos obtenidos en toxicología y biodegradabilidad nos muestran que las sustancias en cuestión no presentan serios peligros en su manejo, debiendo sin embargo, tomarse las debidas precauciones para que no exista un contacto excesivo o frecuentemente innecesario. Las materias primas y los productos son completamente biodegradables por lo que no presentan riesgos de contaminación ambiental siempre y cuando se les someta a un tratamiento biológico previo a su descarga como desechos.

4.- Finalmente, del estudio de mercado realizado con información proporcionada por la Secretaria de Comercio y Fomento Industrial se observa que existe una gran demanda en el mercado nacional de uno de los productos ( $\alpha$ -naftol) el cual se adquiere totalmente de

importación. En cuanto al ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico, ni se produce ni importa por lo que 'aparentemente' no tiene demanda.

A  
P  
P  
E  
N  
D  
I  
X



## MÉTODOS DE OBTENCIÓN

i. -ACIDO  $\alpha$ -NAFTALENSULFÓNICO<sup>1</sup>. 126 g. de naftaleno en polvo se añaden rápidamente a 250 g. de  $H_2SO_4$  al 100% a una temperatura cercana a 0°C. Después de agitarse se siembra la disolución con una pequeña cantidad de ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico(A). Pasada 1 hr. se añade 1-2 lt de agua dejándose reposar toda la noche. Se filtra la solución concentrándose 20 min. a 35°C hasta que la densidad sea de 1.3. Se deja un día en hielo y el dihidrato de A separa. Se filtran los cristales y se disuelven en la décima parte de agua caliente, se agrega HCl conc. hasta que la solución tenga 20% de HCl y se deje en hielo por un día, separándose 50% de A aproximadamente. Se repite la precipitación varias veces para recuperar más producto. De las aguas madres se obtiene una pequeña cantidad de trihidrato coisómero en  $\beta$ .

ii. -ACIDO  $\alpha$ -NAFTALENSULFÓNICO.<sup>2</sup> Se sulfona naftaleno con  $H_2SO_4$  al 100% durante 4 hrs. a 80°C. obteniéndose el isómero en  $\beta$  del 15-18% de acuerdo al método anterior y al de Zin'kov et al.,(C.A.,31,2552). Precipita el isómero en presencia de 16-20% de  $H_2SO_4$  a 80-90°C. con 10% de exceso de solución de  $MgSO_4$  y se filtra. Las sales isoméricas se convierten en sales de sodio dando los naftoles correspondientes.

iii. -MONOSULFONACIÓN DEL NAFTALENO A BAJA TEMPERATURA.<sup>3</sup> Se sulfona una mol de naftaleno de 0-80°C. con 1.4 a 2.6 moles de  $H_2SO_4$  conc.. Los resultados muestran que se obtiene 84-85% del

isómero en  $\alpha$  y de 15-8% de isómero en  $\beta$  por sulfonación entre 0 y  $40^{\circ}\text{C}$ . (C. A. 53,10142d).

iv.-SULFONACION DE NAFTALENO EN PRESENCIA DE SULFATOS DE METALES ALCALINOS.<sup>4</sup> En la sulfonación del naftaleno(1) con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 93-100%, la adición de 0.5 a 2 moles de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /mol de 1 disminuye la velocidad de sulfonación y reduce la acción oxidativa del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se añade un 20% de exceso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 93% conteniendo 0.05 mol de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /mol de 1 añadida a 1 a una temperatura de  $140^{\circ}\text{C}$ . y manteniéndose la mezcla a  $160^{\circ}\text{C}$ . durante 4 hrs.. Si se aumenta la temperatura, el tiempo y las cantidades de sulfato de sodio, aumenta la formación de isómero  $\beta$ .

v.-SEPARACION DE ACIDOS NAFTALENMONOSULFONICOS PARA OBTENER  $\alpha$ -NAFTOL.<sup>5</sup> La solubilidad del isómero  $\beta$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. arriba del 84% es mayor que la del isómero  $\alpha$ . La agitación de los ácidos monosulfónicos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 90% seguida de filtración separa del 75 al 80% del isómero  $\beta$  en el filtrado.

vi.-ACIDO  $\alpha$ -NAFTALENSULFONICO Y  $\alpha$ -NAFTOL.<sup>8</sup> Una mezcla de 116.5 partes de ácido clorosulfónico en 120 de nitrobenceno se añade durante 30 minutos a una pasta de 128 de naftaleno en 120 de nitrobenceno a  $25^{\circ}\text{C}$ . El lote se sembró con cristales de ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico para asegurar una buena cristalización durante la reacción. La pasta resultante se agitó durante 20 min. para dar 88% de ácidos naftalensulfónicos de los cuales solo 1.57% son del isómero en  $\beta$ . Usando una relación nitrobenceno:naftaleno de 5:2 a  $10^{\circ}\text{C}$ . se producen 88% de los

ácidos de los que 1.08% son del isómero en  $\beta$ .

vii.-ACIDO NAFTALENSULFONICO.<sup>7</sup> Se pasan 85 g. de  $\text{SO}_3$  en 6 volúmenes de  $\text{N}_2$  por una solución de 128 g. de naftaleno en 800 g. de tetracloroetileno con agitación a  $15^\circ\text{C}$ .. El rendimiento del isómero en  $\alpha$  es cercano al 90%.

viii.-ACIDO  $\alpha$ -NAFTALENSULFONICO PARA  $\alpha$ -NAFTOL.<sup>8</sup> La torta obtenida en la filtración del ácido naftalensulfónico se lava con mezclas orgánicas conteniendo alcoholes para dar isómero  $\alpha$  conteniendo menos del 1% de  $\beta$  y menos de 20% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

ix.-MODELO MATEMATICO PARA LA SINTESIS DEL ACIDO NAFTALENSULFONICO EN DICLOROETANO.<sup>9</sup> Se usan ecuaciones diferenciales para la determinación del sistema óptimo para el proceso en un reactor. Se obtienen rendimientos mayores al 90% del isómero  $\alpha$ .

x.- $\alpha$ -NAFTOL<sup>10</sup> Se sulfona naftaleno en  $\text{Ac}_2\text{O}$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 100% a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . y el producto (isómero  $\alpha$ ) se funde con KOH en  $180$ - $285^\circ\text{C}$ . para dar el  $\alpha$ -naftolato de K.. Este en alcohol se acidifica con  $\text{HCl}(\text{g})$  manteniendo la temperatura entre  $20$  y  $30^\circ\text{C}$ . para dar  $\alpha$ -naftol(98%).

xi.- $\alpha$ -NAFTOL<sup>11</sup>. Se añade  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al naftaleno en  $\text{Ac}_2\text{O}$  a una temperatura cercana a  $60^\circ\text{C}$ .. El ácido acético formado se elimina con vacío. El producto se calienta con KOH a  $285^\circ\text{C}$ . y se agrega  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para obtener  $\alpha$ -naftol.

xii. - $\alpha$ -NAFTOL VIA SULFONACION DEL NAFTALENO<sup>12</sup>. Se sulfona naftaleno con ácido clorosulfónico en  $\text{CCl}_4$ , el producto se neutraliza con KOH y NaOH y se funde 8 hrs. a  $250^\circ\text{C}$ . con una cantidad adicional de NaOH. Se destila el  $\alpha$ -naftol de la mezcla cruda.

xiii. - $\alpha$ -NAFTOL<sup>13</sup>. Se sulfona el naftaleno con una cantidad equimolar de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $37-75^\circ\text{C}$ . en la presencia de 0.5-1.5 moles de  $\text{Ac}_2\text{O}$  por mol de naftaleno, se continúa fundiendo el ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico resultante con álcali metálico a  $180-280^\circ\text{C}$ . y neutralizando para dar el naftol. El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se añade a la mezcla de naftaleno- $\text{Ac}_2\text{O}$ .

xiv. -ACIDO  $\alpha$ -NAFTALENSULFONICO<sup>14</sup>. El naftaleno se trata con ácido clorosulfónico en  $\text{CCl}_4$  y  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  entre  $-3$  y  $-1^\circ\text{C}$ . Antes de introducir el ácido clorosulfónico ( $5-10^\circ\text{C}$ .) en  $\text{N}_2$ , se adiciona  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al naftaleno en los disolventes y al adicionar la mezcla se mantiene entre  $-3$  y  $1^\circ\text{C}$ . durante 1 hr. para dar ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico.

xv. -MODELO MATEMATICO DE LA SULFONACION DEL NAFTALENO CON ANHIDRIDO SULFURICO<sup>15</sup>. Se encontró en un modelo matemático los siguientes parámetros óptimos:  $t=263^\circ\text{K}$ ; naftaleno= $0.036 \text{ kmol/m}^3$ ; relación molar de reactivos= $1:1$ ; tiempo de flujo de  $\text{SO}_3$  en dicloroetileno= $5 \text{ min.}$ ; vel. de flujo= $5.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{min.}$ ; tiempo de reacción= $15 \text{ min.}$  (92% de rendimiento en el producto).

xvi.-EFECTO DEL GRUPO TRIFENILFOSFONIO EN LA SUSTITUCION ELECTROFILICA DEL NAFTALENO<sup>16</sup>. La sulfonacion del bromuro de naftalenfosfonio da el derivado sustituido en 5. La hidrólisis alcalina de dicho derivado da trifenilfosfonio y el derivado del naftaleno en  $\alpha$ .

xvii.-ACIDO  $\alpha$ -NAFTALENSULFONICO<sup>17</sup>. Se sulfona naftaleno en ácido sulfúrico en presencia de  $Ac_2O$  en cantidades equimolares a 35-50°C. La pureza aumenta sulfonando en nitrometano en relacion molar de naftaleno/ $MeNO_2$  de 1:(2-5).

xviii.-CINETICA DE SULFONACION DEL NAFTALENO<sup>18</sup>. Un modelo matemático de la sulfonación del naftaleno abarca grupos de 6 ecuaciones algebraicas y diferenciales para cada reactivo y la concentración calculada del reactivo, se compararon las distribuciones en tiempo con las encontradas experimentalmente. El modelo se resolvió por un método no lineal de mínimos cuadrados para obtener los parámetros cinéticos de 6 reacciones básicas (sulfonacion de naftaleno y ácidos  $\alpha$  y  $\beta$  naftalensulfónicos e hidrólisis del ácido disulfónico y ácidos  $\alpha$  y  $\beta$  naftalensulfónicos).

xix.-COMPUESTOS FENOLICOS<sup>19</sup>. El cloronaftaleno se hace reaccionar con compuestos de plomo que forman compuestos insolubles con los fenoles en un medio que contiene hidróxidos de metales alcalinos. Se pueden usar catalizadores como compuestos de cobre, yoduros de álcali o metales alcalinotérreos, así como sales del ácido yódico, V, Ti, Mo, tierras raras o sus sales. Las reacciones pueden

efectuarse en un tiempo comparativamente corto.

xx. -HIDROLISIS DEL ACIDO 1,5-NAFTILAMINOSULFONICO<sup>20</sup>. Se obtiene 89% de  $\alpha$ -naftol poniendo en la autoclave ácido 1,5- naftilamino sulfónico con 50% de exceso de  $H_2SO_4$  al 5% durante 10 hrs. a 200°C.

xxi. - $\alpha$ -NAFTOL<sup>21</sup>. Se sulfona naftaleno con  $H_2SO_4$  de tal modo que se forma el ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico con menos del 2% del isómero en  $\beta$ . El compuesto se separa y es fundido con álcali cáustico.

xxii. -HIDROXILACION DE HIDROCARBUROS AROMATICOS<sup>22</sup>. Se oxidan hidrocarburos aromáticos con  $H_2O_2$  en un disolvente orgánico inerte en presencia de un óxido metálico catalíticamente activo. Los productos son glicoles que se deshidratan a fenoles. Los catalizadores usados son óxidos de Os, Ru, V, Cr y Mo. El naftaleno da una mezcla de  $\alpha$ -naftol, orto y para naftoquinonas y ácido ftálico.

xxiii. -NAFTOLES POR HIDROLISIS DE NAFTALENSULFONATOS A ALTA TEMPERATURA<sup>23</sup>. Ocurre desulfonación cuando entra vapor en una mezcla de  $Ca(OH)_2$  y  $\alpha$  y  $\beta$  naftalensulfonato de sodio a 350-450°C.. Los productos principales son  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol, formandose una considerable cantidad de naftaleno.

xxiv. -CATALISIS DE DESHIDROGENACION<sup>24</sup>. Se deshidrogenan cicloalcanos y cicloalquenos oxigenados a fenoles pasandolos por un catalizador de deshidrogenación modificado de níquel estabilizado a 350-75°C. obteniéndose el  $\alpha$ -naftol de 3,4-dihidro-1-(2H) -naftalenona con un rendimiento del 74%.

xxv.-DESHALOGENACION DE HALOFENOLES<sup>25</sup>. Los halofenoles son deshalogenados por tratamiento con agua, amoníaco o aminas primarias a elevadas temperaturas y presiones.

xxvi.-MAYOR PRODUCCION DE NAFTOL A LA LUZ DE NUEVOS LOGROS DE LA TECNOLOGIA<sup>26</sup>. La oxidación de la tetralina a  $\alpha$ -tetralol o  $\alpha$ -tetralona con  $O_2$  en presencia de un catalizador de sales metálicas como estearato de Mg y Co y luego la deshidrogenación a  $\alpha$ -naftol se efectúa con catalizadores metálicos como Ni, Cu, Co o catalizadores de óxidos metálicos como CaO, MgO y ZnO.

xxvii.-OXIDACION DE COMPUESTOS ORGANICOS DE BORO CON N-OXIDOS DE AMINAS<sup>27</sup>. Los enlaces C-B de compuestos organoborados triarilil, triaril, triaril y heterocíclicos B son oxidados con N-óxidos de aminas secundarias o terciarias o sus correspondientes hidratos hasta temperaturas de  $120^\circ C$ ., preferiblemente a temperaturas entre la ambiental y  $80^\circ C$ . para dar cuantitativamente los ésteres correspondientes de ortoborato. EL tris(1-naftoxil)borano con punto de fusión de  $108^\circ C$ . por solvólisis alcohólica da  $\alpha$ -naftol.

xxviii.- $\alpha$ -NAFTOL<sup>28</sup>. La tetralona es hidrogenada sobre catalizadores de  $Pt-Na^+-Mn$  y de  $Pt-Na^+-Cr$  a  $200-450^\circ C$ . para dar  $\alpha$ -naftol.

xxix.-COMPUESTOS HIDROXINAROMATICOS<sup>29</sup>. Se prepara una mezcla de 230 partes de  $\alpha$ -naftalensulfonato de sodio, 165 de KOH y 147 CaO agitando 5 min. con calentamiento rápido a  $290^\circ C$ . y enfriándose

para dar 87.6% de  $\alpha$ -naftol.

xxx.-COMPUESTOS HIDROXIAROMATICOS Y SUS SALES<sup>30</sup>. En la preparación de naftol por reacción de naftalensulfonato de sodio con LiOH, NaOH o KOH, la reacción puede efectuarse en la presencia de aditivos como ácidos sulfónicos aromáticos y compuestos hidroxiaromáticos.

xxxi.-PURIFICACION DE  $\alpha$ -NAFTOL<sup>31</sup>. Se trataron suspensiones impuras de  $\alpha$ -naftol con amoníaco para disolver al  $\alpha$ -naftol, las impurezas sólidas se filtran, se ajusta el pH del filtrado con HCl al 32% hasta pH=6.5 y el  $\alpha$ -naftol precipita.

xxxii.-PREPARACION SELECTIVA DE  $\alpha$  Y  $\beta$ -NAFTOL<sup>32</sup>. Se trató naftaleno con  $H_2O_2$  en HF anhidro para dar  $\alpha$ -naftol con una pureza isomérica del 98.4%.

xxxiii.- $\alpha$ -NAFTOL<sup>33</sup>. Los ácidos naftalensulfónicos crudos se neutralizan en solución acuosa con una mezcla de NaOH y KOH, luego se funde con NaOH y KOH a 200-300°C. El fundido se seca y se destila en vacío para dar  $\alpha$ -naftol (2-5% de  $\beta$ -naftol).

xxxiv.- $\alpha$ -NAFTOL<sup>34,35</sup>. Se deshidrogena la  $\alpha$ -tetralona a temperatura elevada en presencia de un catalizador de níquel. La vida del catalizador se aumenta tratando con solución de sulfato de metal alcalino como  $Na_2SO_4$ . Cuando se usa catalizador de Ni-Cr el proceso se efectúa en presencia de vapor de agua. El rendimiento de  $\alpha$ -naftol y la vida del catalizador se incrementa lavando la

tetralona o la mezcla de reacción después de la oxidación de la tetralina.

xxxv. -PURIFICACION DE  $\alpha$ -NAFTOL<sup>36</sup>. La mezcla isomérica se trata con  $\text{Ca(OH)}_2$ . El  $\beta$ -naftolato de Ca se separa por filtración y el filtrado conteniendo  $\alpha$ -naftolato de Ca se ajusta a pH de 7 para dar  $\alpha$ -naftol purificado.

xxxvi. -HIDROXINAFTALENO Y DERIVADOS<sup>37</sup>. Los hidroxinaftalenos y derivados se preparan por oxidación de los naftaldehidos con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y/o perácidos orgánicos en presencia de ácido alcanoico o sus mezclas con éster de ácido alcanoico o hidrocarburo aromático. Una mezcla de  $\text{HCO}_2\text{H}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 90% se añade gota a gota a  $\alpha$ -naftaldehido con  $\text{HCO}_2\text{H}$  a  $50^\circ\text{C}$ . seguido de hidrólisis para dar  $\alpha$ -naftol con 89% de selectividad y 80% de conversión.

## ANALISIS

xxxvii.-PROPIEDADES OPTICAS DE LOS ACIDOS  $\alpha$  Y  $\beta$ -NAFTELENSULFONICOS EN EL UV<sup>38</sup>. Las sales de Ca muestran 5 bandas a 321,307,275,252 y 230 nm. La absorción es ligeramente mayor en el derivado  $\alpha$ . En ambos es mayor a pH=2.75 que a pH=9.1. La quimioluminiscencia es mayor en el derivado  $\beta$ .

xxxviii.-ESPECTROSCOPIA INFRARROJA<sup>39</sup>. El espectro infrarrojo presenta una banda de absorción entre 570 y 900  $\text{cm}^{-1}$ . Se da una carta de correlación de las frecuencias de deformación características de los enlaces C-H en las posiciones de los sustituyentes en el núcleo.

xxxix.-INTENSIDADES DE BANDA IR DE GRUPOS CARACTERISTICOS<sup>40</sup>. Se obtuvieron datos de intensidad molar (coeficientes de extinción pico, áreas de banda) para varias bandas en el IR características de grupos funcionales. Las sustancias se analizaron como sólidos en tabletas de KBr. Se consideraron las bandas de vibración de S-O para los ácidos sulfónicos. Se examinaron unos 20 compuestos.

xl.-NAFTELENOS MONOGUSTITUIDOS<sup>41</sup>. Se tabulan las longitudes de onda, absortividades, amplitudes de media banda y fuerzas oscilatorias de 23 derivados de naftaleno monosustituído en las posiciones  $\alpha$  y  $\beta$  en varios solventes.

xli.-DETERMINACION DEL ACIDO  $\alpha$ -NAFTELENSULFONICO EN PRESENCIA DEL ISOMERO  $\beta$ <sup>42</sup>. Se concentran o extraen con alcohol pequeñas

cantidades de ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico y se determinan por espectrometría IR.

xlii.-ESTRUCTURA ELECTRONICA Y ESPECTRO DEL ACIDO  $\alpha$ -NAFTALENSULFONICO<sup>43</sup>. Se calculan los niveles electrónicos  $n$  de energía para ácidos naftalensulfónicos usando métodos de interacción configuración antisimétricos OM y el de Hückel.

xliii.-DETERMINACION DEL ACIDO  $\alpha$ -NAFTALENSULFONICO POR ESPECTROSCOPIA RMN<sup>44</sup>. El doblete del protón en la posición  $\beta$  del ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico(I) y el singulete del protón en la posición  $\alpha$  del isómero (KII) disueltos en  $D_2O$  tienen diferentes desplazamientos químicos con respecto a cada uno de los otros protones. Las señales doblete de I aparecen en 8.64 y 8.78 ppm. Con mayores concentraciones de I y de II en  $D_2O$  las señales se desplazan a un campo menor. Se aplica el método para la determinación de I o de II en productos de sulfonación del naftaleno. El error absoluto es menor al 2%.

xliv.-VALORACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL ACIDO  $\beta$ -NAFTALENSULFONICO<sup>45</sup>. Se determina ácido  $\beta$ -naftalensulfónico en presencia del isómero en  $\alpha$  estimando el  $SO_4^{=}$  por valoración espectrofotométrica con  $BaCl_2$ .

xlv.-VALORACION ESPECTROFOTOMETRICA SELECTIVA<sup>45</sup>. Se determinaron naftalensulfonatos con KCl 0.2-1 M. vs. Nitchromazo. El punto final se determinó midiendo la absorbancia a 628 nm. Las soluciones muestra se amortiguaron con acetato(pH=5) y se diluyeron con

acetona. Los sulfatos no interfirieron. La reacción analítica involucra complejación de esfera externa de los complejos acua-K con los sulfonatos. Se determinó la transferencia de energía de los complejos de esfera interna y externa de K del agua en acetona al 75% así como las constantes de estabilidad en acetona del 10-90% del volumen

xlvi. -SEPARACION E IDENTIFICACION CROMATOGRAFICA DE ACIDOS NAFTALENSULFONICOS<sup>47</sup>. Se separan los isómeros de los ácidos naftalenmonosulfónicos en papel S. S. No.2043 por cromatografía descendente en HCl/H<sub>2</sub>O 1:3, con cromatografía ascendente bidimensional en propanol/H<sub>2</sub>O 2:1, amoníaco y luego HCl/H<sub>2</sub>O 1:3 con pinakriptol amarillo como agente de detección. se dan los Rf's

xlvii. -METODO CROMATOPOLAROGRAFICO PARA LA DETERMINACION DE ACIDOS NAFTALENSULFONICOS<sup>48</sup>. La proporcionalidad entre la altura de la onda polarográfica y la concentración de los ácidos sulfónicos individuales hace posible la determinación individual. En mezclas de isómeros el principio de aditividad en la altura de la onda no opera y las mezclas deben ser separadas antes de su determinación. Esto se hizo con cromatografía de papel. se utilizó una mezcla de butanol/ác.acético/agua 4:1:5 para separar los ácidos sulfónicos y la dinaftilsulfona de los demás. Las determinaciones polarográficas se efectuaron en yoduro de tetraetilamina 0.05 M. Los ácidos sulfónicos mono y disustituídos fueron reducidos en el rango de -1.97 y -2.26 volts.

xlviii. -SEPARACION CROMATOGRAFICA DE ACIDOS NAFTALENSULFONICOS CON

SOLUCIONES DE ELECTROLITOS<sup>49</sup>. Se aplicaron soluciones al 3% de ácidos sulfónicos en piridina al 50% en papel y se cromatografiaron con 11 soluciones diferentes de electrolitos. En sistemas de etanol acuoso disminuye el Rf al aumentar los grupos sulfónicos. Las secuencias de las manchas no están influenciadas ni por el catión ni por el anión ni por la reacción del electrolito usado para el desarrollo. Los Rf's solo dependen del electrolito usado.

xlix.-DETERMINACION DE LAS PROPORCIONES DE LOS ACIDOS  $\alpha$  Y  $\beta$ -NAFTALENSULFONICOS<sup>50</sup>. Bajo condiciones definidas se desulfona el isómero  $\alpha$  y precipita cuantitativamente como polibromonaftaleno dejando en solución el ácido polibromonaftalensulfónico. La cantidad del isómero  $\alpha$  se puede determinar estimando el  $H_2SO_4$  de la desulfonación y valorando bromonaftaleno por oxidación con cromato.

i.-DETERMINACION DEL ACIDO  $\alpha$ -NAFTALENSULFONICO EN PRESENCIA DEL ISOMERO  $\beta$ <sup>51</sup>. Cuando se trata con  $KBrO_3/KBr$  el isómero  $\alpha$  produce bromonaftaleno, cuyo tratamiento con  $Na-Hg$  da  $SO_3^=$  que puede determinarse yodométricamente.

ii.-SALES DE ARILAMINA COMO DERIVADOS PARA IDENTIFICAR ACIDOS SULFONICOS ARCHATICOS<sup>52</sup>. Las sales de anilina, orto y para-metilanilina se usan para la identificación del ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico. Se usa el método de Fieser(C.A.23,4468) tratando el sulfonato alcalino con un ligero exceso de amina y HCl en agua. La solución se trata con carbón activado, se filtra y enfría para recrystalizar las sales y determinar el punto de

fusión. La sal del ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico tiene p.f. = 183°C.

lii.-ANALISIS ORGANICO POR PRUEBA COLORIDA<sup>53</sup>. Los ácidos sulfónicos pueden detectarse indirectamente calentandolos en solución alcalina de formiato de sodio y valorando el sulfito liberado con ferri-ferricianuro.

liii.-DETECCION Y DIFERENCIACION DE COMPUESTOS ORGANICOS ISOMERICOS POR MEDIO DE PRUEBAS DE PLACA COLORIDA<sup>54</sup>. Se dan una serie de pruebas conocidas para detectar o diferenciar los isómeros  $\alpha$  y  $\beta$  del naftol y de los ácidos naftalensulfónicos.

liv.-DETERMINACION DE ACIDOS NAFTALENSULFONICOS POR FUSION ALCALINA E IDENTIFICACION DE LOS PRODUCTOS<sup>55</sup>. Se obtuvieron los puntos de fusión de los naftoles obtenidos de la fusión alcalina de los ácidos  $\alpha$  y  $\beta$ -naftalensulfónicos.

lv.-ESPECTRO DE ABSORCION IR DE MONODERIVADOS DEL NAFTALENO<sup>56</sup>. Se midió la absorción de naftoles en el IR entre 2.7 y 10  $\mu$ .

lvi.-DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE  $\alpha$ -NAFTOL EN  $\beta$ -NAFTOL<sup>57</sup>. La separación se basa en la precipitación preferencial de  $\beta$ -naftol en acidificación de su solución alcalina. Se mide la absorbancia del  $\alpha$ -naftol que forma compuesto diazo(rojo) a 485  $\mu$ .

lvii.-ESPECTROFOTOMETRIA IR<sup>58</sup>. Se determino el espectro cercano al IR para  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol en pastillas de KBr.

lviii.-REDUCCION DE FENOLES CON BOROHIDRURO EN PRESENCIA DE CIERTOS METALES<sup>59</sup>. La reducción de naftoles se efectúa preparando una solución de 0.15g. de p-nitrosodimetilanilina en 2 ml. de etanol y llevando a 100 ml con agua; 0.2g. de borohidruro de potasio y 2 ml. de  $\text{CuSO}_4$  al 5%, se filtra y el filtrado se acidifica a pH=1-2 con 6 ml. de ácido fórmico al 10%. Se añaden 0.5 de éste a 5 ml. de naftol acuoso, luego 3 ml. de solución amortiguadora pH=9.8 y luego 0.5 ml. de ferricianuro de potasio al 1%. Pasando 5 min se extrae la mezcla con 5 ml. de cloroformo separando la capa orgánica coloreada y midiendo la absorbancia a 550 y 700 nm.

lix.-ESPECTRO ELECTRONICO DE ABSORCION DE NAFTOLES<sup>60</sup>. Se determinó el espectro de absorción de naftoles  $\alpha$  y  $\beta$  de 30,000 a 50,000  $\text{cm}^{-1}$  (C. A. 50.7867f).

lx.-ESPECTRO ELECTRONICO Y ESTRUCTURA DE NAFTOLES<sup>61</sup>. Se aplica una teoría semiempírica basada en el método antiasimétrico OM de configuración interacción a las estructuras electrónicas de  $\alpha$  y  $\beta$  naftol.

lxi.-DETERMINACION COLOROMETRICA DE NAFTOLES<sup>62</sup>. La Piramidona con naftol produce un compuesto colorido. La sensibilidad del método es máxima a pH de 9.3. Se discuten en detalle los procedimientos para los isómeros  $\alpha$  y  $\beta$ .

lxii.-DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA (IR) DE  $\alpha$ -NAFTOL EN MEZCLAS DE TOLUENO<sup>63</sup>. Se obtuvieron gráficas lineales cuando se midió la absorbancia en función de la concentración a 3545  $\text{cm}^{-1}$  en tolueno al

5%.

lxxdii.-EFECTO DEL MEDIO EN LA FRECUENCIA DE LA RADIACION IR<sup>64</sup>. Se hizo un estudio espectroscópico sobre los enlaces OH del  $\alpha$ -naftol. La frecuencia de los grupos en el estado gaseoso(vg) se midió en celdas de gas calentadas de diseño especial, (vg)OH=3658  $\text{cm}^{-1}$ . Los cambios de frecuencia por el solvente pueden calcularse en forma precisa. Se investigó la atribución al cambio de frecuencia tanto por las interacciones soluto-solvente como por las propiedades dieléctricas del disolvente.

lxiv.-ESPECTRO IR DEL  $\alpha$ -NAFTOL<sup>65</sup>. Se estudió el espectro tanto al estado sólido como en solución en la región de 200-4,000  $\text{cm}^{-1}$  con diferentes espectrofotómetros.

lxv.-ESPECTRO IR PARA NAFTOLES<sup>66</sup>. Se reexaminó el espectro a 200-4,000  $\text{cm}^{-1}$  y se asignaron 42 frecuencias vibracionales fundamentales a cada compuesto.

lxvi.-CROMATOGRAFIA DE PAPEL DE NAFTOLES<sup>67</sup>. Se usa como solvente para la partición butanol saturado con  $\text{NH}_4\text{OH}$  5 N.,  $R_f=0.95, 0.97$  para  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol respectivamente.

lxvii.-CROMATOGRAFIA EN PAPEL DE NAFTOLES<sup>68</sup>. Varios fenoles pueden detectarse hasta 1 y con mezclas 1:1 de fenitrazol al 0.4% en alcohol y ácido perclórico.

lxviii.-CROMATOGRAFIA EN PAPEL PARA FENOLES<sup>69</sup>. Se tabulan  $R_f$ 's

para 8 fenoles con 20 sistemas de solventes.

lxi. -CROMATOGRAFIA DE GASES PARA FENOLES ISOMERICOS<sup>70</sup>. Se determinaron  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol en columnas de dietilenglicol adipato poliéster sobre cuentas de vidrio y monoestearato de polietilenglicol sobre cuentas de vidrio. Se tabulan condiciones de operación.

lxx. -SEPARACION CROMATOGRÁFICA DE FENOLES SOBRE PAPELES IMPREGNADOS CON HIDROXIDO FERRICO<sup>71</sup>. Se dan los Rf's de 31 fenoles en sistemas de agua, nitrato de sodio 1. 0.1 0.01 M., NaCl, alcohol y alcohol/agua 1:1.

lxxi. -CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA PARA FENOLES<sup>72</sup>. Después de una extracción los fenoles se separan con varios solventes móviles y diferentes sorbentes y se detectan con reactivos selectos o luz UV. Es posible una determinación semicuantitativa en el rango de ppb comparando las manchas con referencias de cantidades conocidas.

lxxii. -DETECCION DE NAFTOLES<sup>73</sup>. El  $\alpha$ -naftol con nitroprusiato de sodio en alcohol da una capa café verdosa. El  $\beta$ -naftol da en la misma condición una capa café oscura.

lxxiii. -DIFERENCIACION DE NAFTOLES<sup>74</sup>. Una solución al 2% de diacetato mercurico produce con  $\beta$ -naftol saturado un precipitado blanco y con  $\alpha$ -naftol un líquido amarillo viscoso.

lxxiv. -DETERMINACION DE FENOLES<sup>75</sup>. El  $\alpha$ -naftol se trata con yodo

disuelto en KI formando un precipitado que se filtra y pesa. Hay una relación entre el peso del precipitado y el naftol original.

lxxv.-IDENTIFICACION DE FENOLES<sup>76</sup>. La 3,5-dinitrobenzazida en tolueno hirviendo reacciona con los siguientes fenoles para dar 3,5-dinitrofeniluretanos con los puntos de fusión indicados:  $\alpha$ -naftol=228.9°C.;  $\beta$ -naftol=238-9°C.

lxxvi.-PRECIPITACION POR ADICION DE SAL<sup>77</sup>. Para la identificación de naftoles se recurre a sus precipitados característicos con sales de amonio o de álcali.

lxxvii.-IDENTIFICACION DE FENOLES<sup>78</sup>. La p-clorobenzazida en tolueno hirviendo reacciona con  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol para dar compuestos con los siguientes puntos de fusión (p-clorofeniluretanos) :162.5 y 192°C.

lxxviii.-NOTAS MICROQUIMICAS<sup>79</sup>. El  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol dan precipitados característicos con p-diazonitranilina.

lxxix.-IDENTIFICACION DE FENOLES<sup>80</sup>. La yodobenzazida se prepara de la hidrazina por diazoación. La benzazida en ligroína hirviendo descompone en  $N_2$  y  $p-IC_6H_4NCO$  que en presencia de fenoles forma p-yodofeniluretanos. Generalmente solo son necesarios 20-40 mg. de reactivo por la baja solubilidad del compuesto formado. Se dan los puntos de fusión de los  $\alpha$  y  $\beta$ -naftoles: 176-7 y 216-7°C.

lxxx.-DETERMINACION DE COMPUESTOS ORGANICOS EN SOLVENTES NO

ACUOSOS<sup>81</sup>. Los naftoles se determinaron potenciométricamente con bromo como agente brominante en ácido acético glacial con anhídrido acético.

1xxx1. -DIFERENCIACION DE ISOMEROS DEL NAFTOL<sup>82</sup>. Para detectar 20  $\gamma$  o menos de  $\alpha$ -naftol en 10 mg. de  $\beta$ -naftol mezcle una gota de la mezcla con una gota de  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  y extraiga con unas gotas de etanol. El  $\alpha$ -naftol da un color violeta, en cambio con solo 10 o 5  $\gamma$  del mismo dan café y amarillo respectivamente.

1xxx11. -INVESTIGACION CRITICA DE LA PRUEBA DE LIEBERMAN<sup>83</sup>. La aplicacion de la reacción para la determinación espectrofotométrica de fenoles es impracticable debido a la poca reproducibilidad, el bajo rendimiento del producto de reacción y la inconveniencia de trabajar con ácido sulfúrico concentrado en el medio.

## USOS Y APLICACIONES

lxxxiii.-OXIDACION RAPIDA DE AGENTES SECANTES Y "ANTIOXIGENOS"<sup>114</sup>. Se investigó la acción retardante e inhibitoria de varias sustancias antioxi geno sobre la combustión espontánea de algodón empapado con mezclas de aceite secante, licor de turpentina y enjuagador. El  $\beta$ -naftol retarda la combustión, el  $\alpha$ -naftol la inhibe completamente.

lxxxiv.-EXISTENCIA DE TINTAS INDIGOIDES CON ANILLO DE SEIS HIDROGENADO<sup>115</sup>. Herzog y Kreidl obtuvieron tintas indigoides de  $\alpha$ -tetralona con anillo  $\alpha$ -isatin y anillo  $\alpha$ -tionaftoquinona que consideraron ser 2-dihidronaftaleno-2'-indol-indigo y 2-tionaftalen-2'-indigo respectivamente, formados por simple condensacion. Los autores creen que las tintas obtenidas por H. y K. no se derivan de la  $\alpha$ -tetralona sino del  $\alpha$ -naftol.

lxxxv.-ANTIOXIDANTES DE GRASAS Y ACEITES<sup>116</sup>. Se compararon los polvos antioxi génicos de  $\alpha$  y  $\beta$ -naftoles sobre aceite de linaza en su actividad a temperatura ambiente, 100 y 150°C. en la ausencia de rayos UV. Los resultados según se muestran en las tablas indican que el poder antioxi dante del  $\alpha$ -naftol es mayor que el del  $\beta$ -naftol y a mayor temperatura aumenta la actividad del primero. A temperatura ambiente ambos tienen actividad fuerte, pero a mayor temperatura es difícil hacer que conserven su actividad por largo tiempo debido a su volatilidad.

lxxxvi.-ACTIVIDAD FUNGICIDA DE NAFTOLES<sup>117</sup>. El  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol

fueron fungicidas a 0.15 y 0.2% respectivamente y en la mayoría de los experimentos no causaron daño a las hojas de árboles en concentraciones menores al 0.5%.

lxxvii. -FENOLFTALEINA<sup>118</sup>. Se calienta fenol y anhídrido ftálico en presencia de ácido  $\alpha$  y  $\beta$ -naftalensulfónico como catalizador.

lxxxviii. - $\alpha$ -NAFTOL COMO MATERIAL INICIAL PARA LA PREPARACION DE LA VITAMINA K<sub>5</sub><sup>119</sup>. Se calienta una mezcla de 30 g. de  $\alpha$ -naftol y 48 g. de  $\alpha$ -insatín-1-anilida en 100 cc. de  $Ac_2O$  a 100°C. por 6 hrs. El material colorante cristalizado se filtró de un recrystalizador a partir de xileno hirviendo. Los cristales (30 g.) fueron descompuestos a reflujo por 6 hrs. con 400 cc. de NaOH al 10% y el producto de reacción se acidificó con  $H_2SO_4$  al 10%. La destilación a vapor y recrystalización del destilado a partir de alcohol al 95% hirviendo da 7 g. de 2-formil-1-naftol, p.f.=82.4°C., convertido por nitrosación con  $AmNO_2$  a casi 5 g. de cristales rojo obscuro de la sal de potasio de 4-nitroso-2-metil-1-naftol. La reducción de la sal por  $SnCl_2$  en HCl da agujas incoloras de 4-amino-2-metil-1-naftol.HCl, p.f.=280-2°C..

lxxxix. -EFECTO DE LAS ADICIONES CATALITICAS SOBRE LA DESCOMPOSICION Y FORMACION DE PEROXIDOS ORGANICOS<sup>120</sup>. En dos figuras y cuatro tablas se muestran los datos experimentales sobre la descomposición de  $tBuOOH$ , peróxido de acetona y  $EtOOH$  a 80-100°C. catalizadas por la adición de  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol y otras sustancias. Los efectos de estos catalizadores en la oxidación del ciclohexeno y peróxido de decalina a 50°C. y de la formación de peróxido de decalina a 100°C.

se muestran en cuatro figuras posteriores. Los efectos encontrados dependen de la naturaleza química de los peróxidos. No se han encontrado correlación o paralelismo entre las velocidades de descomposición de los peróxidos y la oxidación de los hidrocarburos. La especificidad catalítica de la oxidación a baja temperatura se ejerce en la primera etapa de autooxidación y no sobre la descomposición térmica del peróxido. La estabilidad de los peróxidos aumenta con la longitud de la cadena de los hidrocarburos.

xc.-TINTAS AZO CONTENIENDO METAL<sup>121</sup>. Las tintas azo metalizables más la cantidad apropiada de sal metálica se pone a reflujó a 80-150°C. en la sal alcalina hidratada, fundida, de un ácido monocarboxílico alifático (fórmico, acético, cloroacético, etc.). Cuando la reacción se acompleta se añade suficiente agua para disolver la sal del ácido carboxílico y el complejo metal-tinta es filtrado. El uso del medio de reacción salina fundida permite el uso de temperaturas mayores a las obtenidas sin el calentamiento a presión y también reduce el volumen total de reactivos. En los ejemplos que siguen los compuestos se acoplaron en la mayoría de los casos en presencia de NaOAc; las tintas se cromaron y probaron sobre madera. El ácido 1-amino- $\beta$ -naftol-4-sulfónico(1) y  $\beta$ -naftol (azul marino); 1 y  $\alpha$ -naftol (azul marino); complejo de cobre de 1 y  $\alpha$ -naftol(violeta); ácido 6-nitro-2-hidroxi-4-naftalensulfónico y  $\alpha$ -naftol(negro).

xcI.-EVALUACION DE LOS ACIDOS RESIDUALES PROVENIENTES DEL TRATAMIENTO DE BENCENO Y ACEITES LIGEROS<sup>122</sup>. Se hizo un estudio

de los efectos inhibidores de corrosión de varios materiales que se creen presentes en los lodos activados, como ácidos arilsulfónicos y bases piridínicas y sus combinaciones. Se describe la preparación y propiedades de los siguientes ácidos sulfónicos y se dan datos extensivos del efecto de las sales de éstos ácidos con bases piridínicas como inhibidores sobre el acero en 10% de ácido sulfúrico a temperatura ambiente y 80°C.: Ácidos bencensulfónico, m-bencendisulfónico, o-toluensulfónico, 2,5-xilensulfónico,  $\alpha$ (I) y  $\beta$ -naftalensulfónico, 1,5-naftalendisulfónico y 2,7-naftalen disulfónico. Los más efectivos entre los ácidos por sí mismos fueron los ácidos sulfónicos del tolueno, xileno y naftaleno. Entre las bases piridínicas la isoquinolina, fue la mejor pero menos efectiva que los ácidos. Las sales de los ácidos y las bases fueron más efectivos que los efectos aditivos de sus constituyentes. Los más efectivos en todos los casos fueron las sales de I, aumentando de fuerza de piridina a lutidina, algo menos para la quinolina. A altas temperaturas los ácidos disulfónicos son mejores, dominando el mismo comportamiento general. La concentración de inhibidor en la mayoría de los casos fue de 2 g. por 100 cc. de ácido diluido. La mejor inhibición parece resultar de los compuestos de mayor asimetría y tamaño. Se dan detalles.

xcii. -ELECTRODEPOSICION DEL COBRE<sup>123</sup>. Se obtienen depósitos de cobre brillante de excelente poder cubriente añadiendo un agente humectante aniónico de tipo arilalquilsulfonato que tenga de 10 a 15 átomos de carbono en la cadena alquímica a una solución de plateado conteniendo  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tiourea. Una fórmula típica contiene  $\text{CuSO}_4$  86<sup>o</sup>Bé, 28 oz.;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 8 oz.; tiourea, 0.005 oz..

Pueden añadirse dispersantes como  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol, ácidos mesacónico, itacónico y citracónico o una traza de HCl.

xciii.-APLICACIONES MEDICINALES DE COMPUESTOS NAFTALENICOS<sup>124</sup>.  
Las toxicidades de  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol disminuyen considerablemente cuando se substituyen con cloro, pero aumenta la toxicidad aumentando el número de cloros substituyentes. Sin embargo, aún en el rango de toxicidad mayor, los derivados substituidos con HCl son menos tóxicos que el naftol libre. Las toxicidades de los fenoles disminuyen cuando el átomo de carbono para el grupo OH se substituye con Cl. El 4-cloro-1-naftol tiene una poderosa toxicidad contra gusanos intestinales in vitro, pero la toxicidad disminuye con el aumento de los substituyentes de Cl. Resultados experimentales muestran que los naftoles son más adecuados que las naftoquinonas como vermícidas. El OH juega un importante papel en la exhibición de la acción vermícida de los compuestos naftalénicos. La acción irritante y antihelmíntica del 1-cloro- $\beta$ -naftol aumenta grandemente con su OH libre. La acilación del OH para remover la acción irritatoria resulta en acción vermícida disminuida, probado por síntesis y pruebas vermícidas de benzoato, acetato, carbonato y etilcarbonato.

xciv.-INVESTIGACIONES SOBRE ANTIHELMINTICOS<sup>125</sup>. Con el fin de probar las acciones vermícidas de los derivados del naftaleno se sintetizaron nitroderivados por nitración de cloronaftoles y sus derivados acilados, también compuestos amino por reducción de los compuestos nitro y sulfonamidas. El 1-cloro- $\beta$ -naftol puede obtenerse por clorinación alcalina con una solución de hipoclorito

de sodio.

xv.-INVESTIGACIONES SOBRE ANTIHELMINTICOS Y ANTIBACTERIALES<sup>126</sup>.  
La acción antiséptica de los cloronaftalenos al prevenir el enmohecimiento de la salsa de soya se encontró en el acetato de 4-cloro- $\alpha$ -naftol. Se probó la inhibición de crecimiento de microorganismos por cloronaftol sobre *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, *Bacillus subtilis* y *Aspergillus glaucus*. Se encontró que la clorosustitución de naftol incrementa la acción inhibitoria, la actividad se incrementa cuando solo hay un cloro presente y disminuye al aumentar los sustituyentes de Cl. Se supone que la sustitución con cloro aumenta la acción antibacterial de OH. El aumento de sustituyentes de Cl probablemente cambia las propiedades físicas que resultan en una disminución del poder bactericida. Los antielminticos altamente activos generalmente tienen fuerte acción antibacterial y las acciones vermífida y antibacterial van paralelas una con la otra.

xcvi.-INVESTIGACION DE FARMACOS ANTIHELMINTICOS<sup>127</sup>. Después de establecer que el método in vitro sugerido por Vanni con *Angillula aceti* da resultados tan confiables como otros métodos más complejos, se reportan los resultados del examen de unas 20 sustancias (conc. = 1:500). Se encontró actividad en  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol.

xcvii.-INHIBIDORES DE CORROSION VOLATILES<sup>128</sup>. Se probaron diversas sustancias como inhibidores de corrosión volátiles. Se mostró buena protección sobre acero blando con ciclohexilamina,  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol, ácido salicílico, estearato de amonio y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  entre

otros.

xcviii. -TINTAS ACUOSAS<sup>129</sup>. Tintas acuosas para instrumentos de registro, contienen agua, una tinta soluble en agua, un derivado de naftaleno que mejora la afinidad de la tinta por los plásticos, un glicol o poliglicol y cantidades pequeñas de surfactante, agente antiestático y otros aditivos. Así, una tinta roja para pluma con punto de bola contiene Easin GH 3.5, Phloxina ácida 2, Amarillo papel GG 2, glicerol 10, etilenglicol 10, Dowfax 2Al (45% sal sódica del ácido difeniléter dodecilado) surfactante 0.3, fenol 0.4, ácido  $\alpha$ -naftol-5-sulfónico(1) 0.5, y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.01 partes en suficiente agua para 100. La eficiencia de la tinta fue mucho mejor que la preparada sin 1.

xcix. -METODOS DE DETECCION PARA MATERIALES FORMADORES DE PEROXIDO<sup>130</sup>. Se describen métodos para la detección de materiales formadores de agua oxigenada y especialmente para la determinación de glucosa en fluidos corporales y otros fluidos conteniendo glucosa por el uso de glucosa oxidasa/peroxidasa y un nuevo sistema indicador preparado en solución o en tiras de prueba. En el sistema indicador se utiliza un compuesto ácido capaz de acoplarse y formar color. Así, a una solución de 10% de gelatina se añaden 150 mg. de glucosa oxidasa y 75 mg. de N,N-dimetil-p-fenilendiamina sulfato y etilacetoacetato. Después de cubrir esta solución en un soporte transparente (películas de acetato de celulosa o varillas de poliéster) y secar se aplica una solución conteniendo glucosa a la varilla por unos 30 seg.. Después de enjuagar con agua destilada el color rojo formado se mide visualmente por comparación con patrones

coloreados o mediante colorímetro o espectrofotómetro.

c.-COMPOSICION PARA TERNIR, LAVAR Y ACONDICIONAR SIMULTANEAMENTE EL PELO HUMANO<sup>131</sup>. Un shampoo tinte para pelo con acondicionador contiene de 0.02-5% de una mezcla oxidativa tinta-acoplador revelador por peso, 0.5-4% en peso de un polímero catiónico (específicamente celulosa cuaternizada), JR-400 para impartir cuerpo, brillo y peinabilidad al pelo, 1-25% en peso de un surfactante aniónico(éter sulfato de alcohol graso), y 1-5% en peso de un surfactante anfotérico(betaina). Así, un shampoo rubio medio tinte y acondicionador contiene: alcohol graso(C<sub>12-8</sub>)10.5, lauril éter sulfato de sodio 5, cocoalquildimetilamonio betaina 3, JR-400 1,  $\alpha$ -naftol 0.04, 1.3-bis(diaminofenoxi)propano 0.01, resorcinol 0.15, sulfato de toluidiamina 0.21, Trilon BS 0.2, sulfito de sodio 1, NH<sub>4</sub>OH al 25% 8 y agua 72.89%. Una mezcla de 20 partes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 8% se trabajó en el pelo por 30 min., se enjuagó, peino y secó para dar una buena textura y brillo.

ci.-CURTIDO DE CUEROS<sup>132</sup>. Los cueros descalcados se tratan con sulfato de amonio 1-4%, ac.naftalensulfónico 1-4% y  $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{OSO}_4)_2$  H<sub>2</sub>OxI) 1-4% a 40°C. en presencia de agua y opcionalmente un agente complejante para Ti<sup>4+</sup>, mientras que el baño se alcaliniza gradualmente añadiendo sulfato de sodio y hexametilentetramina hasta que el cuero tenga un pH=4.5. Se remueven los cueros del baño, reposan, se prensan y tensan, se lavan con agua, se desacidifican y lavan hasta que el cuero tiene un pH=5-6.5, se curten, se tifen y engrasan. La piel resulta compacta, relativamente suave, no elástica, no soltaba agua al golpearla y

era adecuada para su uso como suelas para zapatos.

cii. -TINTAS DIRECTAS DE PELO 5-HALO-4-NITRO-1,3-FENILENDIAMINA<sup>133</sup>.

La oxidación de  $\alpha$ -naftol produce un precursor de tintas a partir del cual se hacen preparaciones para teñir el pelo.

ciii. -INVESTIGACIONES SOBRE SUSTANCIAS ANTICRIPTOGAMICAS<sup>134</sup>. Se

determinó la acción de 130 sustancias para suprimir *Sterigmatocistis nigra*, *Saccharomices elipsoideus* o *Penicillium notatum*. Los más tóxicos a concentraciones molares entre 0.00025 y 0.01 para *S. nigra* fueron  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol, entre otras.

## TOXICOLOGIA

civ. -UN SINDROME EXPERIMENTAL EXITACION HIPOTONO<sup>135</sup>. El síndrome se caracteriza por temblores generales y arranques musculares incoordinados combinado con un decrecimiento en el tono muscular. El síndrome es causado por dosis subletales de ciertos antioxidantes dados a animales. Hay un rápido progreso a la normal en 20-40 min. El síndrome ocurre en el conejo, rata o perro después de inyección intraperitoneal, intramuscular o, si la dosis es lo suficientemente grande, después de administración oral. Los compuestos efectivos, con dosis mínima efectiva(mg/kg), dosis letal (mg/kg) y duración de acción (min.) fueron:  $\alpha$ -naftol 100, 100, -;  $\beta$ -naftol 100, 500,-; entre otros. La excitación se asocia con el benceno sustituido por OH o  $-NH_2$  y el hipotono con el OH ligado a la cadena alifática.

cv. -REACCION DE LOS RINONES AL ENVENENAMIENTO EXPERIMENTAL CON DERIVADOS DEL NAFTALENO<sup>136</sup>. Cuando se administro oralmente 0.1-0.2 LD<sub>50</sub> a ratas diariamente por 30 días el  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol aumentaron el nivel de  $N_2$  residual en la sangre y causaron creatinuria y albuminuria, tambien afectaron las funciones de los túbulos renales.

cvi. -TOXICIDADES RELATIVAS DE QUIMICOS AL GUSANO DE TIERRA *EISENIA FOETIDA*<sup>137</sup>. En el presente estudio se probaron 90 quimicos contra *E. foetida* con el propósito de usar este organismo como especie marcadora para indicar la toxicidad relativa de quimicos al gusano de tierra u otras especies de invertebrados del suelo. Varias

sustancias consideradas moderadamente tóxicas o relativamente no tóxicas para mamíferos fueron extremadamente tóxicas para los gusanos de tierra. Los resultados de este estudio demostraron además la impredecibilidad de la toxicidad de químicos a diferentes especies animales, un hecho que complica la estimación de riesgo ambiental a una o más especies basados solamente en datos obtenidos con otra.

cvil.-RESPUESTAS TOXICAS DEL ALGA VERDE *DUNALIELLA BIOCULATA* A HIDROCARBUROS OXIDADOS SELECTOS<sup>138</sup>. Se probaron compuestos representativos seleccionados de la clase que se forma con la fotodescomposición del crudo de petróleo para toxicidad sobre el alga verde. Los hidroperóxidos y quinonas fueron extremadamente tóxicos con 50% de su efecto a concentración de 0.01 a 0.7 ppm. El alga mostró dos respuestas principales dependiendo del compuesto probado. Un grupo de compuestos tenían principalmente un efecto en la velocidad de crecimiento mientras que otro causaba una mortalidad inmediata y consiguiente rompimiento de las células muertas. Este último efecto se vió como una reducción inicial en la biomasa mientras la velocidad de crecimiento no se vió afectada.

cviii.-MICROALGAS VERDES PUEDEN USAR ACIDOS NAFTALENSULFONICOS COMO FUENTES DE AZUFRE<sup>139</sup>. Se utilizó  $\alpha$ -naftalensulfonato (I) por cultivos axénicos de *Scenedesmus obliquus* y por otras 5 microalgas como única fuente de azufre. Para todas las algas bajo estudio, el  $\beta$ -naftalensulfonato fue definitivamente inferior a I como fuente de azufre. La disponibilidad fisiológica de azufre para *S. obliquus* ascendió a cerca de 14% de azufre de sulfatos. El  $\alpha$ -naftol apareció

como el principal metabolito de I de lo que se concluyó que sufre una desulfonación que también toma lugar en presencia de concentraciones moderadas de sulfato.

## BIODEGRADABILIDAD

cix.-PURIFICACION DE AGUAS DE DESECHO QUIMICAS<sup>140</sup>. Experimentos con ác.  $\alpha$ -naftalensulfónico muestran que los lodos activados una vez adaptados(1-5 días) son capaces de degradación aún después de extensos periodos de interrupcion sin la sustancia particular (primer periodo de 10 días y segundo periodo de 17 días sin el ácido). Sustancias no biodegradables como el ácido 2-amino- $\alpha$ -naftalensulfónico también impiden la degradación del nutriente mismo. Para evitar el uso de aguas de desecho doméstica como nutriente para purificación biológica del agua de desecho industrial se requiere de fertilización con fertilizante fuerte que tenga una relación C:N:P de 25:5:1 con un periodo adaptativo esencialmente largo, pero se incrementa sustancialmente la degradación. El aumento de la aireación aumenta la degradación sólo en la presencia de una alta cantidad de nutrientes; en la presencia de cantidades normales mayor aireación provoca escasez de nutrientes y la degradación biológica es más pobre.

cx.-APLICACIONES POSIBLES DE LA ALUMINA PARA PURIFICAR AGUAS DE DESECHO CONTENIENDO CONTAMINANTES ORGANICOS<sup>141</sup>. En estudios con alúmina técnica todos los compuestos con átomos de H disociables fueron adsorvidos. La adsorvibilidad de moléculas similares aumenta con la aromaticidad. Los compuestos de bajo peso molecular adsorven mejor en alúmina teniendo gran área de poro.

cxi.-DETERMINACION DE LA DEGRADABILIDAD BIOLÓGICA DE LAS SUSTANCIAS ORGANICAS<sup>142</sup>. Se tabularon el grado y la velocidad de degradación

biológica de 94 compuestos aromáticos como fuentes únicas de carbono para lodos activados. La velocidad de degradación se expresó como remoción por hora de DQO (demanda química de oxígeno, mg.) por materia seca del inóculo inicial.

cxii.-IDENTIFICACION DE DIFERENTES FENOLES EN EFLUENTES Y SU DEGRADACION POR AIREACION<sup>143</sup>. La biodegradación de fenoles en efluentes por aireación depende del tipo de fenol y del pH del efluente.

cxiii.-TRANSFORMACION DE XENOBIOTICOS POR ACTIVIDAD MICROBIANA<sup>144</sup>. El  $\alpha$ -naftol, uno de los principales intermediarios en la degradación del carbaril (insecticida y parasiticida) es degradado completamente por bacterias como el género *Bacterium* con la formación de CO<sub>2</sub>. Se formaron dímeros, trímeros y tetrámeros del  $\alpha$ -naftol por la acción de la lacasa fungal. Los productos polimerizados también se formaron de otros productos fenólicos después de incubación con una enzima extracelular de *Rhizoctonia praticola*. Varios hongos del suelo como *Aspergillus flavus* hidroxilan el anillo y la cadena lateral del carbaril.

cxiv.-ESTUDIOS SOBRE UN MODELO DE LA VELOCIDAD DE AUTOPURIFICACION DE AGUA DE RIO CON RESIDUOS DE  $\alpha$ -NAFTOL Y SEVINA (CARBARIL)<sup>145</sup>. En un lapso de 7 días de incubación en agua de río con 5 mg. de sevina (I) o  $\alpha$ -naftol (II) /lt desaparece 92% de I y de II. La degradación bioquímica remueve el 68% y el proceso fisicoquímico remueve el 24%. I estimula el desarrollo de la microflora saprofítica especialmente en muestras agitadas. Las bacterias especializadas

utilizando I como única fuente de carbono fueron estimuladas más que los saprófitos totales.

cxv. -PRUEBA DE BODEGRADABILIDAD EN EXPERIMENTO POR LOTE<sup>146</sup>. Se estudió el método Hoechst para determinar biodegradabilidad utilizando dietilenglicol como material de referencia. Si la concentración de lodos activados permanece constante el tiempo de degradación aumenta con las concentraciones usadas de la sustancia. Al aumentar las concentraciones de lodos activados junto con concentraciones de sustancias constantes resultan tiempos de degradación disminuidos. El tiempo de degradación no cambia la antedicha concentración de lodos activados dependiente de la sustancia. Se determinaron los grados de degradación, fineza de degradación, tiempo de adaptación y vel. de degradación de 50 sustancias.

cxvi. -EVALUACION DE LA TOXICIDAD DE LOS COMPONENTES DE AGUAS DE DESECHO DE LA PRODUCCION PETROQUIMICA<sup>147</sup>. La actividad de la deshidrogenasa de los lodos activados durante el tratamiento biológico de efluentes de refinación del petróleo fue significativamente dependiente de la estructura y concentración de los componentes en las aguas de desecho. Así el  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol no fueron tóxicos a los lodos activados. Se presentan las máximas concentraciones permisibles recomendadas para compuestos orgánicos entrantes al sistema de tratamiento biológico.

cxvii. -ESTUDIOS SOBRE UN PROCEDIMIENTO DE ADAPTACION A TOXICIDAD DE Lodos Activados Sintéticos con una Comparación a Tres Pruebas de

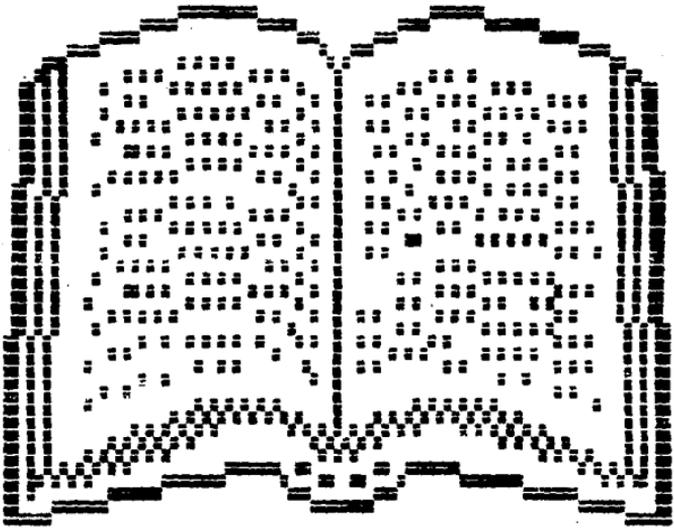
TOXICIDAD MICROBIANAS<sup>148</sup>. Se evaluaron cuatro pruebas de adaptación a toxicidad microbiales, Microtoxi, inhibición de motilidad en *Spirillum volutans*, inhibición de crecimiento en *Pseudomonas fluorescens* e inhibición de respiración usando un lodo activado sintético formado por 6 especies bacterianas. Los procedimientos se evaluaron con muestras de químicos solos o mezclados. La sensibilidad de procedimientos de adaptación al toxicante varió de 10 a 900 veces. Se notó un efecto sinérgicamente muy fuerte en los estudios de químicos mezclados. Se discute el acercamiento súbito en adaptación para toxicantes y la falacia de establecer normas de calidad de agua basados en el nivel permisible de toxicante solo.

CXVIII.-CULTIVOS DE MICROORGANISMOS QUE DESCOMPENEN HIDROCARBUROS AROMATICOS POLISUBSTITUIDOS Y SU USO EN PLANTAS DE DESECHOS BIOLÓGICOS<sup>149</sup>. Un método para seleccionar y aclimatar cultivos de microorganismos mezclados para degradar hidrocarburos aromáticos polisustituidos (ácidos naftalensulfónicos polisustituidos) se basa en la aclimatación progresiva de cultivos conocidos para compuestos mono, di y trisustituidos por mezcla selectiva de los cultivos aclimatados. Dichos cultivos se desarrollan sobre un soporte (especialmente intercambiadores de iones cargados positivamente) y usados para tratamiento de aguas de desecho. Así, se desarrolló un cultivo para la degradación de 70-80% de ácido I(187-02-5) mezclando dos cultivos de *pseudomonas* aclimatados para el ácido  $\alpha$  y  $\beta$ -naftalensulfónico respectivamente con lodos activados capaces de degradar fenoles aromáticos. Esta mezcla fue alimentada con ácido 1,6-naftalendisulfónico, 2,6-naftalendisulfónico y 6-hidroxi-2-

naftalendisulfónico y se mezcló subsecuentemente con un cultivo capaz de degradar anilina y ácido  $\gamma$ (90-51-7). De manera similar se desarrollaron cultivos para degradar otros intermediarios de tintas.

cxix.-CINETICA DE TRANSFORMACION MICROBIANA DE XENOBIOTICOS EN MEDIO ACUATICO<sup>180</sup>. Se examinaron en experimentos de laboratorio las velocidades de transformación microbiana de 4 compuestos orgánicos añadidos a muestras de aguas naturales: butoxietil-2,4-diclorofenoxiacetato(I), paracresol,  $\alpha$ -anftol y quinolina. El análisis gráfico de los datos con gráficas de registro de 1er. orden indica que la transformación de estos compuestos ocurre en dos fases. La fase inicial consiste en un periodo de retraso durante el cual no disminuye la concentración del compuesto aparentemente. Tres de los compuestos (cresol, naftol y quinolina) se transformaron siguiendo una fase de retraso. La transformación de I ocurrió inmediatamente después de la adición a las muestras de agua del compuesto. El periodo de retraso fue seguido por una fase de transformación donde la disminución detectable en la concentración del compuesto podría describirse como una ecuación de velocidad de pseudoprimer orden y para la cual pudieron ser detectadas constantes de pseudoprimer orden. La variabilidad de las constantes de primer orden para los diferentes compuestos cayeron en un rango de abajo de 13.6 veces para I hasta arriba de 185 veces para la quinolina. Mucha de la variabilidad pudiera atribuirse en el rango de poblaciones bacterianas promedio medidas durante la fase de transformación que se uso para calcular la velocidad de las constantes de 2o. orden y de la observación de que las velocidades

de las constantes de 2o. orden dentro de estos grupos estaba en el rango de 1.18 a 36.14 veces mientras que las constantes de primer orden estaban en un rango de 1.24 a 184.71 veces.



THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

## BIBLIOGRAFIA

1. - *CHEM. ABST.*, 14, 2475(1920).  
H. E. Fierz, P. Weissenbach, *Helvetica Chim. Acta*, 3, 312(1920).
2. - *CHEM. ABST.*, 32, 6240(1938).  
A. L. Perei'man, *Org. Chem. Ind.*, 4, 605(1937).
3. - *CHEM. ABST.*, 53, 11323(1959).  
A. Ito, H. Hiyama, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 60, 737(1957).
4. - *CHEM. ABST.*, 60, 1663(1934).  
B. V. Passet, M. E. Galanov, *Zh. Prikl. Khim.*, 36(8), 1793(1963).
5. - *CHEM. ABST.*, 60, 15793(1964).  
A. Ito, H. Hiyama, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 67(1), 57(1964).
6. - *CHEM. ABST.*, 62, 502(1965).  
P: U. S. 3,155,716, Nov. 3(1964).
7. - *CHEM. ABST.*, 65, 2190(1966).  
P: Belg. 665,662, Oct. 18(1965).
8. - *CHEM. ABST.*, 83, 178645(1975).  
P: Japan 75 13,792, May, 22(1975).
9. - *CHEM. ABST.*, 84, 30730(1976).  
B. V. Passet, V. A. Kholodnov, G. P. Khartman, N. V. Korotchenkova .  
*Zh. Prikl. Khim.*, 48(9), 2111(1975).
10. - *CHEM. ABST.*, 94, 65386(1981).  
P: Ger. 2,918,538, Nov. 13(1980).
11. - *CHEM. ABST.*, 94, 83841(1981).  
P: U. S. 4,237,323, Dec. 2(1980).
12. - *CHEM. ABST.*, 95, 24645(1981).

- P: Csech. 185,082, Sep. 15(1980).
13. -CHEM. ABST., 96 , 85280(1982).  
P: U. S. S. R. 876,634, Oct. 30(1981).
14. -CHEM. ABST., 99 , 122079(1983).  
P: Rom. 76,784, May. 30(1981).
15. -CHEM. ABST., 101 , 54204(1984).  
V. N. Chepikova, V. A. Kholodnov, I. N. Taganov, N. V. Korotchenkova, SPSIL  
1316 Khp-d. Deposited Doc. 82, 38(1982).
16. -CHEM. ABST., 107 , 154386(1987).  
O. M. Bakachuk, D. A. Koshman, V. S. Vorokh, M. Sevechuk, Zh. Obshch. Khim.,  
56(8), 1789(1986).
17. -CHEM. ABST., 108 , 111996(1988).  
P: U. S. S. R. 1,320,206, Jun. 30(1987).
18. -CHEM. ABST., 108 , 206640(1988).  
M. Serwinsky, R. Zarzyki, L. Nowiki, Inz. Chem. Procesowa, 8(1), 81(1987)
19. -CHEM. ABST., 14 , 186(1920).  
P: U. S. 1,321,271, Nov. 11(1920).
20. -CHEM. ABST., 27 , 5320(1933).  
Y. G. Vendelshtein, P. M. Shpinel, Anilinokrasochnaya Prom., 2(4),  
16(1932).
21. -CHEM. ABST., 30 , 1072(1936).  
P: U. S. 2,025,197, Dec. 24(1936).
22. -CHEM. ABST., 40 , 3775(1946).  
P: U. S. 2,395,838, Feb. 26(1946).
23. -CHEM. ABST., 47 , 8711(1953).  
S. Yura, K. Uno, J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., 54, 232(1951).

24. -CHEM. ABST., 48 , 4584(1954).  
P: U. S. 2,640,084, May. 26(1953).
25. -CHEM. ABST., 51 , 8790(1957).  
P: U. S. 2,766,295, Oct. 9(1956).
26. -CHEM. ABST., 65 , 7114(1966).  
J. Orłowski, P. Światowsky, L. Dłesłakowa, *Pzempl. Chem.*, 45(5), 282 (1966).
27. -CHEM. ABST., 71 , 39139(1969).  
P: Ger. 1,294,964, May. 14(1969).
28. -CHEM. ABST., 85 , 5422(1976).  
P: U. S. 3,935,282, Jan. 27(1976).
29. -CHEM. ABST., 87 , 22880(1977).  
P: Japan 77 10,226, Jan. 27(1977).
30. -CHEM. ABST., 92 , 128565(1980).  
P: Indian 141,862, Apr. 30(1977).
31. -CHEM. ABST., 97 , 215805(1982).  
P: Rom. 75,879, Mar. 30(1981).
32. -CHEM. ABST., 98 , 4404(1983).  
P: Fr. 2,498,179, Jul. 23(1982).
33. -CHEM. ABST., 99 , 87850(1983).  
P: Csech. 209,285, May. 01(1983).
34. -CHEM. ABST., 99 , 194643(1983).  
P: U. S. S. R. 334,813, Jul. 23(1983).
35. -CHEM. ABST., 100 , 22431(1984).  
P: U. S. S. R. 405,324, Aug. 30(1983).

36. -CHEM. ABST. , 100 , 174477(1984).  
P: Rom. 77,509,Jun.30(1982).
37. -CHEM. ABST. , 104 , 206953(1986).  
P: Japan 61 18,740,Jan.27(1986).
38. -CHEM. ABST. , 23 , 3404(1929).  
D. Litoloff, *Arch. phys. biol.* , 6,97(1927).
39. -CHEM. ABST. , 49 , 15490(1955).  
R. L. Werner, W. Kennard, D. Rayson, *Australian J. Chem.* , 8, 346(1955).
40. -CHEM. ABST. , 58 , 3019(1962).  
M. St. C. Flett, *Spectrochim. Acta*, 18,1537(1962).
41. -CHEM. ABST. , 64 , 6539(1966).  
A. E. Lutskii, L. A. Antropova, *Zh. Phys. Khim.* , 39(9), 2120(1965).
42. -CHEM. ABST. , 64 , 1663(1966).  
G. Wirzing, *Z. Anal. Chem.* , 216(3), 323(1966).
43. -CHEM. ABST. , 71 , 5374(1969).  
V. E. Sahini, C. I. Ghirvu, *Rev. Roum. Chim.* , 14(3), 275(1969).
44. -CHEM. ABST. , 81 , 145455(1974).  
M. Kiyoshi, W. Tohru, *Bunseki Kagaku*, 23(7), 750(1974).
45. -CHEM. ABST. , 88 , 98756(1978).  
V. Kuznetsov, M. S. Lyauffer, *Z. Anal. Khim.* , 32(9), 1859(1977).
46. -CHEM. ABST. , 107 , 126282(1987).  
V. Kuznetsov, M. S. Lyauffer, O. A. Korchegina, *Z. Anal. Khim.* , 42(3), 525(1987).
47. -CHEM. ABST. , 54 , 18449(1980).  
J. Latinák, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* , 25,1649(1960).

48. -CHEM. ABST., 55, 26865(1961).  
A. P. Shestov, N. A. Osipova, K. K. Petukhova, Zhur, *Obschey Khim.*, 31, 1780(1961).
49. -CHEM ABST., 65, 9060(1966).  
J. Latínák, *Mikrochim. Acta.* 1-2, 349(1966).
50. -CHEM. ABST., 30, 1694(1936).  
R. Lantz, *Bull. Soc. Chim.*, 5(2), 1913(1935).
51. -CHEM. ABST., 32, 4104(1938).  
A. P. Terentov, K. K. Magarav, *Sci. Repts. Moscow State Univ.*, 6, 207 (1936).
52. -CHEM. ABST., 37, 1399(1943).  
O. C. Dermer, V. H. Dermer, *J. Org. Chem.*, 7, 581(1942).
53. -CHEM. ABST., 49, 14580(1955).  
F. Feigl, *Anal. Chem.*, 27, 1315(1955).
54. -CHEM. ABST., 55, 23184(1961).  
F. Feigl, V. Anger, *Z. anal. Chem.*, 181, 160(1961).
55. -CHEM. ABST., 55, 216848(1961).  
A. Ito, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 61, 1489(1958).
56. -CHEM. ABST., 11, 2559(1917).  
A. H. Stang, *Phys. Rev.*, 9, 542(1917).
57. -CHEM. ABST., 49, 5216(1955).  
J. S. Parsons, W. Seaman, J. T. Woods, *Anal. Chem.*, 27, 21(1955).
58. -CHEM. ABST., 50, 13610(1956).  
H. Luther, H. Günzler, *Z. Naturforsch.*, 10b, 445(1955).
59. -CHEM. ABST., 55, 445(1951).

- M. Peses, J. F. Burlin, *Bull. soc. chim. France*, 1965(1959).
60. -CHEM. ABST., 55, 15113(1961).  
H. Baba, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 76(1961).
61. -CHEM. ABST., 59, 4692(1965).  
K. Nishimoto, *J. Phys. Chem.*, 67(7), 1443(1963).
62. -CHEM. ABST., 61, 15826(1964).  
V. T. Kaplin, S. E. Pachenko, N. G. Fesenko, *Koks i Khim.*, 8, 41(1964).
63. -CHEM. ABST., 70, 53780C(1969).  
G. Stanescu, M. Keul, *Rev. Chim. (Bucarest)*, 19(7), 423(1968).
64. -CHEM. ABST., 84, 142775C(1976).  
M. I. Nasser, A. H. Bassyouni, *J. Univ. Kuwait, Sci.*, 1, 15(1974).
65. -CHEM. ABST., 98, 62444(1983).  
R. D. Shing, O. P. Sharma, H. S. Bhatti, N. V. Nair, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 20(8), 635(1982).
66. -CHEM. ABST., 101, 90247(1984).  
R. Babu, S. A. Khan, Z. H. Zaidi, *Acta Cienc. Indica, (Ser.) Phys.*, 9(1-4), 82(1983).
67. -CHEM. ABST., 44, 976(1950).  
M. Lederer, *Australian J. Sci.*, 11, 208(1949).
68. -CHEM. ABST., 55, 24395(1961).  
A. Sezerat, *Bull. Soc. Chim. France*, 1193(1961).
69. -CHEM. ABST., 56, 9393(1962).  
J. Gasparic, J. Borecky, *J. Chromatog.*, 5, 466(1961).
70. -CHEM. ABST., 61, 6402(1964).  
J. R. L. Smith, R. O. C. Norman, G. K. Radda, *J. Gas Chromatog.*, 2(5), 146(1964).

71. -CHEM. ABST., 97, 229488(1982).  
J. P. Rawat, K. P. Muktawat, S. Onkar, *J. Indian Chem. Soc.*, 59(8), 1011 (1982).
72. -CHEM. ABST., 104, 230131(1986).  
A. Lawrenz, H. Goralczyk, H. Hermenau, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 14 (2), 121(1986).
73. -CHEM. ABST., 20, 3685(1926).  
L. Eckert, *Pharm. Zentralhalle*, 67, 566(1962).
74. -CHEM. ABST., 24, 2083(1930).  
L. Rosenthaler, *Pharm. Ztg.*, 75, 272(1930).
75. -CHEM. ABST., 28, 75(1934).  
M. Francois, L. Seguin, *Bull. soc. chim.*, 53, 711(1933).
76. -CHEM. ABST., 29, 749(1935).  
P. P. T. Sah, M. Tsu-sheng, *J. Chinese Chem. Soc.*, 2, 229(1934).
77. -CHEM. ABST., 29, 6167(1935).  
L. Rosenthaler, *Microchimie*, 18, 50(1935).
78. -CHEM. ABST., 29, 6173(1935).  
C. Kao, H. Fang, P. P. T. Sah, *Science Repts. Natl. Tsinghua Univ. (A)*, 3, 109(1935).
79. -CHEM. ABST., 30, 42(1936).  
L. Rosenthaler, *Microchimie*, 19, 17(1935).
80. -CHEM. ABST., 35, 4363(1961).  
P. P. T. Sah, P. Young, *Rec. trav. chim.*, 59, 357(1941).
81. -CHEM. ABST., 50, 7687(1956).  
B. Singh, M. Singh, *Research Bull. Panjab Univ.*, 73, 73(1975).

82. -CHEM. ABST., 62 , 8367(1965).  
F. Feigl, S. Yariv, *Israel J. Chem.*, 2(5), 177(1964).
83. -CHEM. ABST., 108 , 160650(1988).  
M. Fraenkl, D. Svovodova, J. Gasparic, *Microchim. Acta*,  
3(5-6), 367(1987).
84. -CHEM. ABST., 39 , 4862<sup>7</sup>(1945).  
W. V. Bhagawat, *J. Indian Chem. Soc.*, 22, 52-4(1945).
85. -CHEM. ABST., 94 , 102577b(1980).  
C. T. Lin, F. K. Young, M. R. Brule, L. L. Lee, *Hydrocarbon Process. Int. Ed.*,  
59(8), 117(1980).
86. -CHEM. ABST., 59 , 5084e(1963).  
H. G. Davis, S. Gottlieb, *Fuel*, 42, 37-54(1963).
87. -CHEM. ABST., 21 , 1733(1927).  
O. E. May, J. F. T. Berlinder, D. F. J. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.*, 49,  
1012(1927).
88. -J. L. Occolowitz, J. L. White, *Aust. J. Chem.*, 21, 997(1968).
89. -CHEM. ABST., 28 , 388(1934).  
H. Ken'ichi, *Bull. Ins. Phys. Chem. Research(Tokyo)*, 12, 771(1933).
90. -CHEM. ABST., 89 , 169867(1978).  
Y. I. Korenmar, E. I. Polomentsnaya, N. K. Lyapina, *Izv. Vyssh. Uchebn.*  
*Zaved. Khim. Tekhnol.*, 21(7), 953(1978).
91. -J. J. Monhagan, *Organic Mass Spectrometry*, 17(10), 829(1982).
92. -J. H. Benyon, *Advances in mass spectrometry*. Pergamon Press,  
London 1959, p 347.
93. -Sadtler Research Laboratories Inc. Philadelphia.  
Espectroscopia RMN, 5M.

94. -Sadtler Research Laboratories Inc. Philadelphia.  
Espectroscopia IR, 8004k.
95. -Sadtler Research Laboratories Inc. Philadelphia.  
Espectroscopia UV, 2045UV.
96. -CHEM. ABST., 89, 189867(1978).  
Y. I. Korenman, E. I. Polomentsnaya, N. K. Lyapina, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 21(7), 935(1978).
97. -M. Windholz, Ed., Merck Co. Inc., Rahway, New Jersey.  
Index Merck 9a. Ed. 8210-1 y 8200-1(1976).
98. -CHEM. ABST., 20, 2778(1926).  
D. H. Andrews, G. Lynn, J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1278(1926).
99. -CHEM. ABST., 81, 69277k(1974).  
M. Columina, M. V. Roux, C. Turrión, *J. Chem. Thermodyn.*, 6(6), 571(1974).
100. -CHEM. ABST., 31, 4883(1937).  
K. Huyanakowsky, A. Smoczkiwiczowa, *Roczniki Chem.*, 17, 140(1937).
101. -CHEM. ABST., 109, 39752r(1988).  
P: Japan 63 39, 853, Feb. 20(1988).
102. -Sadtler Research Laboratories Inc. Philadelphia.  
Espectroscopia UV, 2551UV.
103. -Sadtler Research Laboratories Inc. Philadelphia.  
Espectroscopia IR, 8001k.
104. -Sadtler Research Laboratories Inc. Philadelphia.  
Espectroscopia RMN, 3230M(1967).
105. -CHEM. ABST., 108, 58355j(1988).  
P: Czech. 237, 340, Feb. 16(1987).

106. -CHEM. ABST., 31, 6090a(1937).  
K. Laver, *Ber.* 70b, 1228(1937).
107. -Sadtler Research Laboratories Inc. Philadelphia.  
Espectroscopia UV, 24214 (1976).
108. -Ibid. Espectroscopia IR, 31299K(1974).
109. -Ibid. Espectroscopia IR, 51721K(1977).
110. -Ibid. Espectroscopia RMN, 23661M(1976).
111. -Ibid. Espectroscopia UV, 1742.
112. -Ibid. Espectroscopia IR, 29224(1973).
113. -Ibid. Espectroscopia RMN, 10947M(1971).
114. -CHEM. ABST., 20, 1146(1926).  
F. Taradione, *Compt. rend.*, 182, 81(1926).
115. -CHEM. ABST., 20, 20(1925).  
F. Arnot, J. Pusch, *Ber.* 56b, 1646(1925).
116. -CHEM. ABST., 24, 2908(1929).  
V. Tanaka, M. Nakamura, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 33, 107(1930).
117. -CHEM. ABST., 28, 6515(1932).  
H. Martin, E. S. Salomon, *J. Agr. Sci.*, 24, 469(1932).
118. -CHEM. ABST., 30, 3837(1934).  
P: U. S. S. R. 40, 359, Dec. 31(1934).
119. -CHEM. ABST., 35, 7959(1939).  
C. P. T. Sah, *Rev. trav. chim.*, 60, 373(1941).
120. -CHEM. ABST., 39, 2023(1943).

F. I. Berezovskaya, E. K. Varfolomeeva, V. G. Estefanovskaya, *J. Phys. Chem. (USSR)*, 1321(1944).

121. -CHEM. ABST., 43, 9461(1949).  
P: Swizz 241,415, Jul. 16(1946).
122. -CHEM. ABST., 46, 5827i(1951).  
G. Desnos, *J. usines gaz*, 75, 248(1951).
123. -CHEM. ABST., 47, 3731(1952).  
P: Brit. 670,000, Sept. 10(1952).
124. -CHEM. ABST., 47, 9499(1951).  
T. Kaneko, *Pharm. Soc.*, 68, 178(1948).
125. -CHEM. ABST., 47, 9500b(1951).  
T. Kaneko, *Pharm. Soc.*, 68, 179(1948).
126. -CHEM. ABST., 47, 9500d(1951).  
T. Kaneko, *Pharm. Soc.*, 68, 183(1948).
127. -CHEM. ABST., 50, 15949(1956).  
A. Banchetti, *Atti soc. toscana sci. nat. (Pisa)* 60 Ser. A, 20(1953).
128. -CHEM. ABST., 55, 17453(1961).  
K. S. Rajagopalan, S. K. Gupta, B. Sanyal, *Defence Sci. J. (New Delhi)*, 9, 212(1959).
129. -CHEM. ABST., 90, 123294q(1979).  
P: Ger. 2,828,825, Ene. 09(1979).
130. -CHEM. ABST., 91, 17124m(1979).  
P: Ger. (East) 135,243, Abr. 18(1979).
131. -CHEM. ABST., 96, 22309n(1982).  
P: E. P. 45,543, Ago. 21(1980).

132. -CHEM. ABST., 106, 69091e(1987).  
P: E. P. 187,473, Jul. 16(1988).
133. -CHEM. ABST., 106, 121400w(1987).  
P: Ger. 3,619,227, Dic. 11(1988).
134. -CHEM. ABST., 42, 5601(1948).  
P. Gavaudan, *Mém. services chim. état(Paris)*, 32, 418(1948).
135. -CHEM. ABST., 55, 20199(1987).  
H. Laborit, J. Jouany, J. Gerard, J. Drouet, *Arch. Intern. pharmacodynamie*, 131, 151(1981).
136. -CHEM. ABST., 84, 13105x(1976).  
V. A. Volodchenko, *Gig. Tr. Prof. Zabol.*, 12, 74(1976).
137. -CHEM. ABST., 100, 204253h(1984).  
B. L. Roberts, H. W. Dorow, *Environ. Toxicol. Chem.*, 3(1), 67(1984).
138. -CHEM. ABST., 101, 67231y(1984).  
M. Haldal, S. Norland, T. Lien, G. Knutsen, K. Tjeseem, A. Aarberg, *Environ. Pollut. Ser. A.*, 34(2), 119(1984).
139. -CHEM. ABST., 107, 21464m(1987).  
C. J. Soseder, E. Hegewald, H. Kneifel, *Arch. Microbiol.*, 148(4), 260(1987).
140. -CHEM. ABST., 72, 35537(1970).  
H. Gubser, *Gas, Wasser, Abwasser*, 49(8), 175(1989).
141. -CHEM. ABST., 85, 181935f(1976).  
S. H. Eberle, D. Donnert, H. Stoeber, *Chem. Ing. Tech.*, 49(8), 731(1976).
142. -CHEM. ABST., 85, 51268(1976).  
P. Pitter, *Water. Res.*, 10(3), 231(1976).
143. -CHEM. ABST., 88, 157950z(1978).

- J. B. Golden, P. Chambon, J. Vial, *Colog. Pollut. Prot. Eaux, Reg.*, 1, 297(1975).
144. -CHEM. ABST., 91, 103686w(1979).  
J. M. Bollag, *Microb. Degradation Pollut. Mar. Environ.*, 19-27, 97(1978).
145. -CHEM. ABST., 91, 118554r(1979).  
N. G. Prima, A. P. Prima, A. I. Sem'yam, V. G. Solov'eva, V. F. Bodarenko, *Probl. Okhr. Vod*, 7, 8(1978).
146. -CHEM. ABST., 92, 202865d(1980).  
R. Zahn, H. Wellens, *Z. Wasser Abwasser Forsch*, 13(1), 1(1980).
147. -CHEM. ABST., 99, 127819y(1983).  
L. Gyunter, I. F. Shatalaev, N. D. Bakulin, *Vodosnabzh. Sanit. Tekh.*, 7, 26(1983).
148. -CHEM. ABST., 101, 205483n(1984).  
B. J. Dutka, K. K. Kwan, *Drug Chem. Toxicol.*, 1, 65(1984).
149. -CHEM. ABST., 100, 108068w(1984).  
P: Ger. 3, 225, 885, *Enc.* 12(1984).
150. -CHEM. ABST., 101, 136805n(1984).  
J. E. Rogers, S. W. Li, L. J. Felice, *Gob. Rep. Anounce, Index(U. S.)*, 84(10), 75(1984).
151. -CHEM. ABST., 110, 227217q(1989).  
Z. Zhang, *Chengdo Keji Daxue Xuebao*, 5, 21(1988).
152. -CHEM. ABST., 106, 148530k(1987).  
O. L. Samorukova, *Zavod. Lab.*, 53(1), 7(1987).
153. -CHEM. ABST., 50, 8396(1956).  
H. Holness, W. R. Stone, *Nature*, 176, 604(1955).

154. -N. F. Phelan, *J. Chem. Ed.*, 43(11), 571(1966).
155. -CHEM. ABST., 108, 77546p(1988).  
D. Hozan, M. Sunahara, Y. Chonan, H. Okamura., *Hikaku Kagaku*, 32(4), 201(1987).
156. -N. I. Sax, *DANGEROUS PROPERTIES OF INDUSTRIAL MATERIALS*, 5a. Ed., New York, Van Nostrand Reinhold Co., p. 844(1979).
157. -CHEM. ABST., 102, 8560c(1985).  
L. Sheptukina, *Khov-Obuth Prom-st.*, 10, 27(1984).
158. -Plunkett E. R. *ENCICLOPEDIA DE LA QUIMICA INDUSTRIAL. Manual de toxicologia Industrial*. Ed. URMO, Barcelona, 12, p. 387, 390 (1974).
159. -CHEM. ABST., 103, 7974z(1985).  
M. Pesheva, *God. Vissh. Khim. Tekhnol. Inst., Sofia*, 29(3), 173(1983).
160. -Buggie F. D., *Estrategias para el desarrollo de nuevos productos*. Fondo Educativo Interamericano, México, 1981, p. 30-40.
161. -Talley W. J., *El producto lucrativo*. CECSA, México, 1971, p. 49-52.
162. -CHEM. ABST., 110, 156039v(1989).  
P: Rom. 91, 044. Feb., 27(1987).
163. -Anuario Estadístico de Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos. 1979-88. Banco de Comercio Exterior. INFOTEC.
164. -Microficha *Importacion del naftol*. Secretaria de Industria y Comercio. CLAVE: 2907. 15. 01. (1988).
165. -CHEM. ABST., 87, 7330n(1977).  
L. S. Fel'dman, T. Y. Rosinkaya, L. I. Belen'kii., *Tekst. Prom-st.*, 2, 63(1977).

166. -CHEM. ABST., 95, 82402f(1981).  
V. Kataboopathy et. al., *Leather Sci.*, 28(4), 137(1981).
167. -CHEM. ABST., 95, 192429w(1976).  
K. Fujiki, *Meigi Daigaku Nogakubu Kenkyu Hokoku*, 37, 1(1976).
168. -CHEM. ABST., 89, 124249e(1978).  
P: Ger. 2, 665, 826, 09, Dec., 1976.
169. -CHEM. ABST., 93, 169679j(1980).  
P. Zakharova, S. A. Komusarov, *Izv. Viss. Uchebn. Zaved. Tekhnol. Legk. Prom. st.*, 22(6), 65(1980).
170. -CHEM. ABST., 100, 141181y(1984).  
P: Czech. 212, 936, 01, Jan., 1984.
171. -CHEM. ABST., 92, 43294j(1980).  
B. Toth, G. Toth, *Proc. Cong. Leather Ind. 6th.*, 1, 469(1978).
172. -CHEM. ABST., 77, 141103n(1972).  
P: Fr. 2, 095, 768, 17, Mar., 1972.
173. -CHEM. ABST., 105, 213253h(1986).  
P: Jap. 61, 141, 613, 28, Jun., 1986.
174. -CHEM. ABST., 102, 9526h(1985).  
P: U.S. 4, 477, 259, 16, Oct., 1984.
175. -CHEM. ABST., 102, 50114k(1985).  
P: Jap. 59, 162, 164, 13, Sep., 1984.
176. -CHEM. ABST., 110, 2780t(1989).  
J. A. Jakobson, J. E. Klett, *J. Environ. Horti.*, 6(3), 101(1988).
177. -CHEM. ABST., 47, 5497c(1953).  
B. Aberg, *Physiol. Plantarum*, 5, 567(1952).

178. -L. F. Fieser, E. B. Hershberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2314(1936).
179. -CHEM. ABST., **63**, 6933c(1965).  
P: Belg. 640,312, May. 22(1964).
180. -CHEM. ABST., **76**, 164662y(1972).  
J. Koupek, S. Palormy, J. Protikova, J. Hulcik, M. Korvas, J. Prospisil.  
*J. Chromatog.* **65**(1), 279(1972).
181. -CHEM. ABST., **50**, 15028i(1956).  
P. Lebeau, *Traite de Pharmacie Chimique*, **2**, 964 (1955-6).
182. -A. Osol, *Remington's Pharmaceutical Sciences*, Mack Publishing Co., Pennsylvania, 16th. Ed., p. 1140(1980).
183. -CHEM. ABST., **60**, 2871a(1964).  
P: U. S. Pat. 3,334,128(1963).
184. -CHEM. ABST., **46**, 8757c(1952).  
J. V. Mackel, F. Reides, H. Brieger, E. L. Bayer, *Pediatrics*, **7**, 722(1951)
185. -CHEM. ABST., **94**, 13105x(1976).  
G. A. Volodchenko, *Gig. Tr. Prof. Zabol.*, **12**, 54(1974).
186. -CHEM. ABST., **50**, 9475c(1956).  
C. Mitana, H. S. Posner, H. C. Reitz, S. Udenfuend, *Arch. Biochem and Biophys.*, **61**, 431(1956).
187. -CHEM. ABST., **106**, 133248r(1987).  
H. G. Miller, J. Powell, G. M. Cohen., *Adv. Exp. Med. Biol.*, **197**(3), 391 (1986).
188. -CHEM. ABST., **7**, 1239<sup>e</sup>(1913).  
T. Takamura, *Zentr. Biochem. Biophys.*, **13**, 876(1913).
189. -CHEM. ABST., **41**, 533c(1947).  
C. Torda, H. G. Wolff, *Am. J. Physiol.*, **147**, 384(1946).

- 190.-CHEM. ABST., 101 , 1915t(1984).  
M. Doherty, G. M. Cohen, M. T. Smith, *Biochem. Pharmacol.*, 33(4),  
543(1984).
- 191.-CHEM. ABST., 55 . 19009b(1961).  
Carpenter et al., *J. Agr. Food. Chem.*, 9, 30(1961).
- 192.-CHEM. ABST., 109 , 75622g(1988).  
B. Hofer, *Leder Naeutemark*, 40(14); 40(1988).
- 193.-CHEM. ABST., 110 , 137324t(1989).  
P: U. S. S. R. 1,437,451, 15, Nov., 1988.