

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA DE GRADUADOS.

ESTUDIO DE LA FOTOPOLIMERIZACION DEL ANTRACENO,  
DIHIDRO 9.10. ANTRACENO Y DE LA TIMOQUINONA.

I.- ANTRACENO Y DIHIDRO 9.10. ANTRACENO.

II.- TIMOQUINONA.

TESIS que presenta  
el Químico  
HUMBERTO ESTRADA OCAMPO  
para obtener el grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(ESPECIALIZADO EN QUIMICA)

1 9 4 9 .

1515



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA DE GRADUADOS.

ESTUDIO DE LA FOTOPOLIMERIZACION DEL ANTRACENO,  
DIHIDRO 9.10. ANTRACENO Y DE LA TIMOQUINONA.

I.- ANTRACENO Y DIHIDRO 9.10. ANTRACENO.

II.- TIMOQUINONA.

TESIS que presenta  
el Químico  
HUMBERTO ESTRADA OCAMPO  
para obtener el grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(ESPECIALIZADO EN QUIMICA)

1 9 4 9 .

Dedico el presente trabajo al C. Director del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, Dr. en Quím. -- Fernando Orozco Díaz, y a mis jefes de investigación Dr. en Quím. Antonio Madinaveitia y Dra. en Quím. Martha Montaigne.

P R I M E R A      P A R T E

ANTRACENO Y DIHIDRO 9.10. ANTRACENO

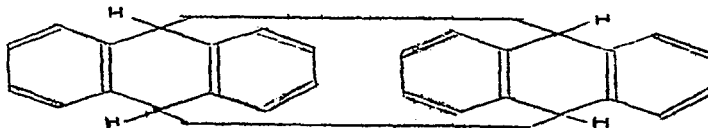
## FOTOPOLIMERIZACION DEL ANTRACENO.

La primera fotopolimerización fué probablemente estudiada en el antraceno; los primeros datos que se tienen al respecto son los trabajos de Fritzsche<sup>1</sup>; este investigador reportó en 1866 el hecho de que cuando son expuestas a la luz solar las soluciones alcohólicas o bencénicas del antraceno, se forman cristales de naturaleza desconocida; esta observación fué posteriormente comprobada por otros investigadores como Graebe, Liebermann, Schmidt y Elbs<sup>1</sup>.

El producto formado por fotosíntesis fué designado por Graebe y Liebermann<sup>2</sup> con el nombre de Para-antraceno y con el de Diantraceno por Orndorff y Cameron<sup>3</sup>.

La fotosíntesis se puede llevar a cabo exponiendo a la luz solar una capa muy delgada de antraceno comprimida entre dos vidrios o mejor aún, empleando disoluciones de esta sustancia; los disolventes más usados son el benzol y el alcohol absoluto; también se han utilizado el toluol, etil benzol, benzoato de etilo, xilol, bromo benzol, cloroformo, ácido acético, sulfuro de carbono<sup>1</sup>, anisol, fenetol<sup>4</sup> y nitro-benzol<sup>5</sup>.

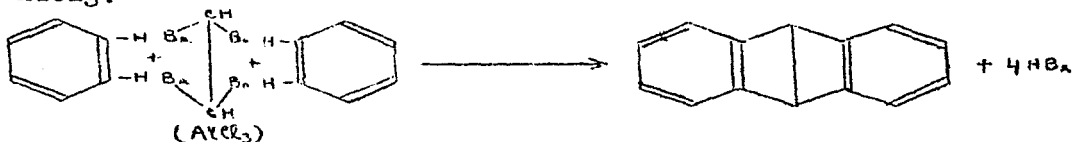
El peso molecular del Para-antraceno fué determinado por Elbs, Orndorff y Cameron<sup>3</sup>; encontraron un valor que corresponde a dos moléculas de antraceno. Linerbarger<sup>3</sup> propuso para el dímero la fórmula siguiente:



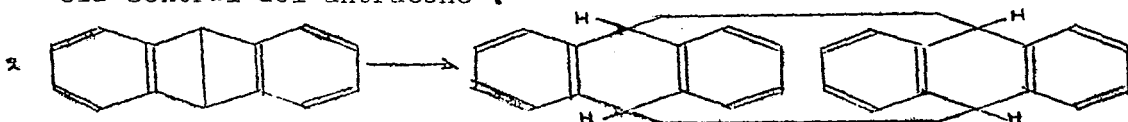
en donde las moléculas de antraceno, se encuentran unidas por las posiciones 9 y 10; se pensó en esas posiciones por ser las

más reactivas, esta reactividad se comprueba por la facilidad con que se hidrogena y se broma, para formar el dihidro 9.10<sup>6</sup> y el dibromo 9.10. antracono<sup>7</sup>, respectivamente.

Si se acepta la fórmula céntrica del antracono considerando su preparación con el tetrabromuro de acetileno, benceno y  $AlCl_3$ :



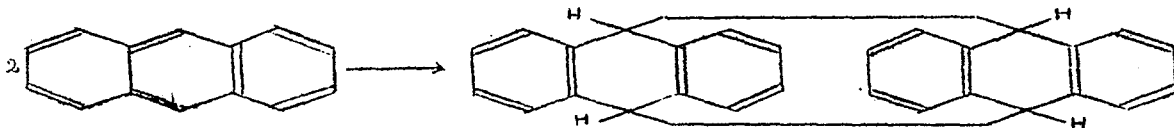
el polímero se formaría por la facilidad de ruptura de la valencia central del antracono<sup>3</sup>.



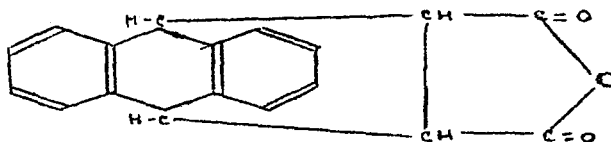
La ruptura sería producida por la luz, suposición que ha sido comprobada por Weigert<sup>8,9</sup>, quien, usando soluciones de antracono en benzol, en toluol o en xilol y sometiénolas a una luz de longitud de onda de 3650 a 3130  $\text{\AA}$ , obtuvo un rendimiento cuántico de 0.48, entendiéndose por rendimiento cuántico a la relación que existe entre las moléculas reaccionantes y los cuantos de energía absorbidos; dicha relación se obtiene dividiendo el número de cuantos que reaccionaron entre el número total de cuantos que se emplearon.

En el caso de la fórmula quinoidea del antracono, la dimerización se resumiría, a una simple adición en las posiciones 1.4. a un sistema diénico conjugado, emigrando un doble enlace

al centro del mismo:



Esta posibilidad de adición está en concordancia con los trabajos efectuados por Diels y Alder,<sup>10,11,12</sup> los que demostraron que fundiendo el antraceno con anhídrido maleico (o toxílico) y elevando la temperatura hasta los 260° C., se forma un producto de adición que fué identificado como el dihidro 9.10. antraceno, endo 9.10 - alfa, beta anhídrido succínico:



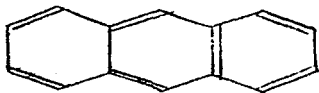
Poco después Clar<sup>13</sup> obtuvo el mismo compuesto, empleando el xilol como disolvente; más tarde Bachman y Kloetzel<sup>13</sup> verificaron la reacción en el seno del benzol; últimamente Bachman y Scott<sup>14</sup> estudiaron la reacción que se produce entre el antraceno y un grupo de sustancias dienófilas como el anhídrido maleico, ácido maleico, anhídrido bromo-maleico, ácido fumárico, fumarato de etilo, anhídrido citracónico y ácido mesacónico; en todas las reacciones se formó el producto de adición respectivo, lo cual demuestra que el antraceno contiene un sistema diénico conjugado.\*

Por otro lado Fieser y Dietz<sup>15</sup> han demostrado en un estudio

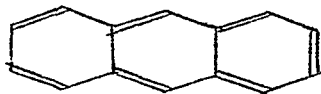


potenciométrico que hicieron en los homólogos superiores de la antraquinona y de la fenantraquinona, que los potenciales de reducción de la benzo y di-benzo antraquinona prestan apoyo a la teoría ortoquinoides en la estructura del antraceno; también -- Fieser y Lothrop<sup>16</sup> probaron que el antraceno solamente existe en una de las dos fórmulas ortoquinoides posibles, o sea la I.

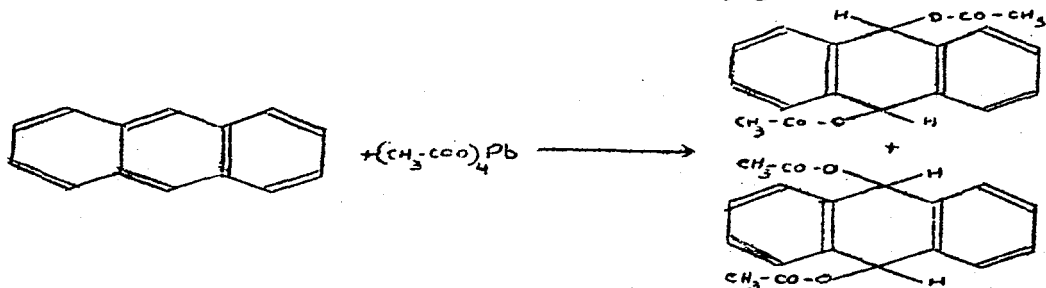
I



II



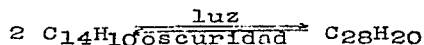
Ultimamente Fieser y Putnam<sup>17</sup> encontraron que al oxidar al antraceno en solución bencénica con tetra acetato de plomo y calentando a reflujo, se producen dos isómeros geométricos correspondientes al di-acetoxi 9.10. dihidro 9.10. antraceno; estos isómeros calentados con ácido acético se transforman, perdiendo ácido acético, en acetoxi-9 antraceno; infieren que estos isómeros se forman por simple adición de radicales acetoxi en los extremos de un sistema diónico conjugado:



NOTA: Es interesante hacer notar que antes se pensaba que el ácido fumárico y sus ésteres, eran incapaces de producir la reacción de Diels Alder.

Mecanismo probable de la fotopolimerización.

La fotopolimerización del antraceno es reversible; la reversibilidad se logra fácilmente calentando al dímero a una temperatura cercana a su punto de fusión, o bien colocando en la obscuridad una solución de antraceno previamente sometida a la acción prolongada de la luz ultravioleta.<sup>18</sup> La reacción puede formularse como sigue:

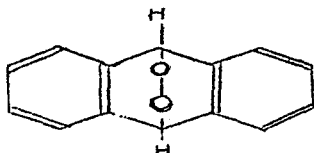


El mecanismo de la fotopolimerización ha sido estudiado por Schönberg,<sup>18</sup> quien acepta la formación intermedia de un bi-radical libre:



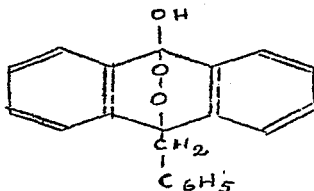
La unión de dos bi-radicales libres formaría al dímero, o sea el diantraceno. Si la fotosíntesis se lleva a cabo en presencia del aire, simultáneamente con la dimerización se produce una oxidación, transformándose parte del antraceno en antraquinona - 9.10; substancia que a su vez oxida a los disolventes reductores. Linderbarger<sup>7</sup> reportó la coloración amarillenta que se produce en los disolventes utilizados en las fotopolimerizaciones como el metanol, etanol, ácido acético y benzoato de etilo; ahora se conoce que es debida a la presencia de la antraquinona 9.10.<sup>19,20</sup> En algunos casos también se han identificado los productos de oxidación de los disolventes; por ejemplo, si la fotopolimerización se conduce en el seno del alcohol etílico, se forma acetaldehído.

Por otro lado Dufraissé<sup>21</sup> ha comprobado que el antraceno disuelto en sulfuro de carbono y expuesto a la luz solar, fija una molécula de oxígeno para producir un fotóxido al cual le asigna la fórmula siguiente:

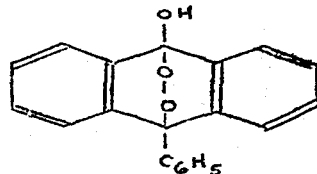
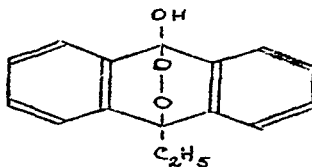
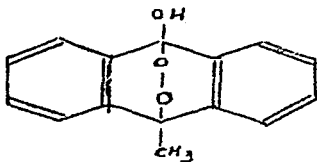


El fotóxido anterior sería la substancia que origina a la antraquinona 9,10.

Un peróxido parecido ha sido aislado por Julian y Magnani<sup>22</sup> en un derivado del antraceno y es el que corresponde al bencil 9 antranol:

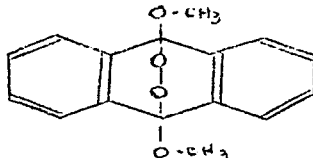


Ultimamente Julian, Cole y Diemer<sup>23</sup> prepararon los peróxidos correspondientes al metil 10. antranol, etil 10. antranol y al fenil 10. antranol;



Al mismo tiempo Julian, Cole y Meyer<sup>24</sup> obtuvieron los peróxidos correspondientes a los alquenal 10. antróles; como el del vinil 10. antrol, propenil 10. antrol y el del butenil 10. antrol.

Por otro lado, Dufraisse y Priou<sup>25</sup> prepararon el fotóxido correspondiente al di metoxi 9.10. antraceno:



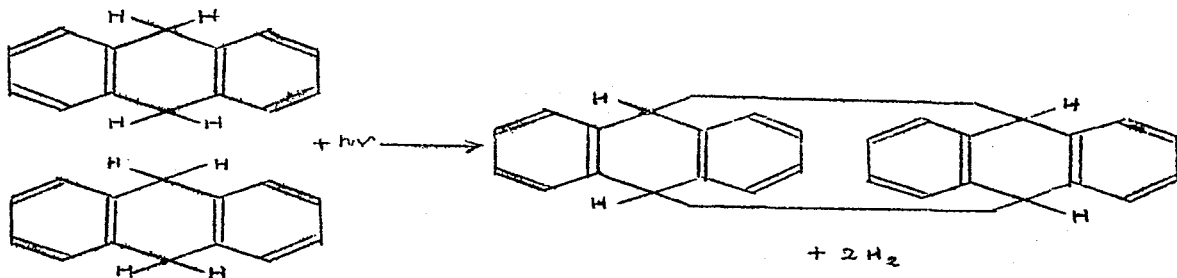
Se conocen en la actualidad muchos peróxidos correspondientes a derivados del antraceno, como el del metil 9. antraceno, -etil 9. antraceno, dimetil 9.10. antraceno, metil 9. etil 10. antraceno, ciclohexil 9. antraceno, fenil 9. antraceno, fenil 9. -metil 10. antraceno, fenil 9. etil 10. antraceno, fenil 9. ciclohexil 10. antraceno, difenil 9.10 antraceno, di (o-tolil) 9.10. antraceno, di (m-tolil) 9.10 antraceno, di (p-tolil) 9.10. antraceno, di naftil 9.10. antraceno, difenil 9.10. bromo 2. antraceno, difenil 9.10. carboxi 2. antraceno, difenil 9.10. carbometoxi 2. antraceno, difenil 9.10. carboxi 2. antraceno, difenil -9.10. carbometoxi 2. antraceno, difenil 9.10. dimetoxi 1.4. antraceno, fenil 9. carbometoxi 10. antraceno y dimetoxi 9,10. antraceno.<sup>26</sup>

La acción que desempeña la luz solar en la polimerización - del antraceno será, de acuerdo con las teorías antes expuestas, en el caso de la fórmula céntrica de esta substancia la de romper la para valencia, o bien en el caso de la fórmula ortoquinói

dea, la de activar al sistema diénico conjugado; en ambos casos los cuantos de energía transformarán al antraceno, en concordancia con los trabajos de Schönberg en un biradical libre, que en ausencia del aire, se unirá a otro para formar exclusivamente al dímero, pero que en presencia del aire se unirá a una molécula de oxígeno, formando intermediariamente un fotóxido que después se desdoblará en antraquinona 9.10.

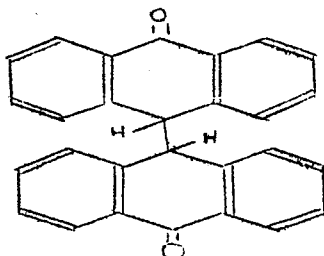
Fotopolimerización del dihidro 9.10.-antraceno.

El diantraceno fué obtenido también por Meyer y Eckert<sup>19,20</sup> fotopolimerizando a las soluciones de dihidro 9.10. antraceno. Los disolventes que emplearon fueron el metanol y el etanol; se puede usar también el nitro-benzol<sup>5</sup> y la acetona.<sup>27</sup> La polimerización va acompañada por una deshidrogenación; se podría formular como sigue:



Si la polimerización se conduce en presencia del aire, se produce también una oxidación, obteniéndose junto con el diantraceno, a la antraquinona 9.10<sup>19,20</sup>, posiblemente originada por el fotóxido descubierto por Dufraisse. En algunos casos se ha encontrado a la dihidrodiantrona<sup>19</sup> en unión con las sustancias ante--

riores;



El mecanismo de la reacción se entiende perfectamente, aceptando los bi-radicales libres de Schönberg, puesto que al movilizarse los átomos de hidrógeno de las posiciones 9 y 10 del dihidro-antraceno, se formarían los bi-radicales libres, y tendrían las mismas posibilidades de unirse para formar el dímero o bien de oxidarse para producir el fotóxido. No podría aceptarse que el fotóxido deshidrogenara a nuevas moléculas del dihidro 9.10. antraceno, actuando el oxígeno como aceptor del hidrógeno, porque el diantraceno también se forma en ausencia del aire, en donde no se producen ni el fotóxido ni la antraquinona 9.10<sup>19.5</sup>.

Otra reacción fotoquímica que conduce a la formación del diantraceno<sup>27</sup>, es la que se produce entre el dihidro 9.10. antraceno y la benzofenona en un disolvente adecuado; reacción que fué inspirada en los trabajos clásicos de Ciamician y Silber<sup>28</sup>, Weizmann, Bergmann y Hirshberg<sup>28</sup> efectuados sobre cetonas y alcoholes primarios o secundarios. Estos investigadores estudiaron las reacciones fotoquímicas que se producen en los casos siguientes: acetofenona-etanol, acetofenona-butanol, acetofenona-metil fenil carbinol, ciclohexanona-ciclohexanol, acetona-isopropanol y ace-

tona-butanol. Banchetti<sup>30</sup> la estudió con la benzofenona y el ciclohexanol. Las reacciones anteriores están caracterizadas porque en ellas se producen oxidaciones y reducciones paralelas, -- formándose pinacoles como productos de reducción de las cetonas. Los alcoholes primarios o secundarios actúan como donadores de átomos de hidrógeno, formando los productos de oxidación respectivos.

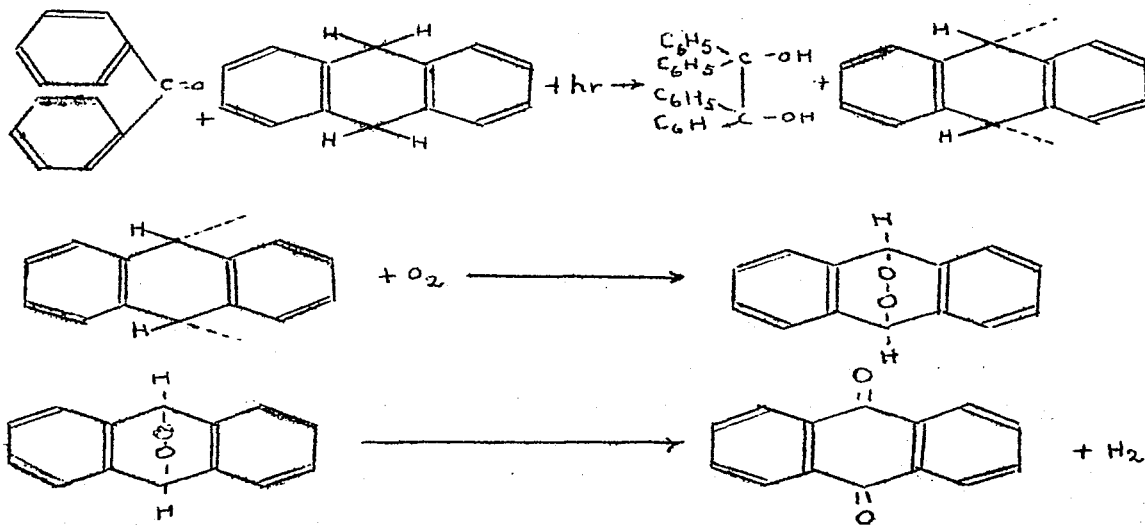
Bachman<sup>31</sup> demostró que la reacción que se produce entre la benzofenona y el isopropanol, es alterada por la presencia de una pequeña cantidad de isopropilato de sodio en la solución alcohólica; en lugar de formarse el benzopinacol, se obtiene con rendimiento casi cuantitativo el difenil carbinol. La acción del isopropilato de sodio la comprobó en otras reacciones fotoquímicas con diferentes cetonas, obteniendo siempre hidroles en lugar de pinacoles.

Schönberg y Mustafá<sup>32</sup> demostraron que en los casos del xantopinasol y del fluoreno-pinacol frente a la acetona y en presencia de la luz solar, se produce precisamente la reacción contraria a las mencionadas anteriormente, formándose isopropanol y xantona o isopropanol y fluorona, respectivamente.

Como el dihidro 9.10. antraceno se deshidrogena fácilmente al fotopolimerizarse para transformarse en diantraceno, se le usó como donador de átomos de hidrógeno; se eligió como cetona a la benzofenona y como disolvente a la acetona, que no tiene ninguna acción sobre la benzofenona. Si la reacción fotocquímica se conduce en presencia del aire, se forma a los 44 días de

exposición a la luz solar, una buena cantidad de antraquinona -- 9.10; al cuantearla se obtuvo un rendimiento de 91.4%, calculado aceptando la transformación total del dihidro 9.10. antraceno en ese producto de oxidación. Se encontró también una buena parte -- de benzofenona inalterada, que resultó ser igual a 77.6%; de este dato se dedujo la cantidad que intervino en la reacción fotoquímica, siendo igual a 22.4%.

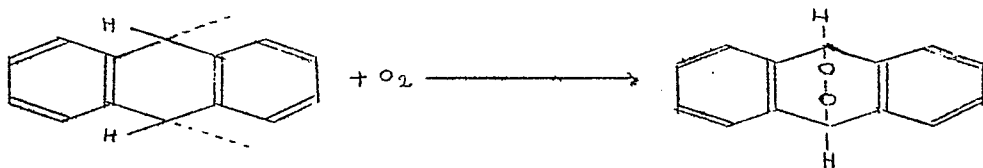
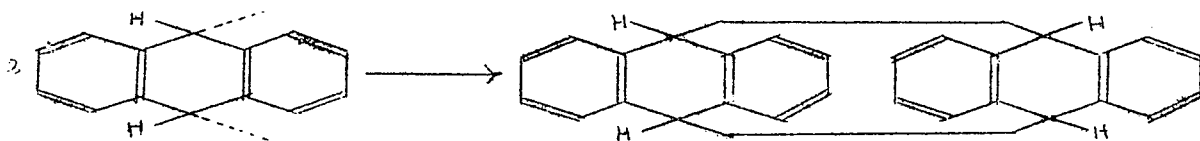
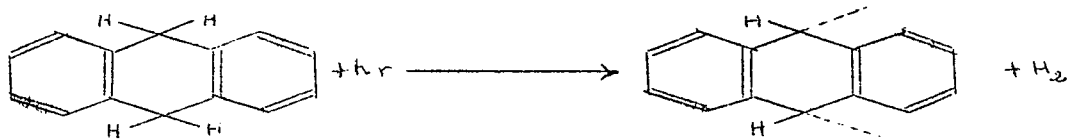
La reacción que se produce, puede formularse como sigue:



La cantidad que se formó de antraquinona 9.10. y que fué -- igual a 91.4%, no corresponde a la de la benzofenona que intervi<sub>u</sub>no en la reacción, lo que obliga a aceptar que la primera también se produce por otros caminos; entre estos tenemos a la fotopolime



rización del dihidro 9,10. antraceno en presencia del aire, acompañada por una oxidación:



Estas reacciones se comprobaron al someter una solución de dihidro 9,10. antraceno en acetona, a una exposición a la luz  $so$

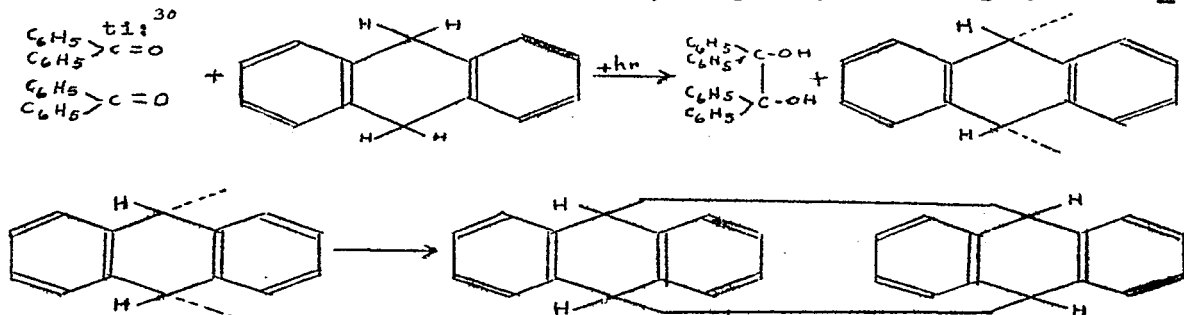
lar por 150 días, encontrándose 42.0% de diantraceno y 5.6% de antraquinona 9.10. Como se puede observar por los datos anteriores, la antraquinona 9.10. se forma en mucho mayor cantidad en presencia de la benzofenona,

Si la reacción anterior se practica sin la presencia del aire, después de una exposición a la luz solar de 263 días, se forma un 35.2% de diantraceno, sin producirse la antraquinona 9.10.

Fotopolimerización del dihidro 9.10.-antraceno en presencia de la benzofenona y en ausencia del aire.

Cuando esta reacción fotoquímica se conduce fuera de la presencia del aire, se obtiene diantraceno y benzopinacol con ausencia absoluta de antraquinona 9.10. A esta conclusión se llegó -- después de exponer al sol por 16 días y en ausencia del aire, una solución acetónica de dihidro 9.10. antraceno; formándose en ese tiempo 47.8% de diantraceno y un 60% de benzopinacol.

El mecanismo de la reacción se simplifica grandemente, y adquiere sencillez del esquema general de las reacciones estudiadas por Ciamician, Silber<sup>28</sup>, Weizmann, Bergmann, Hirshberg<sup>29</sup> y Banchet



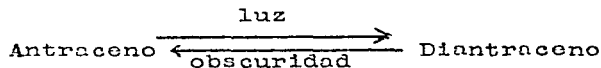
Punto de fusión del diantraceno.

Al diantraceno se le han asignado puntos de fusión que varían desde los 242° C. hasta los 280° C.<sup>32</sup> Linerberger<sup>7</sup> reporta valores de 243° a 245° C., Elbs de 272° a 274° C.<sup>3,32</sup>, Guntz y Minguin de 275° C.<sup>33</sup>, Luther y Weigert de 270 a 280° C.<sup>32</sup> Estos valores tan distintos probablemente se deben a que el diantraceno contiene como impureza a la antraquinona 9.10.<sup>5</sup> y según el tanto por ciento que contenga se obtienen valores que van desde los 248° C. hasta los 279°. En la fotopolimerización del dihidro 9.10. antraceno en solución acetónica y en ausencia del aire, se obtiene diantraceno con un P.F. de 258 a 259° C.

Despolimerización del diantraceno.

Como se asentó antes, la polimerización del antraceno es reversible; Linerberger<sup>7</sup> reportó que el diantraceno es inestable bajo la influencia del calor y que sometido a 244° C., se desdobra en moléculas sencillas de antraceno. Elbs<sup>3</sup> encontró que al calentar el diantraceno en naftalina hasta el punto de ebullición de esta sustancia (218° C.), se convierte parcialmente en antraceno y que la transformación es completa, calentándolo a 260° C. en difenilamina. Orndorff y Cameron<sup>3</sup> desdoblaron parcialmente al diantraceno en antraceno, calentándolo prolongadamente entre 230 y 235° C., pero la despolimerización pareció ser cuantitativa, cuando se funde el antraceno y se le añade diantraceno a temperaturas comprendidas entre 215° y 240° C.; encontraron que el material solidificado tenía el punto de fusión correspondiente al antraceno (P.F. = 217° C.) Orndorff y Cameron<sup>3</sup> comprobaron los tra

bajos reportados por Elbs. Luther y Weigert<sup>34,35</sup> demostraron que el cambio que se produce de antraceno en diantraceno a la luz solar se logra también sin necesidad de disolventes, pudiéndose utilizar antraceno sólido o en vapor; comprobaron al mismo tiempo la reversibilidad de la reacción y propusieron la formulación siguiente:



La reacción la estudiaron tanto cualitativamente como cuantitativamente; emplearon como fuente de iluminación una lámpara de mercurio. Al fotopolimerizar al antraceno disuelto en fenetol, se produce una fluorescencia en la región indigo-violeta del espectro. Según Porrin<sup>35</sup> esta fluorescencia persiste mientras se efectúa la polimerización; a la fluorescencia le corresponde una longitud de onda con un valor aproximado de 450  $\mu\mu$ . Taylor y Lewis<sup>35</sup> volvieron a examinar la absorción en la región visible, de las soluciones de antraceno en fenetol y encontraron dos bandas angostas de 475  $\mu\mu$  y 445  $\mu\mu$ , respectivamente; para sus cálculos tomaron la medida de estos valores o sea 460  $\mu\mu$ . En sus conclusiones asientan que la fluorescencia del sistema antraceno-diantraceno, es debida a que las moléculas de antraceno activadas comienzan a retornar a su estado normal y que en la fotopolimerización del antraceno, una molécula simple de esta substancia, se activa por absorción de luz azul y procede a reaccionar con otra molécula inactivada para formar el dímero.

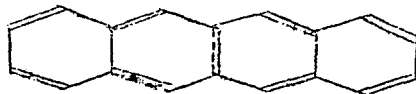
Capper y Marsh<sup>26</sup> trabajando con antraceno puro y en solución

fenetólica, demostraron que no absorbe en la región visible y - que tampoco se presentan las dos bandas a los  $475\text{m}\mu$  y  $445\text{m}\mu$ . Aclararon también que esas bandas son idénticas a las que le corresponden a una impureza del antraceno denominada Crisógeno; esta substancia es de color amarillo y le imparte este color al antraceno, pero si se elimina, el antraceno queda de color blanco. El antraceno puro muestra una fluorescencia azul violeta.

Miller y Baumann<sup>35</sup> demostraron que basta que el antraceno contenga 0.1% de naftaceno, para que cambie totalmente el espectro de fluorescencia.

El crisógeno fué reconocido por Fritzsche<sup>36</sup> como un hidrocarburo, se destruye fácilmente cuando se expone en solución xilénica a la luz solar, aparentemente verifica una polimerización parecida a la del antraceno, formando una substancia incolora la que al despolimerizarse regenera la substancia amarilla.

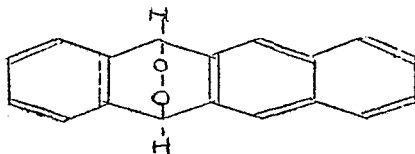
Lieberman<sup>37</sup> descubrió que el color amarillo del criseno es producido por una impureza, esta fué identificada mas tarde como crisógeno. Clar<sup>39</sup> encontró que esta impureza puede eliminarse calentando la solución xilénica del criseno a ebullición, en presencia de una pequeña cantidad de anhídrido maleico. Winters---tein<sup>37</sup> aisló al crisógeno por cromatografía y lo identificó por su espectro de absorción con el naftaceno;



Este hidrocarburo también se designa con los nombres de tetraceno o 2.3. benzantraceno.

Winterstein y sus colaboradores lo encontraron también como impureza acompañando al antraceno y al 1.2. benzocarbazol.

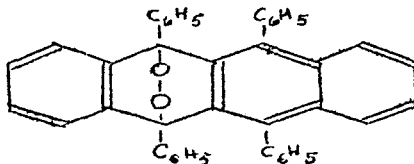
Fritzsche había observado que las soluciones de naftaceno, son rápidamente decoloradas en la presencia de la luz y del aire, formándose una sustancia cristalina que al ser calentada hasta fusión, recupera el color original del naftaceno. Mourcu y Dufraysse identificaron a la sustancia termolábil como el peróxido de naftaceno:



Muchos derivados del naftaceno producen también fotóxidos o peróxidos; se han preparado los correspondientes al difenil 9.10. naftaceno, difenil 9.11. naftaceno, trifenil 9.10.11. naftaceno, - tetrafenil 9.10.11.12. naftaceno, bis (p-tolil) 9.11, difenil 10. 12.naftaceno, tetrafenil 9.10.11.12. metil 2. naftaceno, bis (p-tolil) 9.11. difenil 10.12. dimetil 2.6. naftaceno, bis ( $\alpha$  naftil) 9.11. difenil 10.12. naftaceno, bis (p-bromofenil) 9.11. difenil - 10.12. naftaceno, bis (p-carboxifenil) 9.11. difenil 10.12. naftaceno, bis (p-metoxifenil) 9.11. difenil 10.12. naftaceno, bis(p-bromo fenil) 9.11 difenil 10.12. dibromo 2.6. naftaceno, y tetra p-bromo fenil 9.10.11.12. dibromo 2.6. naftaceno <sup>40</sup>.

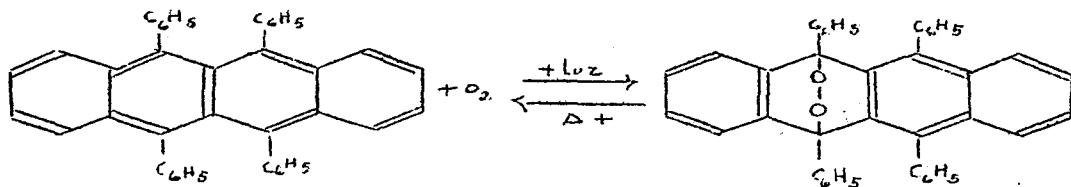
Posiblemente el más interesante es el correspondiente al te-

trafenil 9.10.11.12. naftaceno o rubreno;

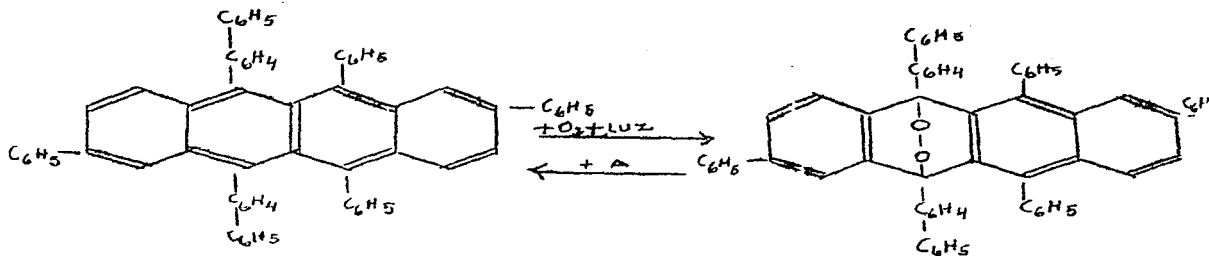


Su descubrimiento se debe a los brillantes trabajos de un grupo de investigadores franceses; la química de los fotóxidos o peróxidos aromáticos ha avanzado mucho gracias a Moureu, Dufraisse, Velluz, Duveen, Priou, Willemart y otros.

Moureu<sup>26</sup> y sus colaboradores, observaron que las soluciones de rubreno agitadas al aire y expuestas a la luz solar o artificial, pierden su color y su fluorescencia, produciendo el peróxido correspondiente, substancia que al ser sometida a un calentamiento pierde oxígeno y regenera al producto original; el fenómeno se puede formular como sigue:



Un derivado más complicado del naftaceno ha sido preparado - por Duveen y Willemart<sup>40</sup> y es el tetrafenil 2.6,10.12. bis, difenil 9.11. naftaceno; se comporta en forma idéntica al rubreno:



Tengo en proyecto investigar el comportamiento del naftaceno y de sus derivados en las reacciones fotoquímicas; por los datos anteriores se ve, que los fotóxidos que se producen son mucho más estables y por lo tanto más fáciles de estudiar que los que se -- originan en el caso del antraceno y de sus derivados.



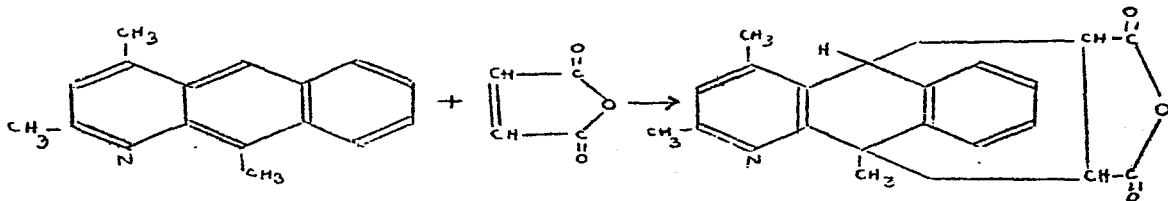
CONCLUSIONES.

En la fotopolimerización del antraceno se puede emplear, además de los disolventes usuales, al nitrobenzol.

La fórmula más aceptada para el antraceno es la quinoidea, - puesto que forma el producto de adición con el anhídrido maleico y además muchos derivados del antraceno, reaccionan en la misma forma con el reactivo de Diels Alder, como son los siguientes:

metil 9. antraceno, isopropenil 2. antraceno, cloro 2. antraceno, fenil 9. antraceno, bencil 9. antraceno, bromo 9. antraceno, nitro 9. antraceno, acetoxi 9. antraceno, dimetil 9.10 antraceno, ácido antraceno dipropiónico 9.10., dibromo 9.10. antraceno, dicloro 1.5. acetoxi 9. antraceno, dicloro 1.8. acetoxi 9. antraceno, dicloro 4.5. acetoxi 9. antraceno y difenil 9.10 antraceno<sup>41</sup>.

Los homólogos superiores del antraceno como el naftaceno<sup>41</sup> y el pentaceno<sup>43</sup>, también dan la reacción de Diels Alder; compuestos heterocíclicos como la trimetil 2.4.10. benzoquinolina<sup>42</sup>, -- reaccionan en forma parecida al antraceno:



Volviendo a estudiar la fotopolimerización del dihidro 9.10. antraceno, he investigado de un modo comparativo, la influencia -

de varios disolventes sobre dicha fotodimerización, tanto en presencia como en ausencia del aire.

En la reacción fotoquímica anterior, se pueden utilizar como disolventes además de los usuales, el nitrobenzono y la acetona.

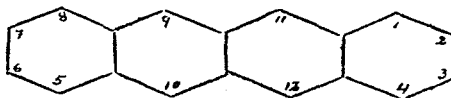
Si se emplea el dihidro 9.10. antraceno como donador de átomos de hidrógeno y la benzofenona como aceptora de los mismos, en un disolvente como la acetona, en presencia del aire la reacción fotoquímica se desarrolla en forma compleja; transformándose el dihidro 9.10. antraceno en su mayor parte, en antraquinona 9.10. (91.4%), reaccionando solamente un 22.4% de la benzofenona original. La misma reacción fotoquímica sin la presencia de la benzofenona origina solamente un 5.6% de antraquinona 9.10., se ve por lo tanto, que la benzofenona además de actuar como aceptora de átomos de hidrógeno, desempeña un papel catalítico en la fotoxidación del dihidro 9.10. antraceno en antraquinona 9.10.

Si la reacción fotoquímica con benzofenona, se conduce en ausencia del aire, el mecanismo de la reacción se simplifica mucho y se presenta tan sencillo como en el esquema general de las fotoreacciones estudiadas por Ciamician, Silber<sup>28</sup>, Weizmann, Bergmann, Hirsberg<sup>29</sup> y Banchetti<sup>30</sup>, en donde el dihidro 9.10. antraceno sustituye a los alcoholes primarios y secundarios, formándose solamente benzopinacol y diantracono.

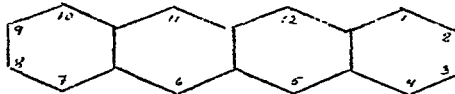
La acetona, presenta una acción favorable sobre la fotodimerización del dihidro 9.10. antraceno en diantracono, ya sea -- que se encuentre en presencia o en ausencia del aire.

El diantraceno que se forma fotopolimerizando al dihidro -- 9.10. antraceno en acetona y en ausencia del aire, no se encuentra impurificado por la antraquinona 9.10., le corresponde un P.F. de 240°C.

Nota.- En la numeración de las posiciones del naftaceno, se prefirió la utilizada en el Handbuch der Organischen Chemie de - Beilstein<sup>44,45</sup>, misma que utilizan los investigadores franceses<sup>40</sup>,



a la empleada por los autores ingleses<sup>26</sup> y americanos<sup>46,47</sup>,



porque la primera, sigue designando a las posiciones más reactivas del naftaceno 9 y 10., denominación que concuerda con la del homólogo inferior o sea el antraceno.

## PARTE EXPERIMENTAL.

Dimerización del antraceno sin disolventes.

Se depositó una capa delgada de antraceno (P. F. 208°-209°C.), entre dos placas de cristal y se expuso a la luz solar; a los 68 días de exposición no había cambiado el punto de fusión ni el color, pero a los 88 días de exposición se observó que el color no era uniforme, presentaba partes de un color más claro que el resto de ella, que originalmente tenía un color café intenso; a la porción de sustancia decolorada le correspondió un P.F. de 214°C., a los 104 días, se suspendió la exposición a la luz solar, se separó mecánicamente la parte decolorada y se disolvió en ácido acético, al resto de la sustancia se le dió el mismo tratamiento. A los productos cristalizados de ácido acético, les correspondió a a ambos, un punto de fusión de 210°C., por lo que se pulverizaron los cristales y se expusieron nuevamente a la luz solar por 109 días; al cabo de éste tiempo, el punto de fusión no sufrió ninguna variación.

La experimentación anterior demuestra, que el antraceno no se dimeriza sin disolventes con la luz solar de la ciudad de México.

Dimerización del antraceno en disolventes.A.- Disolvente: sulfuro de carbono.

Se procedió a purificar el sulfuro de carbono comercial, con el objeto de eliminarle el azufre que lleva disuelto, para lograr lo se destiló la sustancia en presencia de una pequeña cantidad de purpurina (bronce de cobre o polvos para dorar). La sustancia

purificada tiene un punto de ebullición a la presión de la ciudad de México de  $37^{\circ}\text{C}$ .

Se preparó una solución al 0.2% de antraceno (P.F.  $210^{\circ}\text{C}$ .) y se expuso a la luz solar difusa y a la directa, a los 57 días de exposición, no presentaba ningún precipitado; se eliminó el disolvente evaporándolo al vacío, siguiendo la técnica de Ch. Dufraisse y R. Priou<sup>15</sup> utilizada en el aislamiento del fotóxido del dimetoxi-antraceno; el residuo que quedó se disolvió en éter de petróleo y se filtró; el filtrado se recogió en una cápsula de porcelana, se tapó con un vidrio de reloj y se dejó en un cuarto obscuro; el disolvente se eliminó por evaporación a la temperatura ambiente. La parte insoluble en el éter de petróleo tiene un P.F. de  $240^{\circ}\text{C}$ ., se disolvió en ácido acético y se filtró, quedando un residuo insoluble insignificante; al filtrado se le añadió agua hasta enturbiamiento persistente; precipitó una sustancia que -- funde a  $255^{\circ}\text{C}$ . este valor se acerca al punto de fusión del diantraceno. El residuo que se obtuvo por evaporación del éter de petróleo, funde de  $190^{\circ}$ - $245^{\circ}\text{C}$ . y deja al fundir un anillo de sublimación de color amarillo en el tubo capilar, quizá originado por la presencia en esa mezcla de sustancias, de la antraquinona -- 9,10.

#### B.-Disolvente: Benceno.

Se preparó una solución de 1 g. de antraceno (P.F.  $208^{\circ}$ - $209^{\circ}\text{C}$ .) en  $130\text{ cm}^3$  de benceno; como la solución quedaba colorida se decoloró con carbón animal y se expuso a la luz solar difusa y a la directa sucesivamente; a los 14 días de exposición se formó un

precipitado cristalino, que separado por filtración, fundió a -- 264°-268°C.; el filtrado se expuso nuevamente a la luz solar. El precipitado anterior, se trató con ácido acético hirviente; la -- parte insoluble fundió a 258°-259°C., valor cercano al P.F. del diantracono, la soluble a 264°-265°C. En la sustancia de P.F. - de 258°-259°C., se practicó la prueba de la antrahidroquinona, pa -- ra identificar a la antraquinona 9.10. la cual resultó negativa, lo que demuestra que está constituido por el dímero.

El filtrado se dejó a la luz solar, se retiró a los 308 días de exposición; se formó un precipitado que fundió a los 280°C., dejando un anillo amarillo de sublimación en el tubo capilar.

#### C.-Disolvente: Nitrobenceno.

Se disolvió un 0.1 g. de antraceno (P.F. 208°-209°C.) en -- 10 cm<sup>3</sup> de nitrobenceno y se expuso a la luz solar; a los 98 días de exposición no se había formado ningún precipitado, se eliminó el disolvente arrastrándolo con vapor de agua, quedando un resi -- duo que se cristalizó en alcohol; fundió a 261°C., dejando un an -- llo amarillo de sublimado; dió reacción positiva a la prueba de la antrahidroquinona, por lo cual se cuantó la antraquinona 9.10., encontrándose un 59.3 %.

La experimentación anterior demuestra, que al dimerizarse el antraceno en disolventes, siempre hay formación simultánea de an -- antraquinona 9.10. El sulfuro de carbono y el benceno, correspon -- den a los disolventes clásicos empleados en esta fotopolimeriza -- ción, en cambio el nitrobenceno, nunca se había utilizado anterior -- mente.

Nota.- El antraceno utilizado en estas pruebas, fué de una calidad industrial.

Fotodimerización del dihidro 9,10. antraceno en disolventes.

A.- Disolvente: alcohol etílico.

(1).- Se disolvió 1 g. de dihidro 9,10. antraceno (P.F.  $110^{\circ}$  -  $111^{\circ}\text{C}.$ ) en alcohol etílico y se expuso a la luz solar; a los 13 días presentaba un abundante precipitado cristalino, el cual separado por filtración fundió a  $221^{\circ}$ - $22^{\circ}\text{C}.$ ; se le determinó el peso molecular por el método de Rast; para un punto de fusión medio de  $162^{\circ}\text{C}.$  (mezcla de la sustancia problema y alcanfor) le corresponde un peso molecular de 285; para otro de  $164^{\circ}\text{C}.$ , el valor alcanza a 333. El valor medio, o sea 309, indica la presencia de una cantidad importante de diantraceno (P.M. diantraceno = 356, P.M. antraquinona 9,10 = 208). La sustancia de P.F.  $221^{\circ}$ - $222^{\circ}\text{C}.$ , cristalizada en ácido acético fundió a  $260^{\circ}$ - $261^{\circ}\text{C}.$

El filtrado que se obtuvo al separar la sustancia de P.F.  $221^{\circ}$ - $222^{\circ}\text{C}.$ , se expuso nuevamente a la luz solar; a los 50 días de esta exposición la solución presentaba una coloración amarilla; se encontraron nuevos cristales, separados por filtración fundieron a  $203^{\circ}\text{C}.$  y dejan al fundir un anillo amarillo de sublimado; en esta determinación de punto de fusión, se calentó el block de aluminio de tal manera, que la temperatura aumentara  $3^{\circ}\text{C}.$  por cada dos segundos, con el objeto de evitar la despolimerización térmica del dímero.

La cantidad total de cristales formados en una exposición solar de 66 días, fué igual a 0.9 g. o sea un 90% de la substan-

cia original.

El filtrado tiene un olor parecido al del acetal, se expuso nuevamente a la luz solar por 107 días; se formó un precipitado insignificante. La exposición solar total fué de 170 días.

A los cristales de P.F. 263°C., se les practicó la prueba de la antrahidroquinona para identificar a la antraquinona 9.10., resultando ésta positiva. La substancia de P.F. 263°C., cristalizada de ácido acético fundió a 260°-261°C. Si se calienta el block de aluminio a 250°C. y en ese momento se carga con el tubo capilar que contiene a la substancia de P.F. 260°-261°C., manteniendo esta temperatura por 45 minutos, la substancia funde parcialmente; debido probablemente a una despolimerización térmica del dímero.

(2).- Otra solución de l.G. de dihidro 9.10. antraceno (P.F. 110°- 111°C.) en 100 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico, se expuso a la luz solar por 64 días; el precipitado formado se separó por filtración, fundió a 276°C; dió reacción positiva a la prueba de la antrahidroquinona, por lo que se le cuantó la antraquinona 9.10. encontrándose un 78.6 %.

El filtrado tiene un olor parecido al del acetal; se tomó una parte alícuota del mismo y se reunió con otra del filtrado de la prueba anterior, se procedió a cuantear el aldehído acético, encontrándose un 2.32 %. El filtrado original se expuso nuevamente al sol por otros 81 días y como ya no precipitaba más, se retiró del sol. (Exposición solar total de 175 días).

(3).- Con el objeto de ver si la antraquinona 9.10. se for-



maba independientemente de la fotopolimerización, se preparó una solución de 1 g. de dihidro 9.10. antraceno (P.F.  $110^{\circ}$ - $111^{\circ}$ C.) en alcohol etílico, se cubrió el matrás con un papel negro y se dejó en un cuarto oscuro; después de 52 días, no se encontró ningún precipitado; al añadirle agua a la solución precipita una sustancia que fundió a  $110^{\circ}$ - $111^{\circ}$ C. y pesó 0.9980 o sea un 99.80 % de la sustancia original. Se ve claramente que el dihidro 9.10. antraceno no sufrió ningún cambio.

B.- Disolventes: alcohol metílico.

(1).- Con el objeto de comparar la marcha de la fotoreacción, en disolventes parecidos, se prepararon dos soluciones, una disolviendo 1 g. de dihidro 9.10 antraceno (P.F.  $110^{\circ}$ - $111^{\circ}$ C.) en alcohol metílico y otra con la misma cantidad de sustancia en alcohol etílico, se expusieron a la luz solar; a los 27 días presentaban los dos un abundante precipitado cristalino pero de coloración distinta, el correspondiente a la solución en metanol, era amarillo, en cambio, el formado en el etanol era amarillo verdoso. Se separaron por filtración, se pesaron y se les determinó el punto de fusión. Los formados en la solución de metanol, pesaron 0.8246 g. que corresponden a un 82.46 % de la sustancia original y fundieron a  $248^{\circ}$ - $249^{\circ}$ C., los producidos en la solución de etanol, pesaron 0.7662 g. o sea un 76.62 % y fundieron a  $248^{\circ}$ - $254^{\circ}$ C. Los dos precipitados dan reacción positiva a la prueba de la antraquinona, se cuantó en ellos la antraquinona 9.10.; el primero tenía 61.6 % y el segundo 64.8 %.

Los filtrados respectivos de las soluciones originales, se -

expusieron nuevamente al sol; después de 19 días, presentaron -- cristales con la coloración respectiva que se indicó anteriormente; se separaron por filtración, se pesaron y se les determinó el punto de fusión. Los correspondientes a la solución metilica, pesaron 0.1356 g. (13.56 %) y fundieron a 268°-269°C.; los de la solución etilica pesaron 0.1384 g. (13.84 %) y funden a 275°C., al cuantear a éste último precipitado la antraquinona 9.10. formada, se encontró un 86.0 %.

Los filtrados respectivos, nuevamente se expusieron a la luz solar; después de 30 días de exposición, se volvieron a formar -- cristales; se separaron por filtración, se pesaron y se les determinó el punto de fusión. Los formados en el metanol, pesaron -- 0.0342 g. (3.42 %) y fundieron a 279°C.; los producidos en el -- etanol, pesaron 0.388 g. (3.88 %) y fundieron también a 279°C. La cantidad total de cristales formados en el metanol fué de -- 99.44 % de la substancia original y los del etanol, de 95.36 %.

Al filtrado etilico se le cuantó el aldehído acético y se encontró un 0.32 %.

Con los datos anteriores, se formó el siguiente cuadro comparativo:

Disolvente.	Dihidro 9. 10. antraceno	Exp. a la luz solar.	Precipitado cristalino.			Antraquinona 9.10. formada	Alceni do for mado
			Color.	Cantidad.	P.F.		
Metanol	1.0 g.	27 días	amarillo	0.8246 g. (82.46 %)	248°-250°C	61.6 %	
Etanol	1.0 g.	27 "	amarillo verdoso	0.7662 g. (76.62 %)	248°-250°C	64.8 %	
Metanol	0.1754 g.	46 "	amarillo	0.1356 g. (13.56 %)	269°-269°C		
Etanol	0.2378 g.	46 "	amarillo verdoso.	0.1384 g. (13.84%)	275°C.	86.0 %	
Metanol	0.0399 g.	76 "	amarillo	0.0342 g. ( 3.42 %)	279°C.		
Etanol	0.0984 g.	76 "	amarillo verdoso.	0.0368 g. ( 3.88 %)	279°C.		
Metanol		76 " total		0.9944 g. (99.44%) total			
Etanol		76 " total		0.9534 g. (95.34 %) total			0.32%

En donde observamos que al aumentar el P.F. del producto bruto, aumenta el porcento de antraquinona 9.10., bajando por consiguiente, el porcentaje del dímero.

C. Disolvente: Nitrobenzeno.

Se disolvió 0.1 g. de dihidro 9.10. antraceno (P.F. 110°-111°C) en Nitrobenzeno y se expuso a la luz solar; a los 60 días no había precipitado, a los 90 días se formó un precipitado cristalino; fundió a 275°C.

Al filtrado se le arrastró el disolvente con vapor de agua, - quedó un residuo que se cristalizó de alcohol etílico; fundió también a 275°C.; se reunió con el anterior, pesaron 0.0373 g. (37.7 %). Al cuantearle la antraquinona 9.10., se encontró un 71.8 %.

D. Disolvente: anhídrido acético.

Se preparó una solución de 1 g. de dihidro 9.10. antraceno - (P.F. 110°-111°C.) en anhídrido acético, se expuso a la luz solar por 45 días; se formó un precipitado cristalino que fundió a 270°C. Al añadirle agua al filtrado, precipitó otra substancia que fundió a 246°C., a éste último precipitado se le cuantó antraquinona 9.10 encontrándose un 68.0 %.

Al nuevo filtrado se le añadió agua en exceso, precipitó una substancia cristalina acompañada de una resina; los cristales fundieron a 190°C., recristalizada en ácido acético, fundieron a -- 275°C.

De la solución acética de la resina, se separó otra porción de cristales que fundieron a 275°C.

E.- Disolvente: acetona.

Se disolvió 0.5 g. de dihidro 9.10. antraceno (P.F. 110°-111°C) en 30 cm<sup>3</sup> de acetona y se expuso a la luz solar por 150 días; después de éste tiempo, la solución tenía una coloración amarillenta

y había precipitado, los cristales incoloros tenían un peso correspondiente al 42.0% de la substancia original, fundieron a 258°C., al añadirle agua al filtrado, precipitó otra substancia que contenía 5.6% de antraquinona 9.10.

La cantidad de antraquinona 9.10. formada en éste disolvente es sumamente pequeña si se compara con la formada en los otros disolventes:

Disolventes.	Dihidro 9.10. antraceno.	Exp. a la luz solar.	P.F.	Antraquinona 9.10
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.0 g.	64 días	276°C.	78.6 %
CH <sub>3</sub> OH	1.0 g.	27 "	248°-250°C	64.8 %
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0.1 g.	90 "	275°C.	71.8 %
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	1.0 g.	45 "	246°C.	68.0 %
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0.5 g.	150 "	205°C.	5.6 %

Por la experimentación anterior se concluye que al dimerizar se el dihidro 9.10. antraceno en disolventes y en presencia del aire, siempre se forma la antraquinona 9.10.

Fotopolimerización del dihidro 9.10. antraceno en disolventes fuera del contacto del aire.

A.- Disolvente: alcohol etílico.

Se preparó una solución de 1 g. de dihidro 9.10. antraceno (P.F. 110°-111°C.) en alcohol etílico, se pasó por un recipiente de cristal, de cuello estrecho y alargado; se le hizo el vacío y se soldó el cuello con la ayuda del soplete, se expuso a la luz solar; a los 25 días de exposición no se había formado el precipi

tado, encontrándose a los 90 días, un precipitado de color blanco a diferencia de los que se obtuvieron en los casos anteriores. Se continuó la exposición por 127 días, como el precipitado no aumentaba sensiblemente, se retiró del sol. (Exposición solar total de 212 días).

Se rompió el cuello del recipiente dentro del alcohol etílico, se separaron los cristales por filtración, pesaron 0.1258 g. (12.58%) y fundieron a 235°-240°C. y dieron reacción negativa a la prueba de la antrahidroquinona; el filtrado se concentró a baño de María a la décima parte de su volumen, precipitó otra sustancia, el líquido que sobrenadaba tenía un olor aromático agradable; los cristales separados por filtración, pesaron 0.4845 g. (48.45%) y fundieron a 96°C.

Al nuevo filtrado se le añadió agua hasta enturbiamiento persistente y se dejó en reposo, a las 24 hrs. se había formado otra nueva porción de cristales, pesaron 0.0182 g. (1.82%) y fundieron a 92°C.

Al filtrado resultante, se le volvió a agregar agua hasta en turbiamiento persistente, dejándose un día en reposo, los cristales formados pesaron 0.0538 g. (5.38%) y fundieron a 96°C.

Al filtrado obtenido, se le añadió agua en exceso, de manera de que la precipitación fuera total, después de una noche de reposo, se encontró un precipitado de color blanco, pesó 0.0292 g. (2.92%) y fundió a 96°-160°C.

El nuevo filtrado quedó turbio, por lo que se lavó 3 veces con éter etílico desapareciendo la turbidez; al evaporar la capa etérea quedó un residuo semifluido, parecido a una resina, pesó

0.0346 g. (3.46%).

Los precipitados de punto de fusión  $96^{\circ}$ ,  $92^{\circ}$  y  $96^{\circ}\text{C}$ . respectivamente, se reunieron y se recrystalizaron de alcohol etílico, fundieron a  $108^{\circ}\text{C}$ .

Por el experimento anterior se concluye que 1 g. de dihidro 9.10. antraceno (P.F.  $110^{\circ}$ - $111^{\circ}\text{C}$ .) disuelto en alcohol etílico y fuera del contacto del aire, sometido a una exposición solar de 212 días, produce un 12.58% de diantraceno sin formación de antraquinona 9.10. queda un 55.65 % de dihidro 9.10. antraceno sin -- reaccionar, otro de 2.92% impurificado por otra substancia y un - 3.46% de una resina, probablemente constituida por un producto de hidrogenación, lo cual explicaría el destino, del volumen de hidrógeno desprendido por el dihidro 9.10. antraceno al dimerizarse; el volumen de hidrógeno sería de  $21.7\text{ cm}^3$ , calculado tomando como base la cantidad del dímero formado y en las condiciones en la - ciudad de México. (Presión de 586 mm. y  $21^{\circ}\text{C}$ .).

#### B.- Disolvente: acetona.

Se disolvieron 0.5 g. de dihidro 9.10. antraceno (P.F.  $110^{\circ}$ - $111^{\circ}\text{C}$ .) en  $40\text{ cm}^3$  de acetona, se pasaron a un recipiente de cristal idéntico al utilizado en el experimento anterior, se le hizo el vacío y se soldó el cuello a la flama del soplete, la solución se expuso a la luz solar por 263 días; se formó un precipitado -- cristalino, presentando la solución una coloración amarilla sumamente débil.

Se rompió el cuello del matraz dentro del alcohol etílico; - se observó que el vacío no había sido eficiente y que por lo tan-

to, en la fotodimerización estuvo presente una pequeña cantidad de aire, lo cual viene a explicar la coloración amarillenta de la solución, debido a la formación de una pequeña cantidad de antraquinona 9.10.

Los cristales se separaron por filtración; pesaron 0.1760 g. que corresponden a 35.2% de la sustancia original, fundieron a 240°C. y dieron reacción negativa a la prueba del oxantranol, por lo tanto no se encontraban impurificados por la antraquinona 9.10.

Al filtrado obtenido al separar los cristales de P.F. 240°C. se le añadió agua hasta enturbiamiento persistente y se dejó en reposo por una noche. Se formó un precipitado que fundió a 210°C-255°C., deja al fundir un anillo amarillo de sublimación apenas perceptible; cuanté antraquinona 9.10. dando resultado negativo, lo que demuestra que la pequeñísima cantidad formada de antraquinona 9.10. es incuanteable.

Al nuevo filtrado, se le añadió agua hasta enturbiamiento persistente y se dejó en reposo por una noche, no se formó ningún precipitado, por lo que se le añadió más agua y se volvió a dejar en reposo por tres días, no se logró que precipitara, evaporándose el disolvente a baño María; el residuo que se obtuvo tenía un color blanco amarillento y fundió a 170°C. Se colocó en un vidrio de reloj y se observó que la superficie tomaba una coloración amarilla definida, debido probablemente a que contenía huellas del disolvente y por encontrarse a la luz difusa y al contacto del aire, parte de la sustancia se oxidaba transformándose en antraquinona 9.10.



Con los datos anteriores se formó el siguiente cuadro comparativo:

Fotodimerización del dihidro 9.10. antraçeno en disolventes y en ausencia del aire.

Disolvente.	Dihidro 9.10. antraceno.	Exp. a la luz solar.	Diantraceno formado.	P.F.
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.0 g.	212 días	0.1258 g. (12.58%)	235° 240°C.
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0.5 g.	263 "	0.1760 g. (35.20%)	240°C.

Por los datos anteriores se concluye, que la cantidad de -- diantraceno formada en la acetona, es superior a la producida en el alcohol etílico y que por lo tanto es de recomendar el uso de éste disolvente, que nunca se había empleado anteriormente en esta fotoreacción.

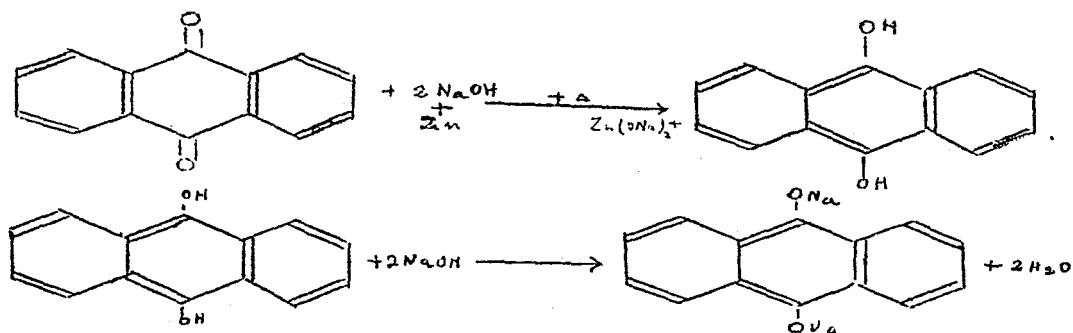
#### Cuanteo de la antraquinona 9.10.

Para el cuanteo de la antraquinona 9.10., se modificó simplificando, la técnica empleada por Nelson y Senseman.<sup>48</sup>

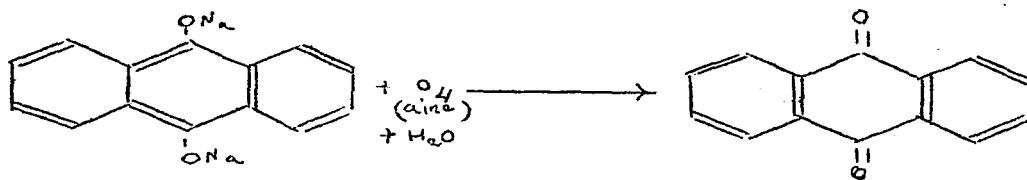
Se encontraron resultados muy aceptables, trabajando en la forma siguiente:

Se pesa 0.05 g. de antraquinona 9.10., se mezcla con 1 g. de polvo de zinc y se transforma en antrahidroquinona, suspendiendo la mezcla y calentando a hervir por 5 minutos, en sosa cáustica al 5%.

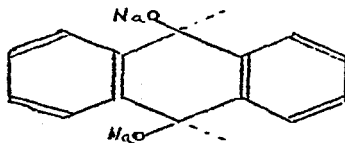
La reacción que se produce es la siguiente:



Filtrando en caliente y rápidamente por un tubo de Allihn, pasa disuelta la sal sódica de la antrahidroquinona con un intenso color rojo sangre. Agitando al aire la solución se oxida el producto precipitando la antraquinona 9.10.



Dufraise y Priou<sup>25</sup>, explican la precipitación de la antraquinona 9.10. con el oxígeno del aire, por medio del biradical libre:



El precipitado de antraquinona 9.10. se filtra usando dos papeles filtro previamente pesados, se lava con HCl al 0.5%, después con agua destilada, se seca durante 3 días en un desecador de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y por último se pesa con un solo papel filtro, se vuelve al desecador y se repite la pesada hasta obtener un peso constante. El otro papel filtro se pesa independientemente y el aumento de peso se resta del precipitado. Con esta técnica se obtiene una sensibilidad de 99.2 a 99.6%.

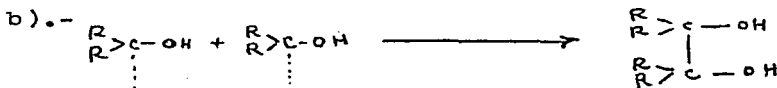
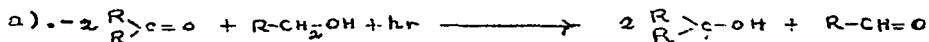
El precipitado de antraquinona 9.10. también se puede filtrar por un micro Buchner de 0000 y en este caso se pesa directamente.

El método anterior también se puede utilizar con fines cualitativos.

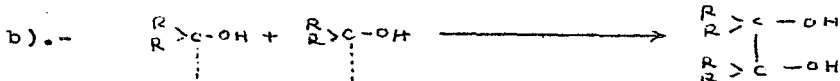
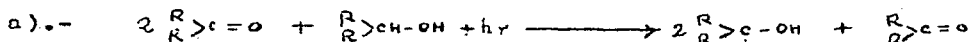
Empleo del dihidro 9.10. antraceno como donador de átomos de hidrógeno y de la benzofenona como aceptora de los mismos.

Las reacciones fotoquímicas que se producen entre los alcoholes primarios o secundarios y las cetonas, estudiadas por Ciamician, Silber<sup>28</sup>, Weizmann, Bergmann, Hirshberg<sup>29</sup> y Banchetti<sup>30</sup>, pueden representarse por la formulación general siguiente:

(1)



(2)

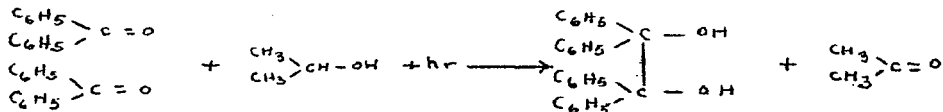


Las reacciones anteriores se encuentran caracterizadas por que dan origen a oxidaciones y reducciones paralelas, en donde los alcoholes actúan como donadores de átomos de hidrógeno y las cetonas, comoceptoras de los mismos.

Tomando como base la gran facilidad que tiene el dihidro-9.10. antraceno para deshidrogenarse y transformarse en diantraceno (en ausencia del aire) o en antraquinona 9.10. y diantraceno (en presencia del aire), se ensayó como sustituto de los alcoholes, en una reacción fotoquímica del tipo antes indicado, usando la benzofenona como aceptora de átomos de hidrógeno.

En primer lugar se procedió a buscar un disolvente, que no tuviera ninguna acción sobre la benzofenona, encontrando que la acetona reunía las condiciones necesarias; puesto que en una solución de 1 g. de benzofenona (P.F. 45°C.) en 20 cm<sup>3</sup> de acetona, expuesta a la luz solar por 111 días, no se produjo ningún cambio; evaporando al disolvente queda como residuo la benzofenona (P.F. 45°C.)

Con el objeto de familiarizarse con este tipo de reacciones fotoquímicas, se preparó benzopinacol usando benzofenona e isopropanol:



Se empleó la técnica de Bachmann, verificada por Johnson y Snyder<sup>49</sup>.

Se preparó una solución de 1.5 g. de benzofenona (P.F. 45°C.) en 8.5 cm<sup>3</sup> de isopropanol y se le añadió una gota de ácido acético glacial, se expuso a la luz solar; a las 4 horas de exposición se había formado un precipitado blanco, a las 24 hrs. había aumentado notablemente, después de 56 hrs. el precipitado permaneció sin cambio. La exposición solar total a que se sometió fué de 13 días.

El precipitado se vertió sobre hielo y se filtró por succión, lavándolo con 1 cm<sup>3</sup> de isopropanol; pesó 1.4156 g. (94.37%) y -- fundió a 186°- 187°C.

El isopropanol utilizado en el lavado del benzopinacol, precipitó al añadirle agua, separada la substancia por filtración -- fundió a 176°C. y corresponde a un 0.88 %.

Con el objeto de ver si el benzopinacol se formaba más rápidamente en ausencia del aire que en presencia del mismo, se preparó una solución de 1 g. de benzofenona (P.F. 45°C.) en 10 cm<sup>3</sup> de isopropanol con una gota de ácido acético glacial y se pasó -- a un recipiente de cristal de cuello angosto y alargado; se le -- hizo el vacío y se fundió el cuello con la flama del soplete. Se

expuso a la luz solar por 12 días; el precipitado se formó a las 4 hrs. como en el caso anterior. Se rompió el cuello del recipiente y se vertió su contenido sobre hielo, se filtró y se lavó con alcohol etílico; pesó 0.9110 g. (91.10 %) y fundió a 186°-187°C.

El alcohol etílico utilizado en el lavado del benzopinacol precipitó al agregarle agua; fundió a 163°C. y corresponde a un 1.24 %.

Por los datos anteriores se concluye que el aire no tiene ninguna acción en esta reacción fotoquímica.

El isopropanol, se puede substituir con alcohol etílico de 96°. Una solución de 1 g. de benzofenona (P.F. 45°C.) en 10 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico con una gota de ácido acético glacial, expuesta a la luz solar por 8 días; formó 79.62% de benzopinacol (P.F. 186°- 187°C.). En el filtrado se recuperó otro 5.0% de benzopinacol impuro P.F. 174°C.

Otra solución etílica idéntica a la anterior, expuesta a la luz solar por 21 días, formó 85.9% de benzopinacol (P.F. 186°- - 187°C.) recuperándose en el filtrado, otro 5.7% de benzopinacol impuro P.F. 170°C. Del mismo filtrado se aisló una substancia resinsosa que le correspondió un 4.1% calculada de la benzofenona y fundió a 76°C., le correspondió un P.M. de 200, determinado por el método de Rast.

Familiarizado con estas reacciones fotosintéticas, se procedió a substituir a los alcoholes con el dihidro 9.10. antraceno, investigando su acción en presencia y en ausencia del aire.

A.- Reacción fotoquímica en presencia del aire.

Se disolvieron en 40 cm<sup>3</sup> de acetona, 1 g. de benzofenona - (P.F. 45°C.) y otro de dihidro 9.10 antraceno (P.F. 110°-111°C.), (relación molecular 1:1) y se expusieron a la luz solar; a los 5 días se formó un precipitado cristalino, amarillo y abundante, - presentando la solución una coloración amarilla intensa, a los 9 días, el precipitado seguía aumentando, se dejó finalmente a una exposición solar total de 44 días.

El precipitado cristalino, se separó por filtración, pesó 1.0204 g. y fundió a 277°C., dejando un anillo amarillo de sublimación. Sometido a la prueba de la antrahidroquinona dió reacción positiva por lo que se cuantó la antraquinona 9.10, encontrándose se un 91.40%. El dato anterior nos indica que un 83.0% de dihidro 9.10. antraceno se transformó en antraquinona 9.10.

Para determinar la cantidad de benzofenona que intervino en la reacción fotoquímica, se cuantó con la meta dinitro 2.4. fenil hidrazina, siguiendo la técnica de Iddles, Low, Rosen y Hart<sup>50</sup>.

Al filtrado que se obtuvo al separar la sustancia de P.F. 277°C., se le eliminó la acetona por medio de una corriente de aire; quedó un residuo cristalino, con un olor intenso, parecido al del ácido acético, para eliminarle las huellas de acetona, se calentó a baño de María por 1 hora; el residuo pesó 0.9588 g.

El residuo anterior se disolvió en 20 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico y la solución se aforó a 100 cm<sup>3</sup>. Si la benzofenona no hubiera reaccionado la solución debería encontrarse al 1 %.

De la solución anterior se tomaron 3 muestras y se preci-

pitaron con una solución de meta dinitro 2.4.fenil hidrazina en Hcl 2 N., se dejaron en reposo por tres días y se filtraron por crisoles de Gooch, previamente secados y pesados.

Se obtuvieron resultados de 77.4, 78.8 y 76.8% (promedio de 77.6%). El dato anterior permitió conocer la cantidad de benzofenona que intervino en la reacción, le correspondió un 22.4%.

El 22.4% de benzofenona debe haber formado 22.5 % de benzopinacol, calculado el último dato aceptando la transformación - cuantitativa de la benzofenona en benzopinacol y necesitó para efectuarla 11.0% del dihidro 9.10. antraceno, cantidad que daría origen a su vez a 12.1 % de antraquinona 9.10. (calculado aceptando también su transformación cuantitativa).

Llama poderosamente la atención, el hecho de que el dihidro 9.10. antraceno disuelto en acetona y expuesto a la luz solar por 150 días, solamente produce un 5.6% de antraquinona 9.10. pero si se le agrega benzofenona, la cantidad de antraquinona - 9.10. aumenta en forma verdaderamente notable, puesto que se encuentra en un 91.4%. (correspondiendo a ésta cantidad un 12.1% formada exclusivamente por la benzofenona).

#### B.- Reacción fotoquímica en ausencia del aire.

(1). Se preparó una solución de 0.5 g. de dihidro 9.10. antraceno (P.F. 110°-111°C.) y 0.5 g. de benzofenona (P.F. 45°C.) en 50 cm<sup>3</sup> de acetona, se pasó a un recipiente de cristal idéntico a los utilizados en las reacciones fotoquímicas en ausencia del aire y descritos anteriormente, se soldó y se expuso a la luz solar por 16 días.



(2). Otra solución preparada en igual forma y con la misma técnica se expuso también a la luz solar por el mismo tiempo.

En la primera se había formado un precipitado blanco cristalino, permaneciendo incolora la solución; se sumergió el cuello del recipiente en alcohol y se rompió. Separado el precipitado cristalino por filtración, pesó 0.0970 g. (19.4%) y fundió a 258°C. (diantraceno impurificado por benzopinacol).

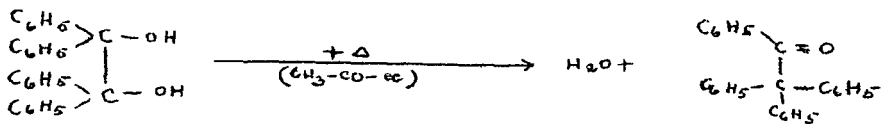
En la segunda, también se había formado el precipitado blanco cristalino, pero la solución presentaba una ligera coloración amarilla, al romper el cuello del recipiente dentro del alcohol etílico, se observó que el vacío había sido defectuoso, lo que explica la coloración de la solución. Separado por filtración pesó 0.0899 g. (17.98 %) y fundió a 258°-259 °C.

El filtrado de la muestra (1), se concentró a baño de María; precipitó una sustancia que fundió a 165°-180°C., pesó 0.2689 g. (53.78%). Por el punto de fusión se ve que la sustancia está constituida por benzopinacol impuro.

Al filtrado obtenido al separar la sustancia de P.F. 165°-180°C., se le añadió agua en exceso para producir una precipitación total, se obtuvo una sustancia resinosa.

Con el objeto de cuantear el benzopinacol presente en la sustancia de P.F. 165°-180°C., se transformó en benzopinacolona, para lo cual se disolvió en cloruro de acetilo y se reflujo por una hora <sup>51</sup>;

La reacción que se produce es la siguiente:



Para precipitar al producto se le añadió un exceso de agua, se dejó en reposo por 24 hrs. y se filtró, fundió a 175°-180°C. (benzopinacolona P.F. 178°-179°C.) P.F. mixto de 178°-179°C.

Se trató de cuantear la benzopinacolona con la meta dinitro 2.4.fenil hidrazina, siguiendo la técnica de Iddles, Rosen, Low y Hart<sup>50</sup>, pero después de muchos ensayos infructuosos se llegó a la conclusión de que no puede utilizarse este método, porque la benzopinacolona que es totalmente insoluble en el agua, precipita parcialmente sin reaccionar, cuando se le agrega el reactivo que va disuelto en HCl 2 N.

Al filtrado de la muestra (2), se le añadió agua hasta enturbiamiento persistente, el precipitado obtenido pesó 0.3396 g. (67.92%) y fundió a 172°-180°C., se pasó a un vidrio de reloj y se observó que la superficie tomaba un color amarillento, debido probablemente a que el dihidro 9.10. antraceno que no había reaccionado y que se encontraba humedecido con alcohol etílico, se oxidó al aire transformándose en antraquinona 9.10.

A la substancia de P.F. 172°-180°C. se trató de disolverla en alcohol etílico hirviendo; la parte insoluble fundió a 198°-210°C., se le determinó un punto de fusión mixto con diantraceno de P.F. 240°C., fundió a 231°-240°C., le corresponde un peso de

28.4%.

A la parte soluble en alcohol etílico, se le agregó con resultados negativos meta dinitro 2,4. fenil hidrazina con el objeto de precipitar a la benzofenona que no hubiera reaccionado.

De la fracción soluble en alcohol se logró aislar una sustancia que correspondió a un 30.0% y fundió a  $150^{\circ}$ - $180^{\circ}\text{C.}$ , se le determinó un punto de fusión mixto con benzopinacol (P.F. -  $182^{\circ}$ - $183^{\circ}\text{C.}$ ), fundió a  $166^{\circ}$ - $182^{\circ}\text{C.}$ , cristalizada en benceno - fundió a  $180^{\circ}\text{C.}$

Por los datos anteriores se concluye que el dihidro 9.10 antraceno y la benzofenona disueltas en acetona, verifican una reacción fotoquímica en ausencia del aire, transformándose exclusivamente en diantraceno y benzopinacol respectivamente.

SEGUNDA PARTE

T I M O Q U I N O N A

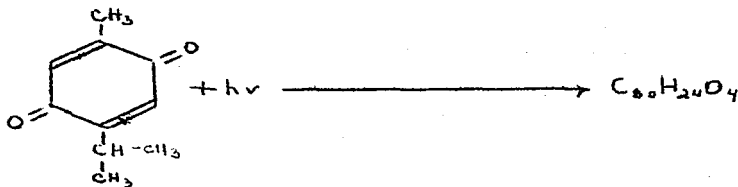
## FOTOPOLIMERIZACION DE LA TIMOQUINONA.

Otra fotodimerización interesante es la que se produce en la timoquinona; el dímero que se origina fué designado por su descubridor Lallemand<sup>51</sup>, con el nombre de oxitimoílo; más tarde -- Liebermann e Ilinski<sup>52</sup> lo llamaron politimoquinona.

El carácter de dímero de esta substancia fué establecido por Lagodzinski y Matescu<sup>51</sup>.

La dimerización se logra exponiendo a la luz solar una capa muy delgada de timoquinona, comprimida entre dos vidrios. Se obtienen mejores resultados siguiendo la técnica descrita por -- Smith y Tess, que consiste en disolver la timoquinona en éter etílico, e impregnar con la solución etérea las paredes de una campana de cristal; al evaporarse el disolvente queda adherida a las paredes, una película muy fina de timoquinona.

La fotopolimerización se puede formular como sigue:



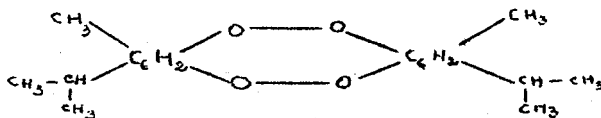
la reacción se produce con buen rendimiento en una exposición a la luz solar de cinco días.

La ditimoquinona se encuentra impurificada por una substancia resinosa semi fluida que, cuando la exposición se prolonga

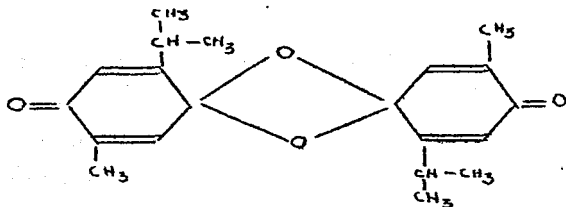
por muchos días (50), y se aumenta, solidifica lentamente, haciendo bajar el rendimiento del dímero. La impureza corresponde probablemente, a un proceso de polimerización más complicado que el que da lugar a la ditimoquinona.

Si la fotopolimerización se conduce en disolventes no se forma la ditimoquinona, se obtiene una sustancia aceitosa soluble en disolventes orgánicos que no se pudo cristalizar.

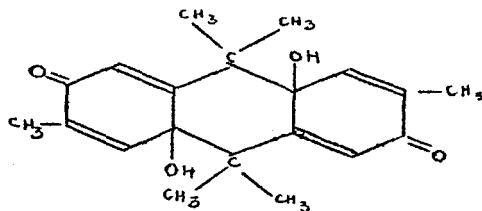
Se han propuesto para el dímero, varias fórmulas de constitución:



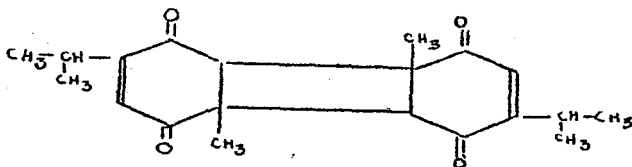
(I)



(II)



(III)



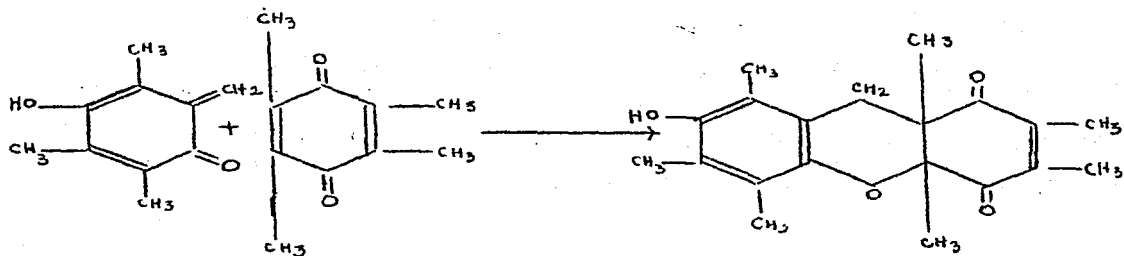
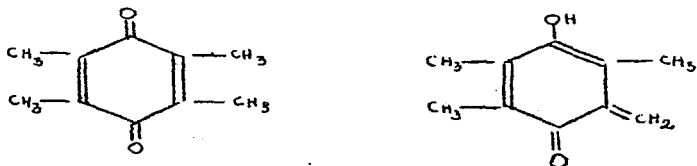
(IV)

la (I) fué debida a Liebermann e Ilinski<sup>57,52</sup>, la (II) a Lagodzinski y Matescu, la (III) y la (IV) fueron propuestas por Smith y Tess<sup>51</sup>.

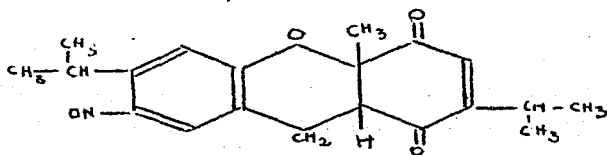
También se pensó en una fórmula parecida a la diduroquinona.

La duroquinona (tetra metil 2,3,5,6, p.benzoquinona), se dimeriza en presencia de reactivos alcalinos usando disolventes polares y se transforma en diduroquinona; Smith, Tess y Ulliyot<sup>53</sup> han propuesto un mecanismo que explicaría la dimerización y en

donde intervienen formas isómeras, tautoméricas del monómero; estas formas se unirían entre sí, por una simple adición a un sistema diénico conjugado:



Teniendo en cuenta lo anterior, la ditimoquinona podría tener la siguiente fórmula <sup>5a</sup>:





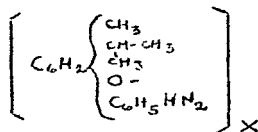
Se conocen una serie de reacciones, que hacen pensar que la fórmula más probable para el dímero es la (IV) propuesta por -- Smith y Tess .

Sin embargo, a la fórmula anterior se le hacen varias objeciones; la primera, es la reacción que verificaron Smith y Tess<sup>57</sup> con la ditimoquinona y el yuduro de metil magnesio; demuestra la presencia de hidrógeno activo correspondiente a un agrupamiento oxihidrilo. Se ha tratado sin éxito la preparación de derivados de ese grupo funcional.

Encontré que la ditimoquinona no forma la quinhidrona correspondiente, tampoco pude obtener la dinitro 2.4.fenil hidrazona.

Las reacciones anteriores no concuerdan con la estructura de la fórmula (IV).

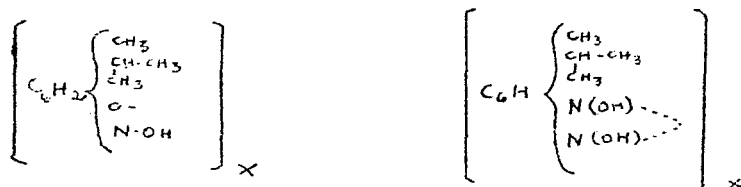
Sin embargo, Liebermann e Ilinski<sup>52.54</sup> prepararon una difenil hidrazona de la ditimoquinona, la llamaron fenil hidrazona de la politimoquinona y le asignaron la fórmula siguiente:



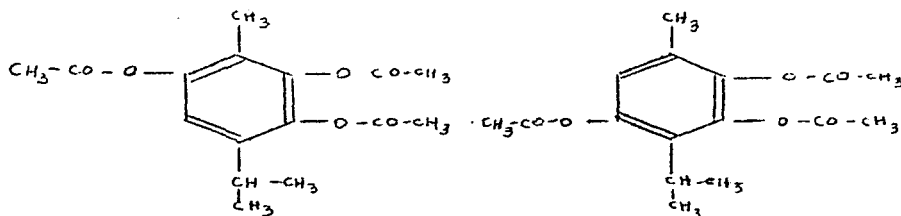
La ditimoquinona forma una dioxima y una tetraoxima, lo que estaría de acuerdo con la estructura de la fórmula (IV).

Fueron Liebermann e Ilinski<sup>52.54</sup>, quienes prepararon por primera vez, a la dioxima y a la tetraoxima de la ditimoquinona, de

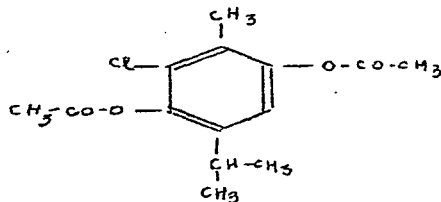
signándolas con los nombres de politimoquinona monoxima y politi-  
modioxima respectivamente, con las fórmulas siguientes:



Algunas reacciones producen el desdoblamiento del dímero y dan origen a derivados del monómero; por ejemplo en la reducción acetilante, encontré que se forma el derivado diacetilado de la timohidroquinona; el producto es distinto a cualquiera de los - que se forman en la reducción acetilante de Thiele<sup>55</sup> (anhídrido - acético y ácido sulfúrico):



lo mismo del que se origina con el cloruro de acetilo<sup>56</sup>:



El dímero se despolimeriza parcialmente cuando se calienta rápidamente a 232°C. (punto de ebullición del monómero); en el destilado se encuentra a la timoquinona. 51

#### CONCLUSIONES.

A pesar de los estudios que se han hecho sobre la fórmula estructural de la ditimoquinona, ésta continúa siendo un problema, puesto que algunas veces se manifiesta con cuatro agrupamientos carbonilos formando la tetraoxima correspondiente y en otras aparece hidrógeno activo de un agrupamiento oxihidrilo, o bien no se manifiesta como quinona, ya que no forma la quinhidrona respectiva.

La reducción acetilante de la ditimoquinona produce diacetil timohidroquinona, lo cual demuestra que el dímero se puede desdoblar con relativa facilidad.

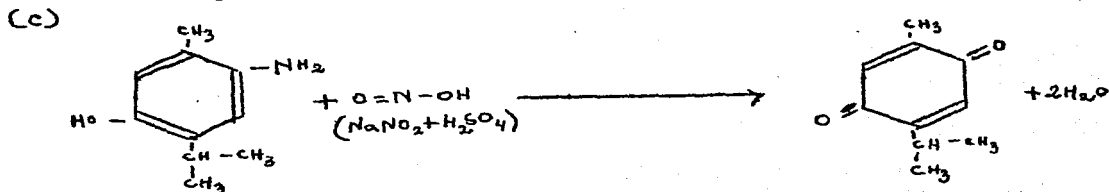
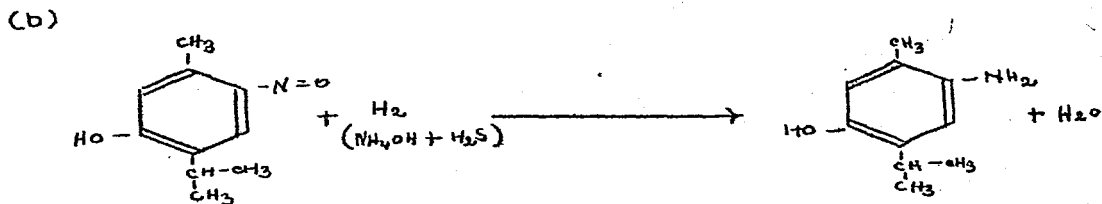
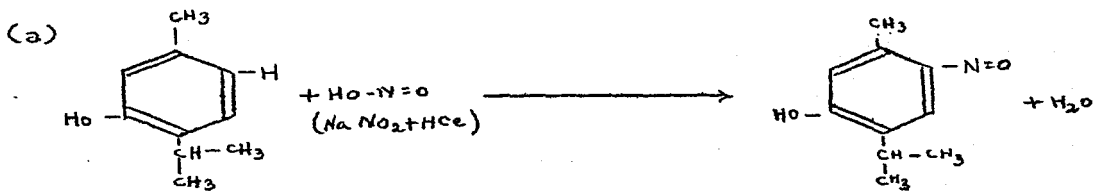
El estudio de la sustancia resinosa que se forma con la ditimoquinona al fotopolimerizar a la timoquinona, probablemente de una información sobre la constitución del dímero.

## PARTE EXPERIMENTAL.

Preparación de la timoquinona (metil 2.isopropil 5.para benzoquinona).

Se utilizó el método de Kremers, Wakeman y Hixon verificado por Clarke y Noller<sup>57</sup> y que consiste en (a) nitrosar al timol; (b) reducir al producto para transformarlo en aminotimol y (c) oxidar a éste último, para formar la timoquinona.

El procedimiento se puede formular de la manera siguiente:



La timoquinona se separa de las sustancias que la impurifican arrastrándola con vapor de agua.

La nitrosación del timol, se obtuvo con magníficos resultados (98.7%), al producto bruto le correspondió un P.F. de 144°-145°C., el rendimiento bajó al cristalizarlo en benceno (76.5%), P.F. 159°-160°C.

La reducción del nitrosotimol se logró sin ninguna dificultad, pero es muy conveniente oxidar de inmediato al aminotimol, porque se descompone con relativa facilidad con el oxígeno del aire.

En la última fase o sea la oxidación del aminotimol, se obtuvo un 67.5% de timoquinona P.F. 44°-45°C., se envasó en un frasco de color ámbar y además se protegió con un papel negro.

#### Preparación de la Ditimoquinona.

Se utilizó la técnica de Smith y Tess<sup>51</sup>; se disolvió 1 g. de timoquinona P.F. 44°-45°C. en éter etílico, se pasó a un recipiente de cristal con capacidad de 15 litros y se extendió por sus paredes de manera que al evaporarse el disolvente, dejara una capa muy fina de timoquinona; se expuso a la luz solar observándose que el color amarillo de la timoquinona se oscurecía a las 24 horas de exposición; se dejó por 5 días. Se raspó la capa de sustancia de las paredes del recipiente de cristal y se removió con éter etílico, lavando varias veces con este disolvente el recipiente. Al evaporarse el disolvente, se obtuvo la ditimoquinona y una sustancia con aspecto de resina.

La ditimoquinona pesó 0.565 g. (56.5%) y fundió a 188°-189°C. Se cristalizó de alcohol etílico y se obtuvo un 43.5% con P.F. de

197°-198°C.

Al filtrado obtenido al separar los cristales de ditimoquinona, se le añadió agua hasta enturbiamiento persistente, precipitó otra sustancia que pesó 0.012 g. (1.2%) y fundió a 168°-169°C., constituida por ditimoquinona impura.

La sustancia con aspecto de resina se disolvió en éter etílico, se pasó a un matraz, se dejó evaporar el disolvente, se volvió a exponer a la luz solar por 10 días y permaneció inalterable.

Otra muestra de 5 g. de timoquinona P. F. 44°-45°C., se expuso a la luz solar por 15 días siguiendo la técnica anterior; al raspar la capa del dímoro, se volvió a encontrar la sustancia con aspecto de resina, por lo que se dejó nuevamente a la luz solar por 35 días más, o sea una exposición total de 50 días.

Toda la capa de sustancia presentaba un aspecto resinoso, de color negrusco, se le añadió éter etílico y se lograron separar dos sustancias: una soluble y otra insoluble.

La soluble tenía un color amarillo obscuro, fundió a 164°-194°C., con un rendimiento de 18%; cristalizada de alcohol etílico fundió a 195°-196°C., con rendimiento de 14% de ditimoquinona.

De la resina insoluble en el éter etílico se pudo obtener por extracciones sucesivas con este disolvente, otra sustancia de P.F. 178°-186°C., con un rendimiento de 12%; cristalizada de alcohol etílico fundió a 198°-199°C.

Los datos anteriores nos revelan que cuando se produce la fotopolimerización de la timoquinona con muchos días de exposición a la luz solar, se forma una sustancia resinosa, de donde se puede

extraer la ditimoquinona, quedando como residuo una substancia - con aspecto de resina dura con P.F.  $60^{\circ}$ - $75^{\circ}$ C., que probablemente representa otro grado de polimerización de la reacción fotosintética.

La resina anterior es semi fluida en los primeros días, y soluble en el éter etílico, después se va endureciendo conforme pasa el tiempo y se vuelve insoluble en ese disolvente.

El rendimiento del dímero va disminuyendo conforme va aumentando la exposición a la luz solar:

	cantidad	Exp. a la luz solar		Rendimiento
Timoquinona P.F. $44^{\circ}$ - $45^{\circ}$ C.	1 g.	5 días	Ditimoquinona P.F. $197^{\circ}$ - $198^{\circ}$ C.	43.5 %
Timoquinona P.F. $44^{\circ}$ - $45^{\circ}$ C.	5 g.	50 días	Ditimoquinona P.F. $197^{\circ}$ - $198^{\circ}$ C.	26.0 %

### Fotopolimerización de la timoquinona en disolventes.

#### A.- Disolvente: alcohol etílico.

Se preparó una solución de 0.1 g. de timoquinona P.F.  $44$ - $45^{\circ}$ C. en 6 c.c. de alcohol etílico y se expuso a la luz solar por 48 días; no se formó ningún precipitado, solamente tomó una coloración amarillenta.

Se concentró la solución a baño de maría y no se logró que precipitara; se le evaporó el disolvente y quedó una substancia con aspecto de aceite.

Se disolvió bien en éter etílico, no pudiéndose cristalizar de él; en alcohol etílico, en diacetil etilen glicol y en acetona no cristaliza ni precipita con agua. El sulfuro de carbono, el éter de petróleo y el benceno la disuelven pero no se logró que pre

cipitara al agregarle otros disolventes. Se disuelve en la sosa cáustica y produce una coloración amarilla.

B.- Disolvente: metanol.

Se disolvió 0.1 g. de timoquinona P.F.  $44^{\circ}$ - $45^{\circ}$ C. en 6 c.c. de metanol, se expuso también a la luz solar por 48 días, obteniéndose los mismos resultados descritos anteriormente en el caso del etanol.

La experimentación anterior demuestra que en las soluciones de timoquinona expuestas a la luz solar, no se produce el dímero; se obtiene una sustancia aceitosa que no se pudo cristalizar y que quizá represente otro grado de polimerización en la reacción fotoquímica.

No puede pensarse que las impurezas que acompañen a la timoquinona, impidan la cristalización, puesto que la más viable sería el nitrosotimol y esta sustancia no sufre ningún cambio cuando se expone a la luz solar; a esta conclusión se llegó después de exponer al sol por 49 días, una capa muy delgada de nitrosotimol P.F.  $159^{\circ}$ - $160^{\circ}$ C., el punto de fusión permaneció constante.

Reacciones del monómero y del dímero.

1.- Reducción acetilante.

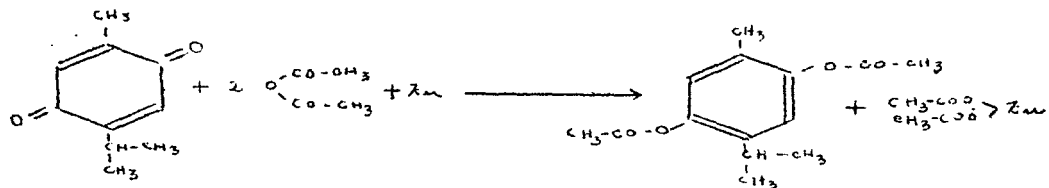
a).- Timoquinona.

Se disolvió 0.82 g. de timoquinona P.F.  $44^{\circ}$ - $45^{\circ}$ C. en 1.02 g. (5 c.c.) de anhídrido acético, se le añadió 0.33 g. de polvo de zinc y una pequeña cantidad de acetato de sodio anhidro para catalizar la reacción, se reflujo por una hora; al calentar la solución se observó que el color amarillo original de la misma se



intensifica.

La reacción que se produjo fué la siguiente:



Después del reflujo, se le agregaron 50 c.c. de alcohol, se calentó a hervir y se filtró.

Al filtrado se le agregó agua hasta enturbiamiento persistente, se formó un precipitado se le agregó agua hasta enturbiamiento persistente, se formó un precipitado blanco que fundió a 64°C.

Del nuevo filtrado se obtuvo otra substancia que fundió también a 64°C.

Las dos substancias se reunieron y se cristalizaron de alcohol etílico, pesó 0.6411 g., que representan un rendimiento de 51.2% del diacetato de la timohidroquinona con respecto al teórico, fundió a 67°-72°C.

La substancia de P.F. 67°-72°C. se cristalizó cuidadosamente en una mezcla hidro-alcohólica y se lograron separar dos fracciones, una de P.F. 75°C. y otra en cantidad mínima de P.F. 208°C.

A la primera se le practicó un análisis elemental y se obtuvieron los siguientes datos:

Análisis elemental del diacetato de timohidroquinona:

Calculado para  $C_{14}H_{18}O_4$ : C, 67.2; H, 7.0

Encontrado: C, 66.9; H, 7.3 %

b).- Ditimquinona.

Se siguió la misma técnica que se empleó en la timoquinona, utilizando las cantidades siguientes: Ditimquinona 0.4 g. P.F. 197°-198°C., anhídrido acético 0.5 g. ( 5 c.c.), polvo de zinc 0.165 g. y acetato de sodio anhidro.

Al precipitar con agua la solución alcohólica filtrada, se formó un precipitado que fundió a 70°-72°C.; del nuevo filtrado se obtuvo otra sustancia que fundió a 65°-70°C. Las sustancias representan un 59% del rendimiento teórico.

La sustancia de P.F. 70°-72°C. fué idéntica a la obtenida en el caso de la timoquinona. P.F. mixto de 72°- 75°C.

La experimentación anterior demuestra que tanto el monómero como el dímero, sometidos a una reducción acetilante, forman el diacetato de la timohidroquinona.

B.- (XIMAS.

a) Timoquinona.

La timoquinona forma una monoxima y una dioxima.

Monoxima.- Se preparó nitrosando al timol<sup>57</sup>, para lo cual se disolvieron 20 g. de timol P.F. 53°-54°C. en 100 c.c. de alcohol etílico de 96°; se le añadieron 100 c.c. de HCl concentrado; se enfrió a 0°C., y se le agregaron lentamente 14.4 g. de nitrito de sodio, agitando mecánicamente.

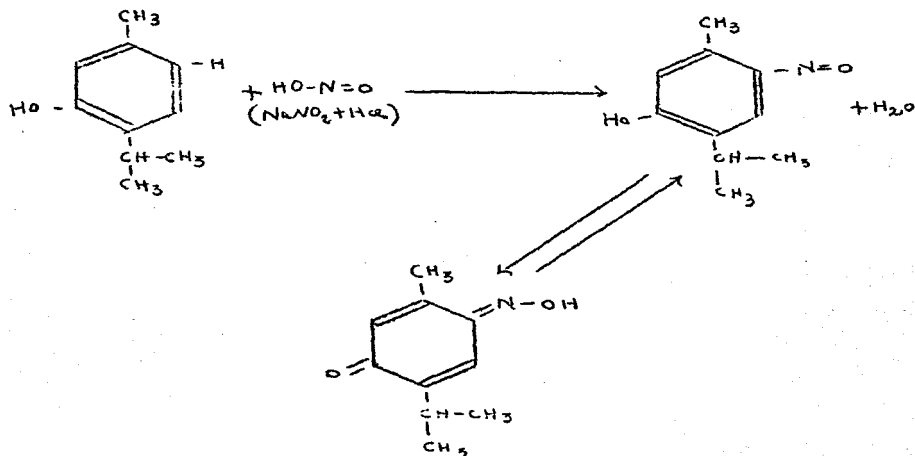
La sustancia verde y pastosa que se obtuvo se pasó a un matraz, se le agregaron 1,600 c.c. de H<sub>2</sub>O, se filtró, se lavó -

con H<sub>2</sub>O y se secó al baño de maría.

Se formó el nitrosotimol o monoxima de la timoquinona con un rendimiento de 98.7% con respecto al teórico; fundió a 144°C.

Para purificarlo, se cristalizó en benceno. El rendimiento bajó a 76.4% y el producto fundió a 159°-160°C.

La reacción producida puede formularse de la manera siguiente:



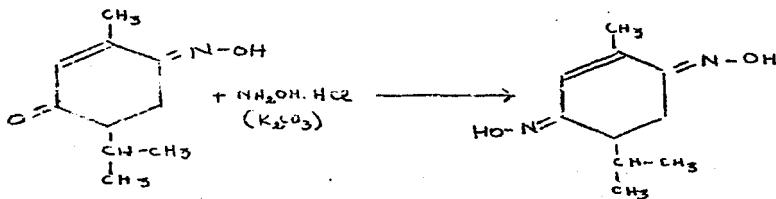
Dioxima. - Se utilizó en primer lugar la técnica de Kehrman y Messinger<sup>58,64</sup>; se disolvió a 0.3 g. de nitrosotimol (monoxima de la timoquinona) P.F. 159-160°C. en 30 c.c. de alcohol etílico, - se le agregó 0.25 g. de clorhidrato de hidroxilamina (dos veces la cantidad teórica) y se calentó a reflujo.

Se esperaba ver la formación de un precipitado a los 15 minutos de calentamiento como lo indica la técnica empleada, pero no se formó nada.

Se evaporó el disolvente a baño de maría, el residuo se disolvió para purificarlo en HCl concentrado, y se precipitó con agua, fundió con descomposición a 230°C., con un rendimiento bajísimo.

Se obtuvieron mejores resultados, neutralizando con carbonato de potasio la mitad del ácido clorhídrico del clorhidrato de hidroxilamina, siguiendo las indicaciones de Vavon y de Anziani<sup>5760</sup> para la preparación de oximas. Para hacerlo se disuelve el clorhidrato de hidroxilamina en la menor cantidad posible de agua, se le agrega la cantidad calculada de carbonato de potasio y se añade la solución alcohólica hirviendo de nitrosotimol. El disolvente desempeña también un papel importante, debe emplearse la cantidad estrictamente necesaria para disolver al nitrosotimol a la ebullición. Con esta modificación se logró formar un 19.4% de la dioxima, quedando un 44.6% de nitrosotimol sin reaccionar.

La reacción que se produjo fué la siguiente:



b).- Ditimoquinona.

Dioxima de la ditimoquinona (Politimoquinona monoxima).

Se empleó la técnica de Liebermann e Ilinski<sup>62</sup>. Se disolvió 0.2 g. de ditimoquinona P.F. 198°-199°C. en 24 c.c. de alcohol etílico al 80% (tres veces más que la cantidad recomendada). Se le agregó 0.2 g. de clorhidrato de hidroxilamina, disuelto en la menor cantidad posible de agua y se calentó a reflujo por 7 horas.

Se formó un precipitado que fundió a 250°C.

Del filtrado se recuperó otra parte de la substancia que fundió a 245°-246°C.

Las dos substancias representan un 68.5% de dioxima de la ditimoquinona.

El producto bruto se cristalizó de alcohol etílico, fundió con descomposición a 254°C., quedando un rendimiento calculado del teórico de 40.1 %.

Si el calentamiento a reflujo se prolonga por 19 horas, se obtiene un 92.0 % de dioxima de la ditimoquinona con P.F. 251°-252°C.

Tetraoxima de la ditimoquinona (politimodioxima).

Empleando la técnica de Liebermann e Ilinski<sup>52</sup>, no se obtuvo el producto.

Se disolvió 0.03 g. de monoxima de la ditimoquinona P. F. - 251°-252°C. en 20 c.c. de alcohol absoluto, se agregaron 0.08 g. de clorhidrato de hidroxilamina y 0.04 g. de carbonato de potasio.

Se pasó la solución a un tubo de combustión previamente estirado, se soldó a la flama del soplete; se protegió con una car-

misa y se calentó a  $145^{\circ}\text{C}$ . por 3 horas. Después de ese tiempo - se observó que la substancia orgánica se había carbonizado y que por lo tanto no se formó la tetraoxima.

Tampoco dió resultado el calentar al tubo en baño de aceite en lugar del horno de Carius, puesto que en este caso la monoxima de la ditimoquinona quedó sin reaccionar.

Se logró obtener el producto siguiendo la técnica de Vavon y de Anziani.<sup>27, 28</sup>

Se neutralizó la mitad del HCl del clorhidrato de hidroxilamina con carbonato potásico en la menor cantidad posible de agua y se añadió a la monoxima de ditimoquinona, que debe encontrarse en 10 partes de su peso de alcohol etílico (aunque no se disuelva). El volumen del alcohol etílico juega un papel decisivo en esta reacción.

Las substancias anteriores se encontraban en un tubo de ensaye previamente estirado, que se cerró a la flama, se protegió con una camisa de porcelana y se calentó en una estufa a  $145^{\circ}\text{C}$ . por cinco y media horas.

Después de este tiempo el tubo presentaba un precipitado abundante de color gris, el alcohol tenía una coloración café - rojiza. Separado por filtración, se lavó con alcohol etílico, - después con agua hasta reacción negativa al nitrato de plata y por último nuevamente con alcohol; fundió a  $295^{\circ}\text{C}$ . con descomposición inmediata.

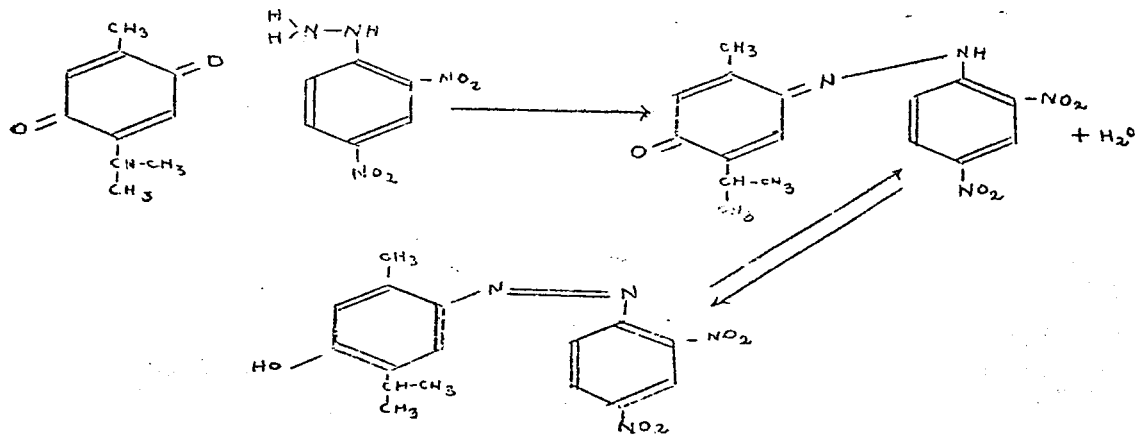
El Punto de fusión corresponde al de la dioxima de la ditimoquinona; se obtuvo un rendimiento de 46.3 %.

## C.- DINITRO 2,4.- FENIL-HIDRAZONAS.

a).- Timoquinona.- La timoquinona reacciona fácilmente con la dinitro 2,4.- fenil hidrazina<sup>41.42</sup>, formando la dinitro 2,4 fenil hidrazona correspondiente; se puede identificar disolviéndola en sosa cáustica, se produce una coloración azul violeta.

Se disolvió 0.2 g. de timoquinona P.F. 44°-45°C. en la menor cantidad posible de alcohol etílico hirviendo, se añadió -- 0.2 g. de dinitro 2,4.- fenil hidrazina P.F. 194°-195°C. y una cantidad equimolecular de HCl concentrado; se formó un precipitado de color rojo oscuro. Fundió a 172°-173°C., y se disuelve en sosa cáustica produciendo una coloración azul violeta.

La reacción se puede formular de la manera siguiente:



b).- Ditimoquinona.- Se siguió la técnica anterior, se formó un precipitado al dejar enfriar la solución alcohólica hirviendo; recristalizado de alcohol etílico, fundió a 204°-205°C., se disuelve parcialmente en sosa cáustica, pero no aparece la coloración azul violeta, forma una coloración amarilla, está constituido por ditimoquinona impura.

D.- QUINHIDRONAS.

a).- Timoquinona.- Se preparó la quinhidrona de la timoquinona, siguiendo la técnica de Jackson y Oenslager<sup>1917</sup>; se disolvió 0.2 g. de timoquinona P.F. 44°-45°C. en 2 c.c. de éter etílico, se le añadió 1.25 g. de hidroquinona P.F. 168°- 169°C., se formó un precipitado café negruzco; fundió a 129°-130°C.

La reacción que se produjo fué la siguiente:



b).- Ditimoquinona.- Se empleó la técnica utilizada en el caso anterior. Se disolvió 0.2 g. de ditimoquinona P.F. 198°-199°C. en éter etílico, se añadió la hidroquinona y no se formó ningún precipitado. Si se deja evaporar el disolvente, quedan las sustancias sin reaccionar.



BIBLIOGRAFIA.

- 1.- C.E. Linebarger. Am. Chem. J. 14, 597, (1892).
- 2.- Houben "Das Anthracen und die Anthrachinone", 133, (1929)  
George Thieme Verlag, Leipzig.
- 3.- W.R. Orndorff y F.K. Cameron. Am. Chem. J. 17, 658, (1895).
- 4.- Handbuch der Beilstein. Organischen Chemie de V, 663, (1922)
- 5.- H. Estrada. Boletín del Instituto de Química, Universidad --  
Nacional Autónoma de México, I, 50, (1945).
- 6.- Beilstein V, 641, (1922)
- 7.- Beilstein V, 665, (1922)
- 8.- Rollefson and Burton "Photochemistry and the Mechanism of -  
Chemical Reactions" 353, (1946). Prentice-Hall, Inc.
- 9.- Bonhoeffer U. Hartack "Grundlagen der Photochemie" 8, (1933)  
Verlag Von Theodor Steinkopff.
- 10.- O. Diels, K. Alder y S. Beckman. C.A. 25, 3646, (1931).
- 11.- Diels y Alder. Ann. 486, 191, (1931).
- 12.- F. Adams "Organic Reactions", vol. IV, II, (1948)  
John Willey Sons, Inc.
- 13.- W.E. Bachmann y M. C. Kloetzel. J. Am. Chem. Soc. 60, 481 (1938)
- 14.- W.E. Bachmann y L.B. Scott *ibid.* 70, 1458 (1948)
- 15.- L.F. Fieser y M. Dietz *ibid.* 53, 1129 (1931)
- 16.- L.F. Fieser y W.C. Lothrop *ibid.* 58, 749 (1936)
- 17.- L.F. Fieser y S.T. Putnam *ibid.* 69, 1038 (1947)
- 18.- Rollefson and Burton "Photochemistry and the Mechanism of  
Chemical Reactions" 352, (1946). Prentice-Hall, Inc.
- 19.- Beilstein. Suplemento VII-VIII. 455. (1931)
- 20.- Houben. "Das Anthracen und die Anthrachinone" 134, (1929)
- 21.- Ch. Dufraisse. Bull. Soc. Chim. VI, 422, (1939).

- 22.- P.L. Julian y A. Magnani. J.Am.Chem.Soc. 56, 2174, (1934)
- 23.- P.L. Julian, W.Cole y G. Leimer. *ibid.* 67, 1721, (1945)
- 24.- P.L. Julian, W.Cole y E.W.Meyer. *ibid.* 67, 1724, (1945)
- 25.- Ch. Dufraisse y R. Priou. Bull.Soc.Chim. VI, 1649, (1939)
- 26.- W.Borgmann y M.J.Mclean. C.R. 28, 367, (1941).
- 27.- H.Estrada. Boletín del Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, I, 18 (1945)
- 28.- A. Schönberg y A. Mustafa. C.R. 40, 181 (1947)
- 29.- Ch. Weizmann, E.Bergmann y Y.Hirshberg. J.Am.Chem.Soc., 60, 1530, (1938).
- 30.- C.A., 36, 1910, (1942).
- 31.- W.E.Bachmann. J.Am.Chem.Soc., 55, 391, (1933)
- 32.- Houben "Das Anthracen und Die Anthrachinone", 135, (1929)  
George Thieme Verlag, Leipzig.
- 33.- Beilstein. Suplemento V, 323, (1930)
- 34.- L.W. Jones, J.Am.Chem. Soc. 27, 1556, (1905)
- 35.- H.A. Taylor y W.C.M.Lewis. *ibid.* 46, 1606, (1924).
- 36.- N.S. Capper y J.K.Marsh *ibid.* 47, 2847, (1925).
- 37.- C.A. J.A.Miller y C.A.Baumann, 37, 3654, (1943).
- 38.- J.A.Miller y C.A.Baumann. Cancer Research. 3, 217, (1943)
- 39.- L.F.Fieser "Chemistry of Natural Products Related to Phenanthrene" 19, (1937), 2/a. edición. Reinhold Publishing Corporation.
- 40.- D.Duveen y A.Willemart. Bull.Soc.Chim. VI, 702, (1939)
- 41.- R. Adams. "Organic Reactions".Vol. IV, 50, (1948),  
John Wiley Sons, Inc.
- 42.- *Ibid.* Vol. IV, 39 (1948)
- 43.- C.F.H.Allen y A.Bell. J.Am.Chem.Soc. 64, 1253, (1942).
- 44.- Beilstein V, 718, (1942).

- 45.- Beilstein V, Segundo suplemento, 628, (1943).
- 46.- C.A. decennial index. 3695, (1907-1916).
- 47.- C.A. decennial index. 4967, (1917-1926).
- 48.- O.A. Nelson y C.E. Senseman. J. Ind. Eng. Chem. 14, 956, (1922)
- 49.- Blat. "Organic Syntheses". Collective Volume II. 7, (1943)  
John Wiley Sons, Inc.
- 50.- H.A. Idelés. A.W. Low, B.D. Rosen y R.T. Hart. J. Ind. Eng. Chem.  
Anal. Ed. 11, 102, (1939).
- 51.- L.I. Smith y R.W.H. Tess. J. Am. Chem. Soc. 66, 1323, (1944)
- 52.- C. Liebermann y M. Ilinski. Ber. 18, 3193, (1885).
- 53.- L.I. Smith, R.W.H. Tess y G. Ulliot. J. Am. Chem. Soc. 66, 1320,  
(1944)
- 54.- Beilstein. VII, 663, (1925)
- 55.- C.A. 28, 1237 (1934).
- 56.- Beilstein VI, 945, (1923).
- 57.- Gilman-Blatt "Organic Syntheses" Vol. I, 511, (1941)
- 58.- W.J. Hickinbottom "reactions of Organic Compounds" 187, (1942)  
Longmans, Green and Co.
- 59.- G. Vavon, R. Dulbu y N. Józach. "Manipulations de Chimie -  
Organique" 45, (1946). Masson et Cie.
- 60.- Vavon y Auziani. Bull (5), 4, 2026, (1937)
- 61.- Beilstein XVI, 148, (1933).
- 62.- Huntress Mulliken "Identification of pure Organic Compounds"  
Order I, 606, (1941). John Wiley and Sons.
- 63.- Beilstein VII, 664, (1925).
- 64.- Ibid. VII, 665, (1925).
- 65.- C.L. Jackson y G. Oenslager. Am. Chem. J. 18, 1, (1896).