

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS
U. N. A. M.

SINTESIS DEL ACIDO
2-AMINO - 5 - NAFTOL - 7 - SULFONICO
(ACIDO J)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
ERNESTO FRITSCHÉ PEREZ



MEXICO, D. F.

1 9 6 5



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Escuela Nacional de Ciencias Químicas

**SINTESIS DEL ACIDO
2-AMINO - 5 - NAFTOL - 7 - SULFONICO
(ACIDO J)**

**TESIS PROFESIONAL
ERNESTO FRITSCHÉ PEREZ**

A mis queridos padres con toda mi
gratitud como un pequeño tributo
a sus esfuerzos

A mi esposa con todo mi cariño

A mis hijos
Ernesto y Monica

A mis hermanos

A mi abuelita

A mis maestros

A mis amigos y compañeros

Deseo hacer patente mi agradecimiento a
"QUIMICA SOL, S. A." y especialmente
al H. Q. John F. Holden, por las facili-
dades prestadas para el desarrollo de este
trabajo.

CAPITULOS.

- I.- Introducción.**
- II.- Teoría.**
- III.- Parte experimental.**
- IV.- Conclusiones.**
- V.- Bibliografía.**

CAPITULO I.

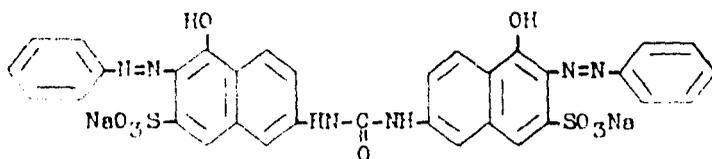
Introducción.

El ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico, (Acido J o ácido Iso-Gerrin), es un importante intermediario en la industria de los colorantes. Esta importancia está basada principalmente por la marcada afinidad que tienen por el algodón algunos de los colorantes de tipo diazo en los cuales, el ácido J forma parte de ellos; se emplea básicamente en la preparación de colorantes de tipo diazo y trisazo de derivados del aminozobenceno y aminazonaftaleno como componentes diazoidos (32°).

L. Gans, (17^b) en 1889 descubrió los primeros colorantes derivados de los ácidos aminonaftolsulfónicos y los más im-

portantes de éstas son los alfa-naftoles, de los cuales el ácido J forma parte de ellos; éste se sintetizó poco tiempo después, pero no se usó comercialmente sino hasta la primera década del siglo XX en que se descubrió que los colorantes azoarómicos del ácido J teñían el algodón, principalmente los H-azil derivados, tales como el ácido acetil-J ó benzoil-J. Los derivados de la urea y tiourea también presentan marcada afinidad por el algodón.

Los primeros colorantes importantes del ácido J fueron los derivados del ácido urea-J, descubiertos por W.A. Israel y T. Kothe, y fabricados por la compañía Bayer (3^B), --- siendo uno de ellos el "Naranja Directo N^o 26", (C.I. 29150) que se obtiene por acoplamiento de dos moles de diazobenceno a una mol de ácido urea-J:



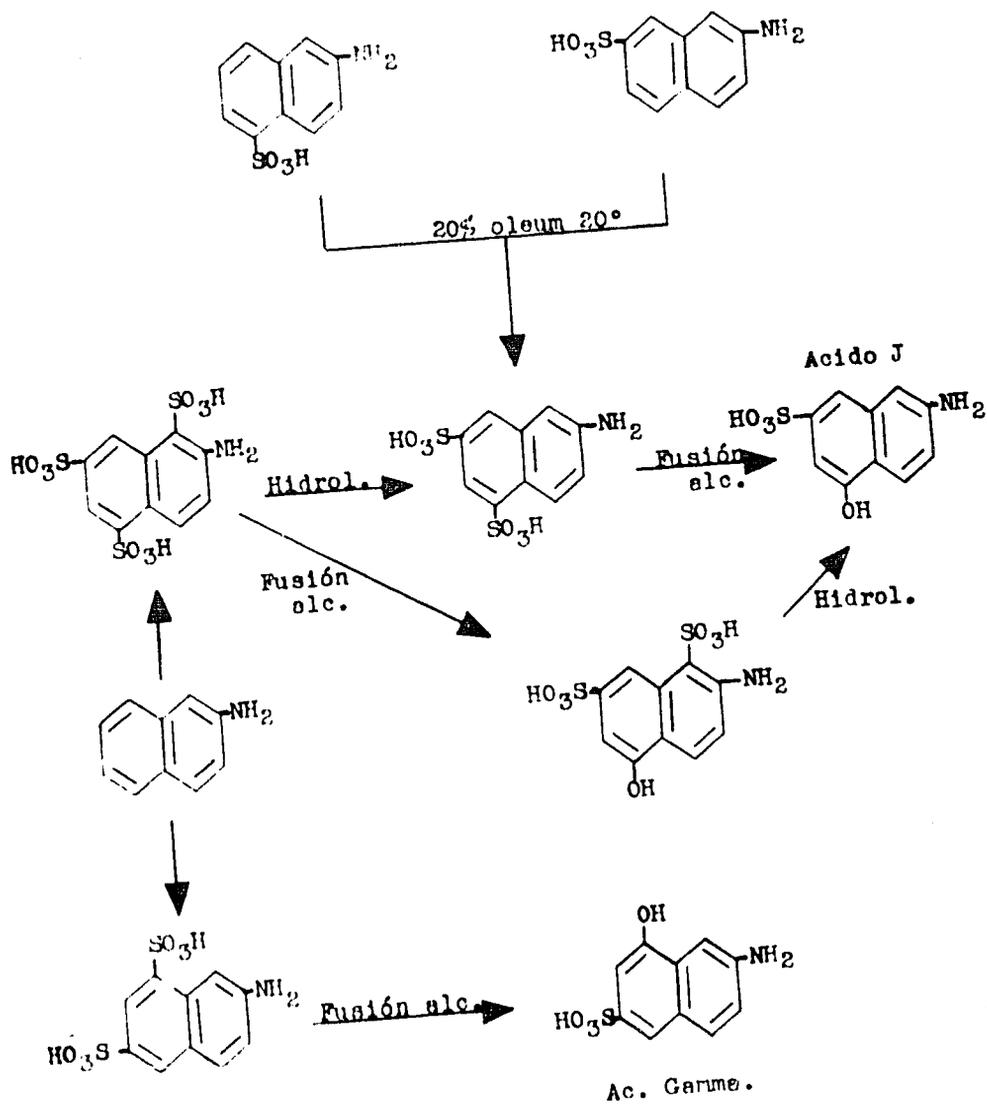
Los derivados del ácido J tienen también mucha importancia ya que representan los únicos colorantes de tipo monoazo que tienen afinidad por la celulosa y son por tanto de mucho interés desde el punto de vista de la relación entre la constitución de los colorantes y su afinidad por el algodón. Estos derivados se preparan utilizando el ácido J como materia prima, (7^{II}).

El ácido J se ha sintetizado por varios caminos; estos cambios se han hecho básicamente para llegar al ácido 2-amino-naftaleno-5-7-disulfónico, que por fusión alcalina se reemplaza el grupo sulfónico en 5 por un oxidrilo y llegar así al ácido 2-amino-8-naftol-7-sulfónico.

uno de los métodos principales reportado por Ofitzerov en 1934 (32^b), es la sulfonación de la 2-naftilamina que produce una mezcla de ácidos 2-naftilamina-6-8-disulfónico y 2-naftilamina-1-5-7-trisulfónico; la mezcla se diluye con agua y precipita el ácido disulfónico, se filtra y el filtrado se refluja, hidrolizando en esta forma el grupo sulfónico en 1 del ácido trisulfónico, dando el 2-naftilamina-5-7-disulfónico. El ácido 2-naftilamina-6-8-disulfónico por fusión alcalina produce el ácido Garmu, (2-amino-8-naftol-6-sulfónico), isómero del ácido J y también un importante intermediario para los colorantes de tipo azo (14), (14^a). -- Por esta síntesis se obtiene un rendimiento de 44% del ácido 6-8-disulfónico y 37% del ácido 2-amino-1-5-7-disulfónico, calculados a partir de la beta-naftilamina.

Otra técnica de preparación del ácido J es por fusión alcalina del ácido 2-amino-1-5-7-naftalentrissulfónico, para dar el ácido 2-amino-8-naftol-1-7-disulfónico el cual es desulfonado en 1 mediante reflujo en ácido sulfúrico diluido (32^b). Se puede preparar también por sulfonación de los ácidos 2-naftilamina 5 5 7 monosulfónicos por varias horas a -

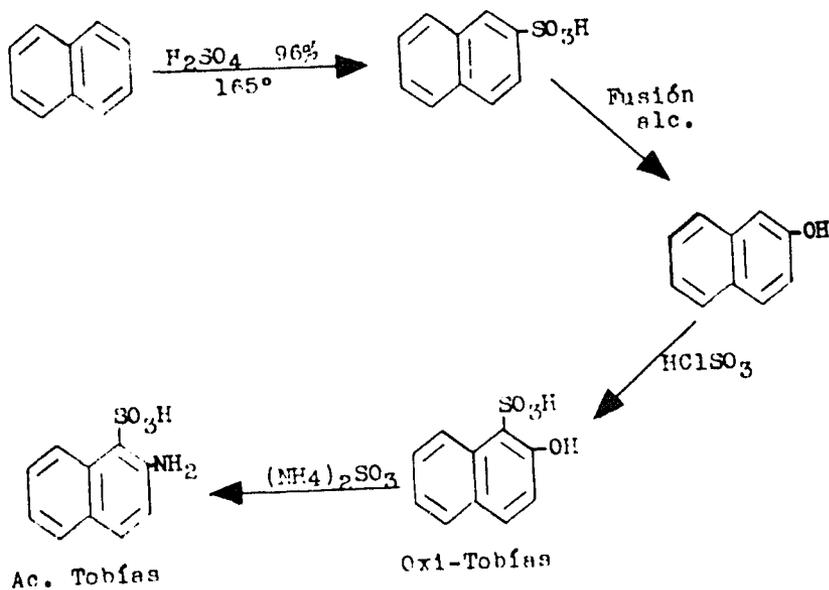
una temperatura de 20° con oleum al 20%, obteniéndose un --
 rendimiento de 50% (A).



Por lo que se puede ver en el cuadro anterior, para la síntesis del ácido J se emplea como materia prima la beta-naftilamina; ésta presenta serios inconvenientes en lo que respecta a su manejo, pues es sumamente tóxica. En un estudio realizado por Bonser (4), en el cual administró por vía subcutánea a perros sanos cantidades de 100 a 700 mg de 2-naftilamina diariamente y durante un período de 5 años; se produjeron una serie de cambios en el epitelio de la vejiga de los perros tratados que iba de una simple hiperplasia a carcinoma anaplástico. Otros experimentos realizados en perros (11), se encontró que administrando dosis fuertes por tiempos prolongados, había destrucción de la sangre y cambios degenerativos en el epitelio tubular de los riñones. M.W. Goldblatt (9), al llevar a cabo un estudio sobre cáncer en la vejiga humana, encontró que había una mayor incidencia de esta enfermedad en los hombres que trabajaban en fábricas de productos intermediarios en los cuales la beta-naftilamina y la benodina se empleaban con frecuencia; y encontró también varios casos de cistitis hemorrágica por la misma causa.

Para evitar el empleo de la 2-naftilamina, el ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico se puede sintetizar partiendo del ácido 2-naftilamina-1-sulfónico ó ácido de Tofías. Este ácido no presenta riesgos en su manejo y su síntesis se lleva a cabo por un camino indirecto, sin utilizar la beta-naf

tilamina. El ácido Tobías se puede obtener a partir del naftaleno sintetizando primero el ácido 2-naftalensulfónico, - que por fusión alcalina produce el beta-naftol: éste se sulfona y da el ácido 2-naftol-1-sulfónico ó ácido Oxi-Tobías, finalmente por aminación de éste ácido con sulfito de amonio se obtiene el ácido de Tobías:



ACIDO 2-NAFTALENSULFONICO: El naftaleno se sulfona con ácido sulfúrico de 96% a 165° por varias horas, obteniéndose una mezcla de aproximadamente 85% del ácido 2-sulfónico y 15% del ácido 1-sulfónico. Toda la mezcla se diluye y se --

trata con arrastre de vapor para hidrolizar el ácido 1-sulfónico y el naftaleno recuperado se vuelve a utilizar en el siguiente lote. El ácido beta-naftalensulfónico se precipita como la sal de sodio por adición de solución de cloruro de sodio (6).

BETA-NAFTOL: El beta-naftalensulfonato de sodio, (28 partes) se adiciona durante 6 a 8 horas a una solución de hidróxido de sodio al 50%, (21.4 partes), la cual se evapora hasta el canzar un punto de ebullición de 300° y se mantiene por dos horas despues de subir la temperatura a 320°. La masa fundida se vierte sobre agua y se precipita por acidificación de la solución, despues de filtrar el sulfito de sodio que se produce en la reacción. Se puede purificar, si se desea, -- por destilación al vacío (12^b).

ACIDO OXI-TORIAS: El beta-naftol se sulfona a temperaturas-abajo de 35°, obteniéndose un rendimiento de aproximadamente 70% del ácido 2-naftal-1-sulfónico. Esta técnica tiene -- el inconveniente de formar los isómeros 6-sulfónico y 8-sulfónico y queda algo del beta-naftol sin reaccionar (12),(13).

Para evitar la formación de isómeros, A.E. Parrelle --- (19),(20), describe un método para llevar a cabo la sulfonación del beta-naftol empleando trióxido de azufre como agente sulfonante y en nitrobenzono, 5 en o-nitrotolueno con --

ácido clorosulfónico.

ACIDO TOBIAS: El ácido 2-naftilamina-1-sulfónico se puede preparar mediante la reacción de Bucherer (18), la cual convierte el ácido 2-naftol-1-sulfónico en ácido Tobias (12^a).

Se puede sintetizar también por sulfonación directa de la beta-naftilamina a temperaturas medias con trióxido de azufre en tetracloroetano (31) y se purifica por extracción de la sal de sodio ó amonio en solución acuosa con solventes orgánicos (23).

La síntesis del ácido J que se desarrolla en este trabajo tiene por finalidad el evitar manejar la beta-naftilamina, que como se dijo antes tiene propiedades toxicológicas, mediante el empleo del ácido Tobias y evitar en esta forma la importación del ácido J o de materias primas para su elaboración, pues el ácido Tobias es una materia prima fácil de obtener.

CAPITULO II.

Teoría.

SULFONACION.- En la industria de los colorantes es de vital importancia la reacción de sulfonación, ya que mediante -- ella se hace posible que los colorantes sean solubles en -- agua por la introducción del grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) en la molécula del colorante y también para tener un camino a otros substituyentes, como sucede con el grupo oxidrilo, el cual se obtiene por fusión alcalina del ácido sulfónico.

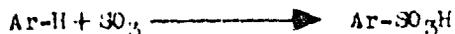
La sulfonación se puede definir como "Cualquier proceso químico, por el cual el grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), o la sal correspondiente, o el grupo halo-sulfonilo ($-\text{SO}_2\text{Cl}$), se introduce en un compuesto orgánico por substitución de un átomo

no de hidrógeno". Estos grupos pueden efectuar la sustitución del átomo de hidrógeno en un átomo de carbono ó en un átomo de nitrógeno. A los sulfonatos de éste último, se les dice N-sulfonatos ó sulfamatos, (Ej. R-NHSO₂Na).

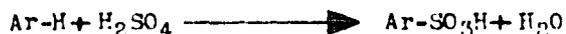
La reacción de sulfonación se puede llevar a cabo con los siguientes reactivos (10⁰):

- 1.- Trióxido de azufre.
- 2.- Oleum, (H₂SO₄ + SO₃)
- 3.- Acido sulfúrico conc.
- 4.- Acido clorosulfónico, (SO₃+HCl)
- 5.- Aductos de anhídrido sulfúrico con compuestos orgánicos.

Los tres primeros son los considerados como los más importantes debido a que guardan relaciones físicas muy parecidas y en ciertos casos se puede cambiar uno por otro. De éstos, el trióxido de azufre es el agente sulfonante teóricamente más eficiente, ya que solamente se produce una adición directa, de acuerdo con la ecuación:

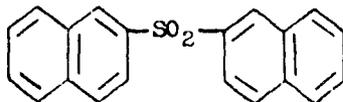


En el caso de la sulfonación con oleum ó ácido sulfúrico -- concentrado, la reacción que se produce es la siguiente:



Prácticamente todos los hidrocarburos aromáticos ó halogenuros de arilo se pueden sulfonar en condiciones apropiadas; sin embargo, mientras el compuesto se hace más complejo, se aumenta la formación de subproductos y de isómeros. -- uno de los subproductos más comunes es la formación de sulfonas (Ar_2SO_2). Esta reacción se favorece por un exceso de hidrocarburo o halogenuro de arilo y también por la actividad del agente sulfonante, como es el anhídrido sulfúrico, oleum ó ácido clorosulfónico. Se ha patentado un proceso para obtener fenil-sulfona mediante la reacción del benceno -- con trióxido de azufre en fase de vapor (15).

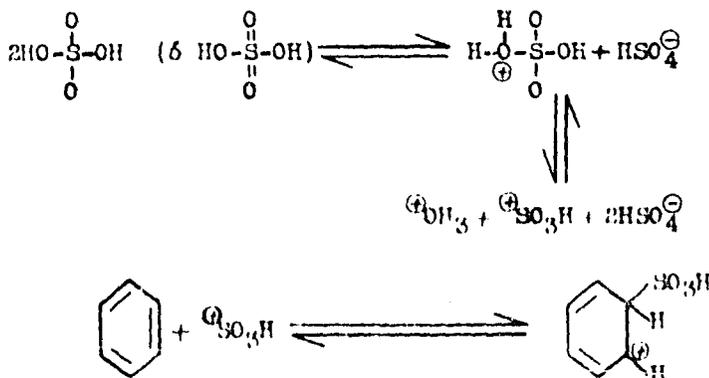
Cuando se sulfona el naftaleno con igual peso de ácido-sulfúrico de 26% a una temperatura ligeramente más alta de 165°, el compuesto principal es el ácido beta-naftalensulfónico (85%), 15% del ácido alfa-naftalensulfónico, trazas -- del 1-6-disulfónico y 2-2'-dinaftilsulfona (1%), (33).



En la polisulfonación del naftaleno la orientación de -- los grupos sulfónicos siguen la regla de Armstrong y Winne, (29^a) en donde los grupos sulfónicos jamás se encuentran en

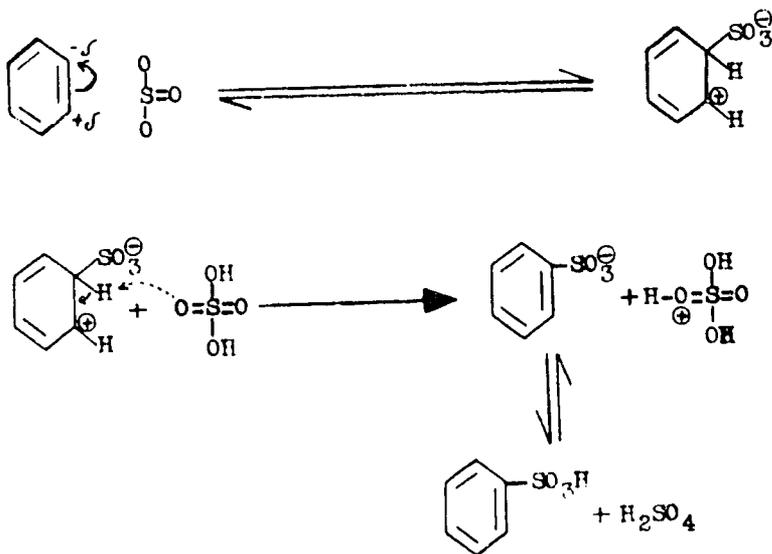
orto, para ó para (1-8) uno de otro, de esta forma los ácidos sulfónicos del naftaleno se reducen a dos monosulfónicos, seis disulfónicos, tres trisulfónicos y un tetrasulfónico. Teóricamente son posibles 73 ácidos polisulfónicos diferentes. Los ácidos sulfónicos del naftaleno que se pueden preparar por sulfonación directa, se encuentran indicados en la tabla siguiente. En ella, el símbolo S representa el grupo ácido sulfónico.

El mecanismo de la reacción de sulfonación ha sido estudiado ampliamente (29), y se ha demostrado experimentalmente que en la solución de ácido sulfúrico concentrado se encuentra presente trióxido de azufre (2) y por consiguiente se puede considerar el ácido sulfúrico ó el trióxido de azufre como los reactivos atacantes en los procesos de sulfonación. Price (22), ha propuesto un mecanismo en donde el ácido sulfúrico es el que reacciona y está basado en una preliminar ionización:



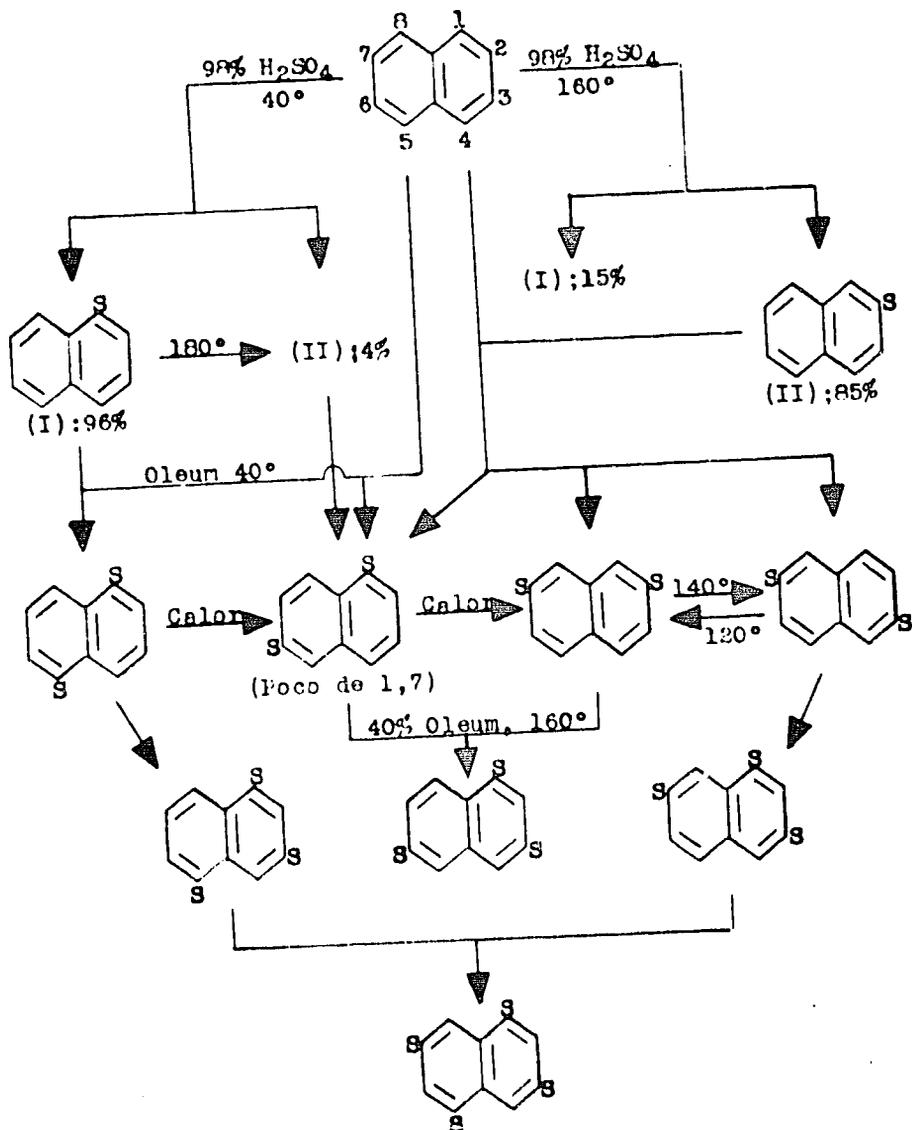


Por su parte, el trióxido de azufre por sí mismo puede ser el reactivo electrofílico:

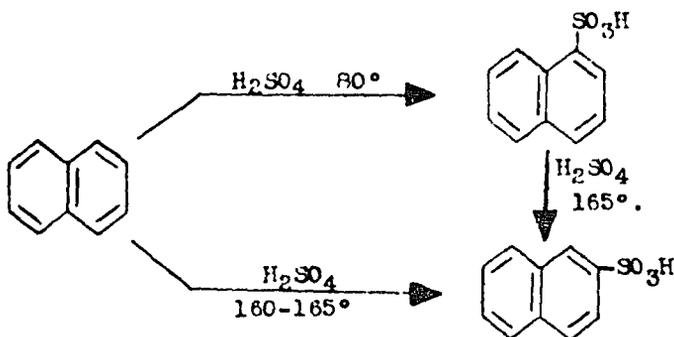


Una de las diferencias principales del proceso de sulfonación con respecto a otras reacciones parecidas, (Nitración y halogenación), es la reversibilidad de la reacción y la sensibilidad de la orientación, que cambia con la temperatura de reacción. Un ejemplo típico lo tenemos en la sul-

SULFONACION DEL NAFTALENO



fonación del naftaleno. A temperaturas menores de 80°, se forma el ácido 1-naftalensulfónico, a 160-165° se forma el 2-naftalensulfónico. Calentando el 1-naftalensulfónico, se isomeriza al 2-naftalensulfónico:

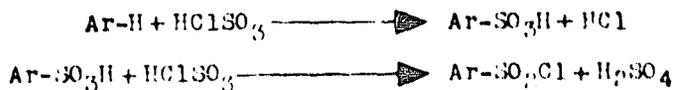


La isomerización se debe a la naturaleza reversible en el proceso de sulfonación. La posición 1 se sulfona más rápidamente que la posición 2, pero a temperaturas elevadas, la desulfonación ocurre más rápidamente en la posición alfa que en la beta; consecuentemente se establece un equilibrio lo cual favorece la concentración del isómero beta (2^a). -- Spryskov y Ovsyankina (2^b), encontraron que a 160-162° el equilibrio se establece en 1 a 1 1/2 horas y la relación de isómeros alfa/beta es de 15/85. La desulfonación del isómero alfa empieza a 70°, mientras que el isómero beta requiere temperaturas de 113 a 115°. Esta propiedad de isomerización en las sulfonaciones se determina también en la serie-

del benceno, como sucede en la preparación del ácido sulfanílico, (éc. p-aminobencenosulfónico) mediante reacción de una mol a una mol de anilina y ácido sulfúrico y a 200°. -- Originalmente se forma el ácido fenilsulfámico que por eliminación de agua y un rearrreglo subsecuente dá el ácido p-aminosulfónico. Si la reacción se lleva a cabo a temperaturas más bajas, la anilina dá una mezcla de ácidos o, m y -- p-aminobencenosulfónicos (1).

La reacción de sulfonación puede ser catalizada con productos químicos apropiados. Estudios hechos por Thomas, Anzilotti y Hennion (30), encontraron que el trifluoruro de boro cataliza la reacción de sulfonación. El pentóxido de vanadio y el yodo también catalizan la reacción. Algunos -- hidrocarburos aromáticos se pueden sulfonar con rendimien--tos prácticamente cuantitativos, empleando una cantidad -- equivalente de "Sulfan" (Trióxido de azufre estabilizado), -- utilizando dióxido de azufre como solvente y un catalizador determinado (16).

El empleo del ácido clorosulfónico en reacciones de sul--fonación tiene el inconveniente de formar cloruro de sulfonilo, si existe un exceso de reactivo, pues éste reacciona-- con el ácido sulfónico según la reacción:



Para evitar estas reacciones secundarias con el ácido cloro sulfónico, se trabaja generalmente con solventes inertes, - como aún el cloroformo ó el o-nitrotolueno. Reacciones de - este tipo ya se han visto con anterioridad, (20).

Entre los aductos de trióxido de azufre con compuestos orgánicos empleados en la sulfonación, se encuentra el reportado por Suter, Evans y Kiefer (28) que emplean dioxano con anhídrido sulfúrico para sulfonar compuestos aromáticos y ésteres alquil-sulfúricos. Una forma de preparar ácido 1--naftalensulfónico se lleva a cabo por sulfonación del naftaleno con el complejo de tioxano y SO_3 (10).

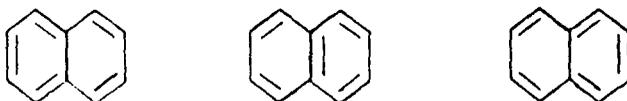
HIDROLISIS DE LOS ACIDOS SULFONICOS.- La reacción de hidrólisis de los ácidos sulfónicos empleados como productos intermedios en las síntesis de colorantes, tiene un uso muy - amplio, ya que mediante ella se puede eliminar uno o varios grupos sulfónicos de un ácido determinado. En el caso de -- los ácidos sulfónicos del naftaleno, si se refluja con ácido sulfúrico diluido, se hidrolizan los grupos sulfónicos - de la posición alfa. La reacción general sería la siguiente:



Esta reacción, contraria a la sulfonación, generalmente se lleva a cabo con facilidad y con buen rendimiento, especial

mente en presencia de un ácido mineral, como el sulfúrico, clorhídrico, fosfórico o bromhídrico (10^b), el cual acelera la reacción catalíticamente.

una explicación del comportamiento del naftaleno en la sulfonación e hidrólisis lo han dado Hodgson y Hathaway -- (17), en donde dicen que en las tres formas de resonancia -- en el naftaleno:



El átomo de carbono alfa se puede considerar como un átomo de carbono terminal de un sistema butadieno con una densidad electrónica relativamente alta y por lo tanto está sujeta a sustitución electrofílica por el agente sulfonante -- con más facilidad que en el carbono beta. En el ácido 1-naftalensulfónico, la ligadura C-S está sujeta a una eliminación electrónica debido tanto al grupo sulfónico como a su posición adyacente a una unión de núcleo bencénico, la cual debilita la ligadura y favorece fácilmente la hidrólisis. -- en el caso del ácido 2-naftalensulfónico no existe esta relación y por lo tanto la hidrólisis se efectúa con más dificultad.

La importancia de esta reacción ya se ha visto anteriormente, en el caso de la desulfonación del ácido 2-naftilamina-1-5-7-trisulfónico para la síntesis del ácido J.

Otro de los motivos de importancia para esta reacción, lo encontramos en análisis de estructuras químicas (27) de fracciones del petróleo sulfonadas de aceites lubricantes. Hidrólisis acuosa de estas fracciones da productos homólogos de los hidrocarburos los cuales se pueden analizar por métodos de análisis conocidos. También tiene importancia para preparar derivados o-isómeros del benceno; el grupo sulfónico se introduce en la posición 4 opuesta a un metilo, -oxidrilo, etc., entonces un grupo alkilo se introduce en la posición meta con respecto al grupo sulfónico y orto con respecto al metilo u oxidrilo, finalmente el grupo sulfónico se hidroliza. Productos preparados por esta técnica son el o-bromofenol (21).

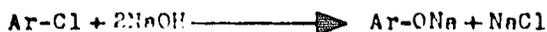
FUSION ALCALINA DE LOS ACIDOS SULFONICOS. - El método principal para introducir el grupo oxidrilo (-OH) en los ácidos sulfónicos, es la fusión alcalina de los mismos. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Por esta reacción se pueden reemplazar uno o más grupos sulfónicos, si se trata de ácidos polisulfónicos. El reactivo generalmente empleado es el hidróxido de sodio y en algunos casos no puede usar el hidróxido de potasio. Se han utiliza

de carbonatos alcalinos a 350-380° y en una atmósfera de vapor para introducir el grupo -OH en la molécula (32).

Un 2º método para introducir el grupo oxidrilo en la molécula de un compuesto orgánico se lleva a cabo mediante la hidrólisis de compuestos clorados:



En la serie del naftaleno la oxidrilación se puede llevar a cabo por substitución de un grupo amino al calentar con ácido ó álcali y a presión el compuesto orgánico:

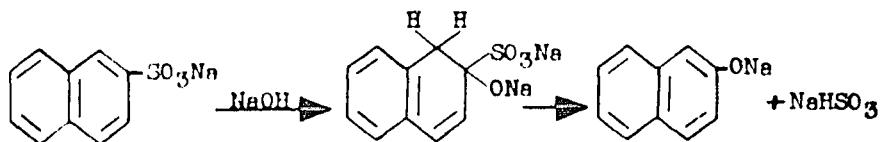


Sin embargo, cuando la hidrólisis se hace en medio alcalino el grupo amino es más estable (17ª).

En la práctica, la fusión alcalina de los ácidos sulfónicos se puede llevar a cabo por dos métodos principales; - uno de ellos emplea el hidróxido de sodio fundido y seco y a presión atmosférica. La otra técnica consiste en emplear una solución acuosa del álcali y en donde la concentración se puede variar en límites muy amplios, a altas temperaturas y a presión. Esta última técnica tiene la ventaja de poder controlarse mejor mediante una concentración apropiada de sosa y a una temperatura determinada, además de que se -

evita la acción del oxígeno que en algunos casos puede ser perjudicial a altas temperaturas (7).

El mecanismo de la reacción no ha sido posible elucidarlo completamente. Voroshtsov (17^o) sugirió un mecanismo en donde el hidróxido de sodio se une a la doble ligadura adyacente al grupo sulfónico con eliminación subsecuente de bisulfito de sodio:



Makolkín llevó a cabo la fusión alcalina del beta-naftaleno-sulfonato de sodio utilizando hidróxido de sodio con oxígeno marcado (O^{18}), y encontró oxígeno 18 en el agua que se forma en la reacción. Redujo el naftol y encontró O^{18} en el agua formada de la reducción. Esto solamente indica que el oxígeno del naftol proviene del hidróxido de sodio.

En un proceso de fusión alcalina pueden ocurrir reacciones secundarias que generalmente son perjudiciales al proceso de oxidrilación. Las que ocurren con más frecuencia son las siguientes:

- 1.- La sustitución del grupo sulfónico por hidrógeno en lugar de oxidrilo, formando sulfato en lugar de sulfito.
- 2.- El sulfito formado puede ejercer una acción reduc-

tora cuando se encuentran presentes en la molécula grupos que son fácilmente reducibles. Debido a esto los ácidos nitrosulfónicos no dan buenos resultados.

3.- Substitución de otros radicales en lugar de ácido sulfónico, como puede suceder en el grupo amino, según se vió en reacciones anteriores.

En el primer caso se trata de una reacción que tiene poca importancia, pero en algunos casos puede ser la reacción principal, como sucede con el ácido 2-3-dihidroxi-6-naftalensulfónico que por fusión alcalina da el 2-3-dihidroxi-naftaleno.

Para evitar la acción reductora del sulfito en caso de trabajar con sustancias sensibles a éste, se puede utilizar un oxidante o un hidróxido alcalinotérreo con el cual el sulfito se precipita como sal insoluble.

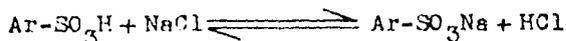
En caso de trabajar con compuestos aminados, para evitar la substitución en el grupo amino, es preferible llevar a cabo la fusión alcalina a temperaturas no muy altas, dependiendo esto del grupo sulfónico a substituir.

Existe una gran cantidad de fenoles que se preparan por esta técnica, entre los más importantes están el fenol que se prepara por sulfonación del benceno y oxidrilación subsecuente del ácido monosulfónico por fusión con sosa (6^a). La preparación del beta-naftol también se lleva a cabo por este método y éste es uno de los productos que está considera

ta entre los principales y de más importancia en la industria de los colorantes.

AISLAMIENTO Y ANALISIS DE LOS ACIDOS SULFONICOS Y AMINONAF-TOLSULFONICOS. - Los ácidos sulfónicos libres son comparables en acidez al ácido sulfúrico. Son sólidos o líquidos higroscópicos que son difíciles de purificar y en algunos casos no es posible aislarlos de la mezcla de reacción y forman hidratos a menudo, principalmente cuando se les cristaliza de solventes húmedos.

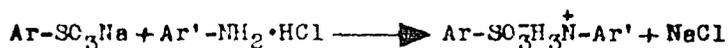
La solubilidad de los ácidos sulfónicos generalmente disminuye por la adición de un ácido inorgánico. Varios ácidos sulfónicos se pueden separar de la reacción por adición de ácido clorhídrico, uno de ellos es el 2-naftalensulfónico (33). También se pueden aislar por adición de una sal inorgánica, generalmente cloruro o sulfato de sodio, por desplazamiento del equilibrio:



Precipitando en esta forma el sulfonato. Este método tiene el inconveniente de quedar contaminado con la sal empleada para su precipitación; en algunos casos se puede purificar por cristalización de alcohol anhidro.

La identificación y pureza de un sulfonato es difícil -

de determinar ya que las sales funden con descomposición. - Los puntos de fusión de los ácidos libres tienen límites muy amplios. Un método de identificación se lleva a cabo formando una sal con alguna amina aromática, generalmente la p-toluidina en forma de clorhidrato; se cristaliza el compuesto formado y se puede determinar el punto de fusión característico del compuesto derivado ó mediante una titulación acidimétrica con solución valorada de sosa (5):



Por este método se pueden determinar también aminas aromáticas. Los ácidos sulfónicos reaccionan con el pentacloruro de fósforo para formar cloruro de sulfonilo, los cuales tienen puntos de fusión característicos (24).

Los ácidos aminonaftolsulfónicos se pueden identificar por la fluorescencia de las soluciones acuosas de la sal de sodio y la coloración producida por el cloruro férrico y por los hipocloritos. Los ácidos naftilaminsulfónicos no forman sales con las aminas aromáticas, pero se pueden preparar con los N-acil derivados, (5).

El control cuantitativo de los ácidos sulfónicos en una mezcla de reacción se puede efectuar por una titulación aci

dimétrica de un peso determinado de la mezcla reaccionante a intervalos apropiados (26), ya que por cada mol de ácido-sulfónico producido, la acidez disminuye en un equivalente. El análisis cuantitativo de los ácidos sulfónicos y amino--naftalsulfónicos se puede llevar a cabo por análisis de grupos funcionales, determinando grupos amino, oxidrilo, sulfó nico, etc. (25).

CAPITULO III.

Parte Experimental.

Se hicieron una serie de experimentos para determinar - las mejores condiciones para la síntesis del ácido J par--- tiendo del ácido 2-amino-1-naftalensulfónico (Ac. Tobías), y los resultados óptimos obtenidos fueron los siguientes:

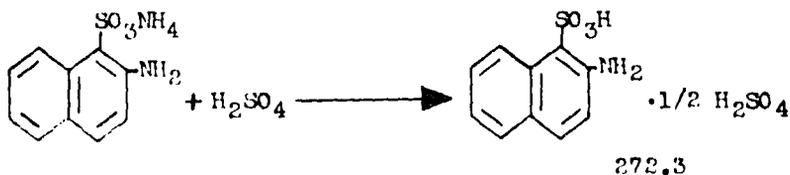
1.- PURIFICACION DEL AC. 2-NAFTILAMINA-1-SULFONICO.- Se -- cargaron 1000 g de ácido Tobías a tres litros de agua ca--- liente y se disolvió con hidróxido de amonio conc. hasta -- pH de 7.8. Se enfrió y se extrajo tres veces con un litro - c/u. de dicloro-etileno. Los extractos se juntaron, se seca ron sobre sulfato de sodio anhidro y se destiló a sequedad,

empleando vacío al final. Quedó un residuo de color café -- que pesó 7 g. Se cristalizó de agua caliente y dió un punto de fusión de 110-113°. Se identificó como b-naftilamina.

La solución acuosa extraída de dicloro-etileno, se trató con 2% de carbón decolorante y se filtró sobre "Dicalite" y en caliente; la torta se lavó con 500 ml de agua caliente.- Se concentró a 1500 ml y se enfrió lentamente a 0°, se mantuvo a esa temperatura por dos horas y la sal de amonio del ácido Tobías cristalizada, se filtró y se dejó escurrir. Al final se lavó la torta con el mínimo de agua helada, se escurrió y secó, dando un peso de 803 g. Las aguas madres se desecharon.

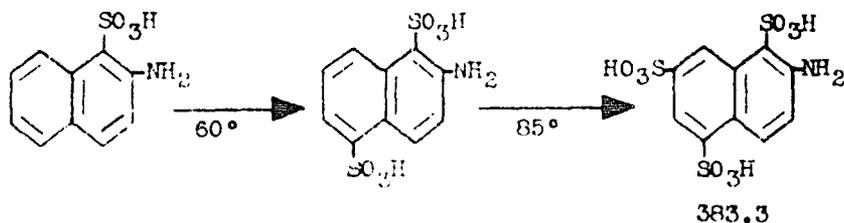


La sal de amonio se disolvió en 1500 ml de agua caliente y se precipitó el sulfato de ácido Tobías con 125 ml de H_2SO_4 de 98%, se enfrió a 0° y se mantuvo con agitación por 1 hora. se filtró y escurrió, al final se lavó con agua helada hasta eliminación de ácido sulfúrico. Seco dió un peso de 906.4 g.



Se determinó la pureza del sulfato de ácido Tobias en función del grupo amino (25^b) y dió una pureza de 99.6%.

2.- **SULFONACION.**- En un matraz de fondo redondo de tres litros, tres bocas; con agitador, termómetro y tubo de cloruro de calcio, se cargaron 1650 g de oleum al 25%. Se adicionaron lentamente y manteniendo la temperatura entre 40 y 45°, (Reacción exotérmica), 408.5 g de sulfato de ácido Tobias purificado (Considerado 100%); se subió la temperatura a 60° mediante canasta de calentamiento y se mantuvo a esa temperatura por 12 horas. Se subió a 85° y se mantuvo por otras 24 horas más. Se enfrió a 20° y se vertió sobre 2500-g de hielo, (Temp. final = 50°). Esta solución se emplea para la hidrólisis del grupo sulfónico.



3.- **HIDROLISIS DEL GRUPO SULFONICO** 1.- La solución del ácido trisulfónico obtenida en el paso anterior se refluxó por seis horas por 102-103° (a las dos horas de reflujo empezó a precipitar un producto de color café claro). Se enfrió a temperatura ambiente y después a 0° por tres horas. Se filtró y escurrió al máximo y la torta se lavó con solución al

20% de ácido clorhídrico helada en cantidad mínima para eliminar sulfatos. Se escurrió y secó a 100°. Dió un peso de - 434 g con una pureza de amina de 94%, equivalentes a 408 g de 100% de pureza.

Rend. Teórico a partir de sulfato de á. Tobías = 89.6%.



303.3

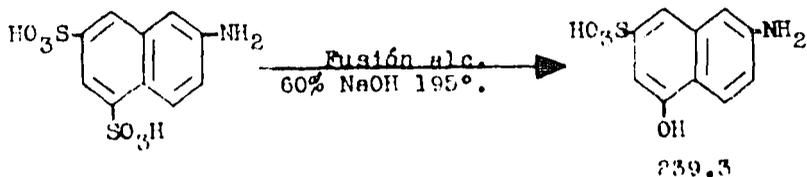
Análisis cualitativo del ácido 2-naftilamina-5-7-disulfónico.- Al disolverlo en agua dió una fluorescencia verde. Se copuló con p-nitrodiazobenceno en medio acético y dió un color rojo. Se diazotó el ácido 2-naftilamina-5-7-disulfónico y se copuló con el ácido 2-naftol-3-6-disulfónico (Sal R); dió un color amarillo rojizo. Este análisis es concordante a Pierz-David-"Fundamental Processes of Dye Chemistry" (7^a) pag. 206.

4.- FUSION ALCALINA DEL ACIDO 2-AMINO-5-7-NAFTELENDISULFÓNICO.

CO.- Se cargaron a un autoclave de 3.5 litros de capacidad, 425.5 g del ácido 2-amino-5-7-naftelendisulfónico, equivalentes a 400 g de 100% de pureza, con 1000 g de solución al 60% de NaOH, se agitó para homogeneizar y se cerró el autoclave. Se subió la temperatura a 110° y se mantuvo a esa --

temperatura por 8 horas (10.6 kg de presión interna), se enfrió a 20° y se diluyó con agua a un volumen de 2500 ml, se calentó a 60° por 30 minutos, se enfrió a 15° y se filtró.- La solución filtrada se enfrió a 0° y se agregaron lentamente 370 ml de H₂SO₄ de 98% (pH = 1), precipitó un producto de color café y hubo desrendimiento de anhídrido sulfúroso. Se mantuvo en agitación y a 0° por 4 horas y se filtró, se lavó con el mínimo de agua helada hasta eliminación de ácido sulfúrico. Se secó dando un peso de 291.5 g. El análisis cuantitativo de este producto se hizo mediante determinación de grupo -OH y grupo -NH₂, dando en el primer caso una pureza de 93.4% y en el 2º caso una pureza de 93% (25^b), (25^b). Pureza media = 93.2%, equivalentes a 271.7 g de 100% de pureza.

Rend. Teórico a partir del ac. 2-amino-5-7-naftalendisulfónico = 86%.



Análisis cualitativo del ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico. Disolviéndolo en agua con carbonato de sodio dió una fluorescencia azul idéntica a una muestra tipo de ác. J.

Se preparó el "Violeta directo N° 12", (C.I. 22550)(3)-

por copulación de tetrazobencidina con ácido J en medio alcalino y dió idéntico color comparado con otra prueba hecha con ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico.

Se preparó un naranja por copulación de diazobenceno al ácido J en medio alcalino y dió igual color cuando se preparó con ácido J estándar.

REND. TOTAL DESDE SULFATO DE AC. TOBIAS = 77.0 %.

CAPITULO IV.

Conclusiones.

- 1.- Se describió un método para preparar el ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico a partir del ácido 2-naftilamina-1--sulfónico (ác. Tobías), mediante sulfonación con oleum al 25%; hidrólisis del ácido trisulfónico formado y oxidación subsecuente del ácido disulfónico. En esta forma se evita el riesgo toxicológico de la beta-naftilamina que está considerada como materia prima básica para preparar el ácido Iso-Gamma.
- 2.- El rendimiento total de ácido J que se obtuvo por sulfonación directa del ácido Tobías es alto si se compara -

con los resultados que reportan otras técnicas, (Ofitzev (32^a), 37% de ácido 2-amino-5-7-disulfónico. Fort y Lloyd (8), 50% contra 77% de ácido J a partir de ácido-Tobías).

3.- Desde el punto de vista industrial presenta la ventaja de que el ácido Tobías se produce en México evitándose en esta forma la importación de materia prima para la elaboración del ácido J, bajando considerablemente el costo de este intermediario.

4.- Presenta también la ventaja de que el ácido 2-naftilamino-5-7-disulfónico, producto intermedio de esta síntesis, se emplea también como materia prima para la fabricación de otros intermediarios con propiedades de afinidad para la celulosa (7^a).

CAPITULO V.

Bibliografía.

- 1.- Alexander E.R.- "Mecanism of the Sulfonation of Aromatic Amines. I. Sulfonation with fuming sulfuric acid." J. Am. Chem. Soc. 68 969-73 (1946).
- 2.- Alexander E.R.- "Principles of Ionic Organic Reactions" John Wiley & Sons. 252 (1950).
- 2^a.- Ibid., pag. 256.
- 2^b.- Ibid., pag. 257.
- 3.- American Association of Textile Chemists and Colourists. "Colour Index". Lowell Mass. U.S.A. 3 3160 (1956).
- 3^a.- Ibid., 4 4075. B.Patent 3615/00.
- 4.- Bonser G.M.- "Epithelial tumors of the Bladder in dogs induced by pure B-Naphtylamine". J. Pathol. Bacteriol. 55 1 (1943).

- 5.- Dornier O.C. and V.H. Dornier.- "Ariamine Salts as Derivatives for Identifying Aromatic Sulfonic Acids".
J. Org. Chem. 7 581-85 (1942).
- 6.- Faith, Hayes, Clark.- "Industrial Chemicals". John Wiley & Sons. New York. 157 (1957).
- 6^a.- Ibid., pag. 581-2.
- 7.- Fierz-David H.E. and L. Blangey.- "Fundamental Processes of Dye Chemistry". Interscience Pub. Inc. New York. 82 (1949).
- 7^a.- Ibid., pag. 449-50.
- 8.- Fort M. and L. Lloyd.- "The Chemistry of Dyestuffs". - Cambridge Tech. Series. London. 71 (1919).
- 9.- Goldblatt H.W.- "Occupational Cancer of the Bladder". -- Brit. Med. Bull. 4 405 (1947).
- 10.- Grogins P.H.- "Unit Processes in Organic Synthesis". -- Mc.Graw-Hill. New York. 326 (1958).
- 10^a.- Ibid., pag. 305.
- 10^b.- Ibid., pag. 358.
- 11.- Hueper, Wiley and Wolfe.- "Experimental Production of Bladder Tumors in dogs by Administration of B-Naphtylamine". J. Ind. Hyg. Toxicol. 20 46 (1938).
- 12.- I.G. Farbenindustrie B.I.O.S. 986 pag. 259.
- 12^a.- Ibid., pag. 393.
- 12^b.- Ibid., pag. 436.
- 13.- I.G. Farbenindustrie P.B. 70058 Frame 9029.
- 14.- ----- P.B. 74197 Frames 766-8.
- 14^a.- Ibid., Frames 798-7.
- 15.- James. U.S.Patent 2,000,061 (1935)
- 16.- Leiserson L., R. Bost and R. Lebaron.- "Liquid Sulfur Dioxide in Sulfonation of Benzene". Ind. Eng. Chem. 40 508-10 (1948).

- 17.- Lubs H.A. (Editor).- "The Chemistry of Synthetic Dyes - and Pigments". Reinhold Pub. Co. New York. 68-69 (1955).
- 17^a.- Ibid., pag. 75.
- 17^b.- Ibid., pag. 153.
- 18.- Nathan L.D. in "Organic Reactions". John Wiley & Sons.- New York. I 105-128 (1942).
- 19.- Parmelee A.E. U.S.Patent 1,662,396 (1928).
- 20.- ----- U.S.Patent 1,716,082 (1929).
- 21.- Huston and Ballard in "Organic Synthesis" Coll. Vol. -- John Wiley & Sons. New York 2 97 (1943).
- 22.- Price G.C.- "Substitution and Orientation in the Benzene Ring". Chem. Revs. 29 51 (1941).
- 23.- Rapp. U.S.Patent 2,050,911 (1936).
- 24.- Shriner, Fuson and Curtin.- "The Systematic Identification of Organic Compounds". John Wiley & Sons. New York. 268 (1936).
- 25.- Siggia B.- "Quantitative Organic Analysis Via Functional Groups". John Wiley & Sons. New York. Third Edition (1963)
- 25^a.- Ibid., pages. 57-59.
- 25^b.- Ibid., pages. 447-49.
- 26.- Simpson W.A. and J.B. Olson.- "Quantitative Control of Sulfonation Processes". Ind. Eng. Chem. 29 1350-3 --- (1937).
- 27.- Sperling R.- "Sulfonation Products of Mineral Oil". Ind. Eng. Chem. 40 890-2 (1948).
- 28.- Suter, Evans and Kiefer.- "Dioxane Sulfotrioxide, a new Sulfating and Sulfonating Agent". J. Am. Chem. Soc. 60 538-40 (1938).
- 29.- Suter and Weston in "Organic Reactions". John Wiley & -- Sons. New York. III 142 (1946).
- 29^a.- Ibid., pag. 157.

- 30.- Thomas, Anzilotti and Hennion.- "Sulfonation and Nitration Promoted by Boron Fluoride". Ind. Eng. Chem. 32 408-10 (1940).
- 31.- Tinker and Hansen U.S. Patent 1,969,189 (1934).
- 32.- Venkataraman K.- "The Chemistry of Synthetic Dyes". Academic Press, Inc. Pub. New York. I 108 (1952).
- 32^a.- Ibid., pag 193.
- 32^b.- Ibid., pag 194.
- 32^c.- Ibid., pag 500.
- 33.- Witt O.H.- "Estudio sobre el ácido naftalen-monosulfónico". (En alemán). Ber., 48 743-72 (1915).