



INAM

TESIS PROFESIONAL
FLORENTINA SANCHEZ GARCIA

MEXICO D.F.

1958



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.

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

U.N.A.M.

ANTRAQUINONA Y SUS DERIVADOS

T E S I S

Que para obtener el título de:
QUIMICO

p r e s e n t a :

FLORENTINA SANCHEZ GARCIA

MEXICO, D. F.

1958
1958



A mis Padres

*Con gratitud y respeto al
Dr. José Giral Pereyra
por la acertada dirección
a' este trabajo*

Al H. Jurado

Contenido de capítulos

- I.- Historia y generalidades.
- II.- Antraquinona y métodos de obtención. Su crítica. Monografía completa.
- III.- Productos de reducción de la antraquinona. Antrona y antracina. Métodos de obtención. Su crítica. Monografía completa.
- IV.- Antranilquinona. Métodos de obtención. Su crítica. Monografía completa.
- V.- Productos de sulfonación. Antraquinon- α -monosulfonato potásico. Métodos de obtención. Su crítica. Monografía completa.
- VI.- Productos de oxidación. Oxiantraquinonas. Alizarina. Métodos de obtención. Su crítica. Monografía completa. Quinizarina. Métodos de obtención. Su crítica. Monografía completa. Iurpurina. Métodos de obtención. Su crítica. Monografía completa.
- VII.- Aminoantraquinonas. Estudio general.
- VIII.- Aplicaciones diversas de la antraquinona y sus derivados.
- IX.- Resumen y conclusiones.
- X.- Bibliografía.

CAPITULO I

Historia y Generalidades

Del hidrocarburo llamado antraceno y correspondiendo a la fórmula empírica $C_{14}H_{10}$, existen dos isómeros que son el "toluano" y el "fenantreno" de los cuales el de mayor importancia por él y por sus derivados es este último. Tanto el antraceno como el fenantreno son hidrocarburos tricíclicos formados por tres anillos bencénicos. Las estructuras definitivas se han establecido en tiempos recientes y corresponde la siguiente en quinoides con un solo anillo bencénico verdadero:



Como puede observarse existen en ella cuatro tipos de átomos de carbono según la posición que ocupen:

Posiciones "α": 1, 4, 5, 8 equivalentes a los del naftaleno.

Posiciones "β": 2, 3, 6, 7 equivalentes a los del naftaleno.

Posiciones "meso": que es la de los átomos centrales 9 y 10, que se llaman también posiciones γ y no tienen equivalente con el naftaleno.

Átomos de carbono cuaternarios que son los cuatro átomos de carbono restantes: 11, 12, 13, 14 equivalentes a los dos átomos 9 y 10 del naftaleno, y como estos, no son susceptibles de sustitución por su carácter cuaternario, solo son afectados por la hidrogenación.

El número de isómeros posibles entre los derivados del antraceno se comprende que sea mucho mayor que en el caso del naftaleno. Los carbonos 9 y 10 se atacan de preferencia y tienden siempre a transformar el antraceno en antraquinona que es mucho más estable.

Por todo lo anteriormente expuesto se deduce que tienen mucha más importancia la antraquinona y sus derivados, que los simples derivados del antraceno.

La antraquinona, sus derivados como taluyen un grupo de materias que se utilizan muchísimo en tintorería, para teñir especialmente fibras algodón y de lana.

Por esta razón los hemos considerado en conjunto y el objeto de esta tesis ha sido el estudio de todos ellos, seleccionando los casos más representativos.

CAPÍTULO II

Antraquinona, Métodos de obtención, Su crítica, Nomenclatura completa

Teóricamente existen nueve posibles quinonas isómeras del antraceno, pero solo tres de ellas son conocidas: 1,2; 1,4 y 9,10. La más importante es la 9,10 y es a la que se le conoce con el nombre de "antraquinona"; de ella nos vamos a ocupar en este trabajo.

Métodos de obtención.-

Método 1 :

Sustancias:

- 10 g antraceno
- unos 500 cc Ác. acético glacial
- 40 g anhídrido crómico.

Material:

Matras redondo (1000), refrigerante, embudo de llave, -
embudo Büchner, matras Kitasato.

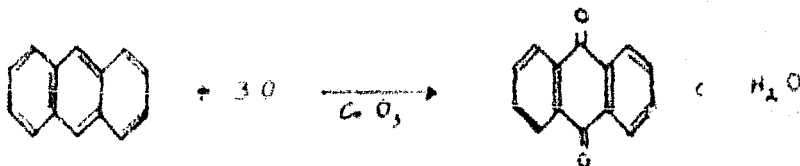
Duración: 1 día (1/2).

Procedimiento:

Se disuelven 10 g de antraceno pulverizado en 350 cc de Ác. acético glacial y se hierven a reflujo, añadiendo gota a gota, en el transcurso de una hora, 40 g de CrO_3 disueltos en 200 cc de Ác. acético al 60 %. Se vierte en un litro de agua, se filtra al vacío, y el precipitado amarillo de lava con agua, se seca y se cristaliza en Ác. acético glacial.

Rendimiento: 8-10 g.

Reacción:



Método II:

Sustancias:

- 9 g. antraceno
- 0.05 g. pentóxido de vanadio (V_2O_5)
- 7.6 g. clorato de sodio
- 70 cc. ác. sulfúrico al 7%
- ác. acético glacial

Materiales:

Matraz redondo (500); refrigerante, embudo de agua corriente, embudo Büchner, matraz Kitasato.

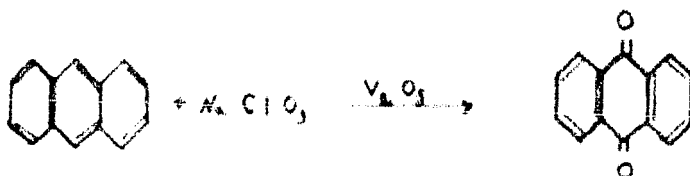
Duración: 1 día (1/2).

Procedimiento:

En el matraz redondo se colocan el antraceno finamente pulverizado, el pentóxido de vanadio, el clorato de sodio, 100 cc de ác. acético glacial y el sulfúrico. Se pone el refrigerante en posición de refugio y se calienta con mechero sobre tela metálica hasta que se inicia una viva reacción. Se apaga la llama y se deja que transcurra sola la fase turbulenta de la reacción. Cuando termina, al cabo de unos 5 minutos, se hierve durante una hora a refugio. Se enfria bien y se recoge el precipitado por filtración, lavándolo con agua. La antraquinona impura se cristaliza en ác. acético glacial, filtrando la solución caliente, sin papel filtro, con un poco de lana de vidrio. Finalmente el producto cristalizado se enjuga y se seca.

Rendimiento: unos 9 g.

Reacción:



El clorato de sodio solo, es incapaz de realizar la oxidación, aun en presencia de V_2O_5 , que actúa como catalizador, el antraceno se oxida en forma practicamente cuantitativa.

La combinación de NaClO_3 y V_2O_5 representa un tipo de oxidante nuevo que no es capaz de oxidar más hidrocarburo que el antraceno, el más sensible a los oxidantes por la reactividad de sus carbonos "meso". Otros numerosos reactivos son capaces también de producir tal oxidación, si bien carecen de interés práctico, por ej., la antraquinona la descubrió Laurent en 1816 al oxidar el antraceno con ácido nítrico.

El método más barato hoy en día es una síntesis de Fritzel y Craft, entre anhídrido ftálico y benceno, que fue el seguido para la obtención de la antraquinona en este trabajo y que a continuación se expone.

Método seguido.-

La reacción de Fritzel y Craft del anhídrido ftálico y benceno, se conduce con un exceso de benceno como solvente y dos equivalentes de AlCl_3 como catalizador. La reacción tiene lugar rápidamente y el ácido o-benzoilbenzoico formado se separa como una sal en la cual un mol de AlCl_3 está unido a la función ácido y el otro al grupo carbonilo.

Por adición de agua y HCl el complejo se descompone y las sales de aluminio básicas $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ son convertidas en el AlCl_3 soluble. Por deshidratación con H_2SO_4 el ácido o-benzoilbenzoico se cicla para dar antraquinona; como esta última se sulfona solamente en condiciones forzadas aún a alta temperatura, se puede usar esta temperatura para acortar el tiempo de reacción sin pérdida de producto. Las condiciones quedan tan ajustadas que la antraquinona separada de la solución caliente, en forma cristalina, favorece rápidamente el secado.

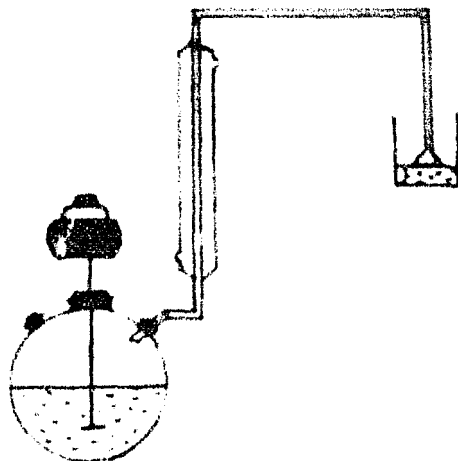
Manipulación .-

1).- Ácido orto-benzoilbenzoico.-

La reacción se llevó a cabo con las siguientes cantidades:

- 75 g anhídrido ftálico
- 375 g benceno
- 250 g AlCl_3
- 500 g de hielo
- 100 ml HCl con 500 ml de agua.

Se lleva a cabo en un matraz de tres bocas de 7500 ml y -
provisto de un refrigerante corto, se le adapta un agitador mecáni-
co. Un dispositivo para recoger el HCl liberado se conecta a la pa-
te superior del refrigerante mediante un trozo de tubo de hule sufi-
cientemente largo para que sea posible calentar el matraz en baño -
de vapor o sumergirlo en un baño de hielo; ese tubo de salida termi-
na en un estado de posición invertida, cuya boca se sumerge en una
disolución de NaOH colocada en un vaso, de este modo todo el HCl -
que se desprende queda retenido.



Se colocan en el matraz 75 g de anhidrido ftálico y 375 ml de benceno "libre de sulfeno", y se enfría entre hielo hasta que el benceno comienza a cristalizar. Esto sirve para moderar la reacción que es vigorosa, lo cual de otra forma sería difícil de controlar.

Se añaden 250g de $AlCl_3$ anhidro y se conecta el refrigerante con el dispositivo; se agita el matraz bien y se calienta con el calor de la mano un momento. Si la reacción no se produce, se calienta el matraz muy suavemente durante algunos segundos en baño de María. Al primer signo de ebullición fuerte o desprendimiento de HCl, el matraz se introduce en el hielo sobre todo si la reacción se hace demasiado violenta; esta calefacción suave y cuidadosa se continúa hasta que la reacción se produzca tan suavemente que la -

mezcla se pueda reflujar en el baño de agua. Esto y más se alcanza en cinco minutos. Se continúa la calefacción en el baño de agua — agitando la mezcla y se espera a que se produzca la separación repentina del compuesto de adición, porque el calor de cristalización es tan grande que puede ser necesario poner en baño de hielo para moderar el proceso. Una vez que el compuesto de adición se ha separado en forma de pasta espesa, se calienta la mezcla diez minutos más en el baño de vapor y entonces se separa el refrigerante y se agita el matraz dentro de hielo hasta que se enfría. Se lleva el matraz al hielo, bajo la campana, se pesan aparte 500g de hielo y se añaden pequeños trozos de hielo poco a poco, esperando que haya reaccionado un poco de hielo antes de añadir otro. Después que se hayan añadido los 500 g y que la reacción de descomposición haya — tenido lugar, se añaden 100 ml de HCl concentrado, 500 ml de agua, agitando vigorosamente hasta que la mezcla tome la temperatura ambiente. Entonces se añaden 250 ml de agua, se agita fuertemente — quedando la mezcla a la temperatura ordinaria. Se añaden ahora 250 ml de éter y se separan con un agitador aplanado las partes sólidas del cuello y de las paredes del matraz y se deshacen los grumos del fondo. Para provocar la hidrólisis del compuesto de adición, extracción del compuesto orgánico y disolución del saluro básico de aluminio, se tapa el matraz con un tapón de corcho y se sacude fuertemente por unos minutos. Cuando la mayor parte del sólido ha desaparecido, se coloca la mezcla en un embudo de separación pasándolo por — uno de cola hasta que aquel esté casi lleno y se separa la capa inferior acuosa .

Para reducir el precipitado pulverulento que aparece en la superficie de separación de los dos, se añaden 500ml de HCl concentrado y 100 ml de agua, se agita fuertemente de dos a tres minutos y se separa nuevamente la capa acuosa .

Si persiste aún la emulsión pulverulenta en la separación, se decanta la solución benceno-etérea por la boca del embudo a un Buchner lavando el embudo con éter. Se limpia el embudo y se añade el filtrado de la solución benceno- stérea. Agitar esta solución con una última porción de HCl diluido y entonces ablar el -

producto de la reacción por uno de los siguientes procedimientos:
a).- Añadir 5 ml de solución de sosa al 10%, agitar a fondo y separar la capa acuosa.

Extraer con otros 25 ml de álcali y reunir los filtrados lavando con 10 ml de agua, se añade la solución acuosa del extracto principal. Separar la solución benceno-etérea; acidificar a los filtrados alcalinos reunidos con HCl concentrado hasta pH de -1-1 y al se separa el ácido o-benzilbenzoico como un aceite, enfriarlo entre hielo y frotar las paredes del vaso con un agitador para determinar la cristalización del hidrato; recoger el producto y lavarlo bien.

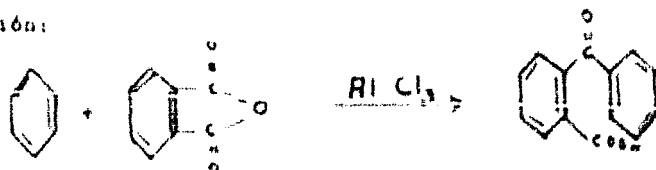
Este cuerpo es el monohidrato $C_6H_5-CO-C_6H_4-COOH \cdot H_2O$ y para convertirlo en ácido anhidro se le coloca en un matraz tarado de fondo redondo de 100 ml, evacuar el matraz con la fuerza mayor de la bomba de succión, calentando en los anillos abiertos de un baño de vapor, se cubre el matraz con una toalla.

Checkar el peso después de 45 minutos, una hora y una hora 25 minutos. El rendimiento es de 100 a 210 g y su punto de fusión es $126-127^{\circ}$.

b).- Filtrar la solución benceno-etérea a través de Na_2SO_4 para secado superficial, pasarlo a un matraz de destilación de suficiente capacidad y destilarlo en baño de María con un refrigerante conectado en forma descendente y desembocando en un matraz entre hielo; cuando la mezcla de solventes haya reducido su volumen, lo suficiente para formar solamente una papia poco espesa, se da por terminada la destilación. Se añade éter de petróleo lentamente hasta débil turbidez y dejar enfriar el producto a 25° y luego a 5° .

Este fué de los dos métodos expuestos, el seguido en este trabajo. El rendimiento debe ser de 87 %; debido a pérdidas en la manipulación y en la cristalización, el rendimiento obtenido en la práctica fué de 65 %.

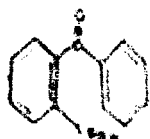
Reacción:



Monografía :-

Dimetilato: Ácido orto-benzosulfónico o, Ácido orto-benzosulfonol carboxílico.

Fórmula :



$C_{14}H_{16}O_6$

Peso molecular = 276 g.

C = 71.33 %

O = 21.35 %

H = 4.42 %

Propiedades físicas:

Punto de fusión : 170-180

Cristales rectangulares, bien formados, inodoros e incoloros.

Solubilidades:

	<u>en frío</u>	<u>en caliente</u>
agua	insoluble	soluble
metanol	soluble	soluble
etanol	poco soluble	"
isopropanol	soluble	"
nitrobenzono	poco soluble	"
alcohol anílico	" "	"
" benzílico	soluble	"
glicerina	insoluble	"
cloroformo	soluble	"
CCl_4	insoluble	"
CS_2	"	insoluble
acetona	soluble	soluble
éter	"	"
éter de petróleo	insoluble	insoluble
benzono	"	"

Acción de los ácidos :

	<u>en frío</u>	<u>en caliente</u>
HCl conc.	insoluble	poco soluble
HCl dil.	"	soluble
HNO_3 conc.	soluble	"
HNO_3 dil.	insoluble	soluble

	<u>en frío</u>	<u>en caliente</u>
H ₂ SO ₄ conc.	color café-verdoso	color más oscuro
H ₂ SO ₄ dil.	insoluble	soluble
Ác. acético conc.	soluble	"
Ác. acético dil.	poco soluble	"

Acción de las bases.-

NaOH conc.	insoluble	poco soluble
NaOH dil.	"	soluble
NH ₄ OH conc.	"	poco soluble
NH ₄ OH dil.	"	soluble

Acción de las sales.-

en solución acuosa:

BaCl₂ : no tiene acción sobre él

AgNO₃ : lo disuelve sin coloración al precipitado, en caliente

FeCl₃ : " " " " " " " "

2).- Antraquinona.-

Se colocan 49.5 g de Ác. o-benzoilbenzoico, en un matraz de fondo redondo, se añaden 215 ml de H₂SO₄ concentrado y se calienta en baño de María, agitando hasta disolver el sólido. Se sujeta el matraz sobre un mechero, se inserta un termómetro, se eleva la temperatura a 150° y se mantiene durante 5 minutos entre 150°-155°. Se deja la solución enfriar hasta 100°, se saca el termómetro después que se oscurezca dentro y con un tubo capilar gotero, añadir 5 ml de agua gota a gota y agitando para que el precipitado inicial se disuelva lo más posible para que pueda separarse en pequeños pero fácilmente filtrables cristales. Se deja enfriar la mezcla y se diluye finalmente con agua destilada hasta que se llene el matraz; se enfria, se recoge y se lava bien con agua. Entonces se separa el filtrado y se lava el matraz volviéndolo al estado, pero sin aplicar succión y se prueba si no quedó material sin reaccionar de la manera siguiente: se diluyen 10 ml de solución concentrada de amoníaco con 50 ml de agua; se vierte la solución en el filtro y se afloja la pasta de modo que se pueda lavar bien, entonces se aplica succión, se lava con agua y se acidifican unos centímetros cúbicos del filtrado. Si no hay precipitado el rendimiento de antraquinona debe ser próximo al teórico.

co, puesto que es insoluble en agua. Se seca el producto hasta peso constante.

El rendimiento obtenido de antraquinona fué del 90 % del teórico.

Reacción :



Crítica de estos métodos.-

En la industria los métodos en boga, en la oxidación del antraceno uno, y en síntesis los más modernos.

El antraceno se oxida en medio sulfúrico con dicromato de potasio o, mejor aún, con dicromato ácido; quedan grandes cantidades de sulfato de cromo que se venden como subproducto en las tannerías para la curtiduría de cuero. Otra obtención industrial sería la oxidación con vapores nítricos y aire o con aire solo en presencia de catalizadores de vanadio, métodos que ya han sido ensayados y utilizados en gran escala.

El mejor método puede ser el basado en la síntesis de Fridel y Craft, por su economía y su alto rendimiento. Puede ser obtenida en un solo paso según el método ideado por Sachaven y Caesar con aplicación industrial, usando como catalizador una mezcla de sílice y alúmina a 170° , partiendo de anhídrido itálico y benceno.

La antraquinona obtenida por estas síntesis está libre de antraceno y en la manufactura de tintes da un producto más uniforme y satisfactorio que una antraquinona impura.

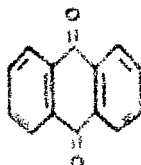
La síntesis de Fridel y Craft partiendo de anhídrido itálico y benceno es también aplicable para obtener antraquinonas sustituidas; cambiando el benceno por tolueno obtenemos la b-metil-antraquinona, sustancia madre de una importante serie de colorantes naturales; si se sustituye el benceno por naftaleno obtenemos la naftantraquinona ó 1,2-benzantraquinona, que es utilizada como materia colorante para teñir a la tina, conociéndose con el nombre de amarillo Sirio G.

Monografía.-

3inonimias:

9,10-antraquinona, ó 9,10-dioxiantraceno

Fórmula:



Peso molecular = 208.17

C = 80 %

O = 16.11 %

H = 3.87 %

Propiedades físicas :

Punto de fusión = 375° (205° muy pura)

Punto de ebullición = 375.6°

Densidad = 1.42 - 1.44

Polvo de color amarillo; puede ser casi incolora cuando está muy pura.

Solubilidades:

	<u>en frío</u>	<u>en caliente</u>
agua	insoluble	insoluble
metanol	"	"
etanol	poco soluble	poco soluble
isopropanol	insoluble	insoluble
nitrobenzono	"	soluble
alcohol amílico	"	"
alcohol bencílico	"	"
glicerina	"	insoluble
cloroformo	poco soluble	poco soluble
CS ₂	insoluble	insoluble
CCl ₄	"	"
acetona	"	"
éter	poco soluble	poco soluble
benceno	insoluble	soluble
éter de petróleo	"	insoluble

	<u>en frío</u>	<u>en caliente</u>
tolueno	insoluble	insoluble
esilina	sol., color rojo	sol., rojo más intenso

Acción de los ácidos :

HCl conc.	insoluble	insoluble
HCl dil.	"	"
HNO ₃ conc.	soluble	soluble
HNO ₃ dil.	insoluble	insoluble
H ₂ SO ₄ conc.	soluble	soluble
H ₂ SO ₄ dil.	insoluble	insoluble
Ac. acético conc.	"	soluble
Ac. acético dil.	"	insoluble

Acción de las bases :

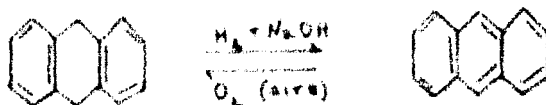
NaOH conc.	insoluble	insoluble
NaOH dil.	"	"
NH ₄ OH conc.	"	"
NH ₄ OH dil.	"	"

Acción de las sales :

BaCl₂ : no la disuelve ni la ataca
 AgNO₃ : no la ataca
 FeCl₃ : " " "

Reacciones especiales y de constitución .-

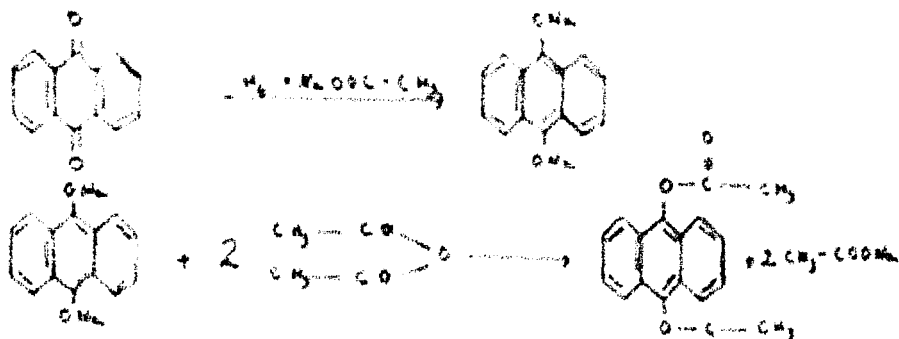
Reacción del exantrol.- Se mezclan juntos, durante medio minuto, una mezcla al 5 % de NaOH y 0.01 g de antraquinona con 0.02g de Zn en polvo. Se filtra en caliente; da un polvo rojo oscuro. Esta coloración desaparece al agitarlo al aire por reprecipitación de antraquinona:



Reacción del diacetato de antraquinona.-

Se toman de 10 a 15 partes de anhídrido acético, dos partes de acetato de sodio y dos partes de polvo de Zn, todo ello con an-

traquinona a etilación. Se filtra en caliente a través de lana de vidrio y se añade agua. Nos da agujas incolores en ácido acético.



La antraquinona es una sustancia de curiosas propiedades. En realidad carece de muchas de las características de las paraquinonas: su color amarillo es tan débil que los preparados muy puros son casi blancos; no es volátil con vapor de agua; está desprovista de poder oxidante y no tiene el olor típico de otras quinonas.

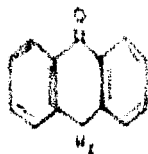
Por otra parte, la antraquinona resulta un sistema químico de extraordinaria solidez y estabilidad: se disuelve en ácido sulfúrico concentrado sin reaccionar con él (al volver en agua se recupera inalterada) y resiste a la acción del agua hirviendo.

Por todas estas características, vale la pena destacar los interesantes derivados de ella.

CAPÍTULO III

Productos de reducción de la antraquinona. Antrona y antranol. Métodos de obtención. La antrona. Estructura química.

Disolviendo a refluxo la antraquinona con ácido acético glacial, HCl y Zn , o por reducción catalítica con níquel a presión y a $160^{\circ}-170^{\circ}$ se obtiene la antrona. Kurt Hans Meyer estudió el interesante caso de tautomería entre la antrona y el antranol. La antrona al fundirse da un líquido rojo que, al se enfria lentamente, vuelve a dar antrona inalterada, pero que si se enfria rápidamente da un producto parcialmente estable en alcohol, pues contiene proporción considerable de antranol, el isómero enélico de la antrona.



De estas la más estable es la antrona; cualquier método de síntesis que conduzca teóricamente al antranol, en la práctica da por resultado la formación de antrona, por tautomerización inmediata. Al disolver cualquiera de las dos formas puras se produce una mezcla mesóclotropa, con ambas formas de equilibrio, cuya proporción relativa depende del disolvente y de la temperatura.

Antrona y antranol, lo mismo que sus derivados, pero especialmente los antranoles en solución alcalina, son muy susceptibles de oxidarse, incluso con el oxígeno atmosférico, produciendo las antraquinonas correspondientes.

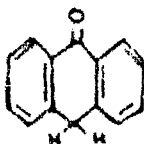
Obtención de antranol.-

La mejor forma de preparar antranol consiste en hervir la antrona con conc. de la sal ácida amarilla, que enfriada a

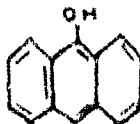
-5° se puede cristalizar; se filtra a la misma temperatura para eliminar la antrona no tautomerizada y se vierte sobre H_2SO_4 al 5 % --- previamente refrigerado a menos de 0°; se obtiene así el antranol puro. El antranol está constituido por escamas de color amarillo -- pardo, que en solución muestra intensa fluorescencia azulada. Su punto de fusión es aproximadamente de 150° y se disuelve en los álcalis fríos con intenso color amarillo.

El antranol es un monofenol del antraceno, 9-oxiantraceno, en el que el oxhidrilo se halla en un carbono "meso". Los demás fenoles del antraceno con oxhidrilos en los anillos exteriores (posiciones 1 o 8) se comportan como fenoles normales, no tienen reacciones peculiares y reciben el nombre genérico de antroles reservando el de antranoles para los meso-antranoles.

La tendencia del antranol a transformarse en su forma cetónica, parece ser una consecuencia de la disposición orto qui noide de los enlaces, al esgrar un átomo de hidrógeno del oxhidrilo al carbono, resultando una estructura más estable con anillos de Kekulé y núcleo central no quinoide con estructura de dihidruro. -- Barneth llamó a este fenómeno Trans Anellar Tautomerism:



antrona



antranol

La forma antranólica es muy reactiva, copula con las aminas diazoicas, se halogena con facilidad, se oxida con cloruro -- férrico y con otros oxidantes suaves produciendo un compuesto dimolecular, la dihidroantraquinona, dando por resultado que la posición meso, reactiva de por sí, es activada por el oxhidrilo en para.

Obtención de antrona. --

Método I .- Ciclando el ácido orto-bencilbenzoico por la acción del ácido sulfúrico. La reacción sería:



Se puede partir del ácido orto-benzoilbenzoico con I_2 y NaOH :

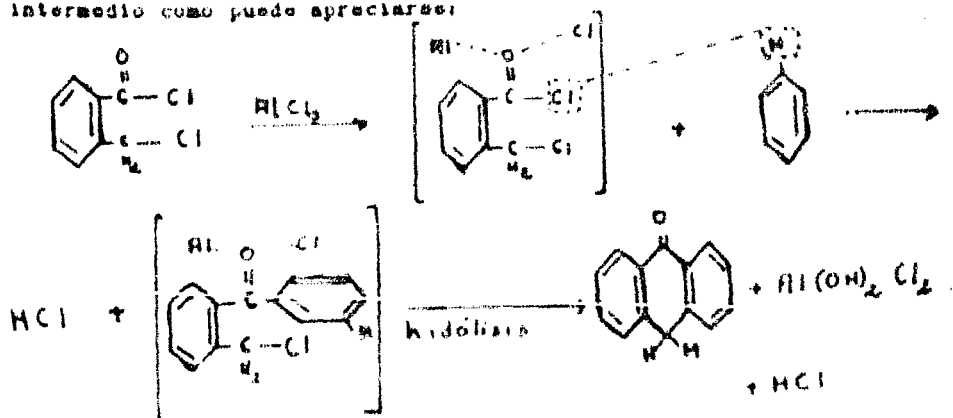


con lo cual se obtiene el ácido orto-benzoilbenzoico y se procede de la manera ya indicada.

Método II.- Copulando el cloruro ftálico con benceno mediante una síntesis de Friedel y Craft, en la forma siguiente:



La reacción no se verifica tan sencillamente, sino que requiere la adición de dos equivalentes de AlCl_3 para que se forme el complejo intermedio como puede apreciarse:



Un equivalente forma dicho complejo, mientras que otro cataliza la reacción que debe efectuarse en el seno de éter anhidro.

Método seguido.-

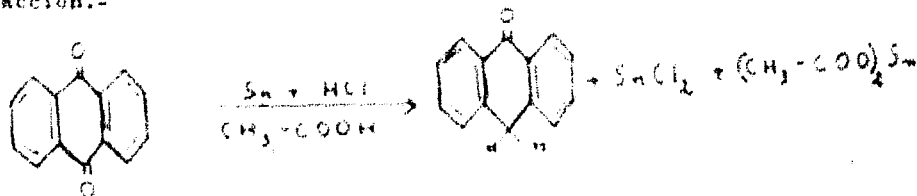
En un matraz de fondo redondo de dos litros con un refrigerante a reflujo, se colocan 140 g (0.05 moles) de antraquinona y se mezclan con 100 g (0.66 átomos) de estaño granulado y 75 cc de ácido acético glacial.

Se calienta a ebullición en baño de arena y en el transcurso de dos horas se agregan 100 g de HCl puro (350cc, 8.2 moles) en porciones de 10 cc. Al final de las dos horas, toda la antraquinona deberá haberse disuelto y de no suceder así, deben agregarse más estaño y HCl.

El líquido así obtenido se filtra por succión en un Buchner de placa porosa fina y se le agregan 100 cc de agua destilada.

La antrona cristaliza cuando la disolución se enfría a diez grados, o mejor aún, a temperatura ambiente, los cristales se filtran por succión en un abot y se lavan con agua secándose posteriormente sobre plato poroso. El rendimiento es de 60 g que corresponden al 62.5 % del rendimiento teórico. Si se recristaliza en una mezcla de benceno-éter de petróleo al 1 por 1, se pueden obtener 60 g de antrona purificada, que corresponden al 62 % del rendimiento teórico, y a su vez estos porcentajes equivalen al 100 % del rendimiento práctico.

Reacción.-



Las cantidades empleadas en la práctica fueron:

- 26 g antraquinona
- 25 g estaño granulado
- 160 cc Ac. acético glacial
- 62.5 cc HCl

Se obtuvieron 19 g de antrona, los cuales corresponden al 70 % del rendimiento teórico.

Crítica de los métodos.-

Indudablemente el método más fácil y de mayor rendimiento es el último descrito, o sea, el que nosotros hemos seguido. La reacción tiene lugar con gran regularidad.

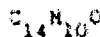
Para aprovechar la reacción de Friedel y Craft es necesario partir de cloruro stílico el cual no es producto comercial y por lo tanto hay que obtenerlo en el laboratorio.

La misma reacción del ácido metanilbenzoico.

Monografía.-

Binominal : 9 metaniloana, dihidroantraceno.

Fórmula :



Peso molecular = 194

C = 86.6 %

O = 7.95 %

H = 5.15 %

Propiedades físicas:

punto de fusión = 1540-1560

Crystalliza en agujas de color amarillo pálido.

Solubilidades:

	<u>en frío</u>	<u>en caliente</u>
agua	insoluble	insoluble
metanol	"	soluble
etanol	"	"
isopropanol	"	"
alcohol amílico	"	"
" benzílico	soluble	"
tolueno	poco soluble	"
benceno	soluble	"
nitrobenceno	"	"
glicerina	insoluble	"
cloroformo	soluble	"

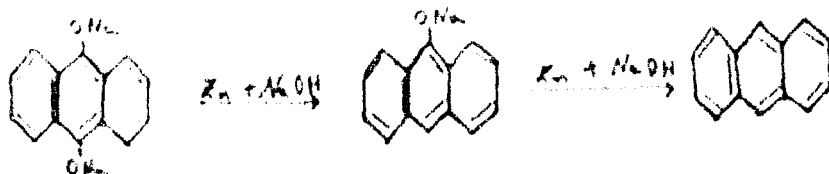
	<u>en frío</u>	<u>en caliente</u>
CO_2	poco soluble	soluble
Ca_2	insoluble	insoluble
ácidos	soluble	soluble
As_2	insoluble	*
As_2 de potasio	*	*
<u>Acción de los ácidos :</u>		
HCl conc.	insoluble	insoluble
HCl dil.	*	*
HNO_3 conc.	hace color café de As_2 y agujas amarillas	
HNO_3 dil.	insoluble	soluble
H_2SO_4 conc.	sol. color verde	se oscurece el color
H_2SO_4 dil.	insoluble	sol. color verde
As_2 oxígeno conc.	insoluble	soluble
* " " dil.	*	insoluble
<u>Acción de las bases :</u>		
NaOH conc.	color amarillo-naranja oscuro debido a ox-	
NaOH dil.	ido de sodio	
NH_4OH conc.	precipitado de color amarillo intenso	
NH_4OH dil.	*	*
<u>Acción de las sales :</u>		
BaCl_2	no la ataca	
AgNO_3	precipitado de color ladrillo	
FeCl_3	no la ataca	
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	precipitado gelatinoso amarillo	
KMnO_4	no la ataca.	

CAPITULO IV

Antrahidroquinona. Métodos de obtención. Su crítica. Monografía completa.

Si la antraquinona suspendida en álcali acuoso se trata con un agente reductor de potencial adecuado, por ejemplo, hidrosulfito de sodio o zinc en polvo, la sustancia se disuelve dando una solución de intenso color rojo sangre, por formarse la sal alcalina de la antrahidroquinona. Al agitar al aire desaparece el color rojo y vuelve a precipitar la antraquinona. Esta transformación de una hidroquinona fenólica soluble en álcali, en una quinona insoluble en agua, por oxidación al aire, constituye la base del importante tinte a la tina, y por ello, el líquido rojo que resulta en la reducción alcalina de la antraquinona se conoce con el nombre de tina. La formación del color rojo intenso está íntimamente relacionada con la formación de sal, pues la antrahidroquinona misma (que se aisla con dificultad, debido a la elevada sensibilidad al aire) es de color amarillo claro. Todas las antraquinonas, con escasas excepciones, dan tintas rojas características.

Si la tina roja de antraquinona se calienta a la ebullición en presencia de un exceso de hidrosulfito o zinc en polvo, - el color palidece transformándose en amarillo, como resultado de una reducción subiguiente, con eliminación de uno de los átomos de oxígeno y formación de antrona. Para conseguir la reducción en esa fase ya hemos visto como forma más recomendable el empleo de HCl y estaño directamente sobre la antraquinona. Si se sigue reduciendo, el producto final es el antraceno:

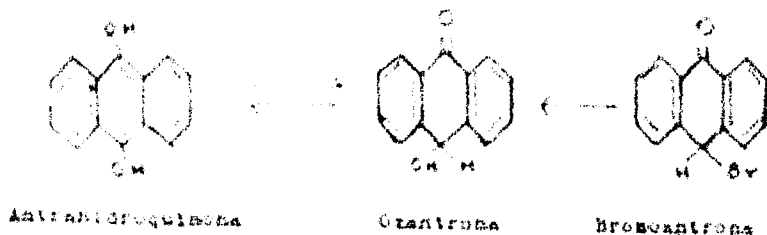


La forma tautómera de la antrahidroquinona, que guarda

con ella la misma relación que la antrona con el antranol, se conoce con el nombre de oxiantrona.

A diferencia de la pareja antrona-antranol, en que la forma más estable es la antrona, a ésta, el difenol. Incluso, todos los intentos realizados hasta ahora para transformar la antrahidroquinona en oxiantrona han fracasado. La oxiantrona forma agujas de color amarillo claro, de punto de fusión de 167° , no fluorescentes y que no se oxidan frente a los álcalis aqueos fríos, pero al calentar con ellos igual que la antrona se disuelven con color rojo.

La única forma posible de obtener la oxiantrona consiste en hidrolizar en caliente la bromoxiantrona con una mezcla de acetona y agua.



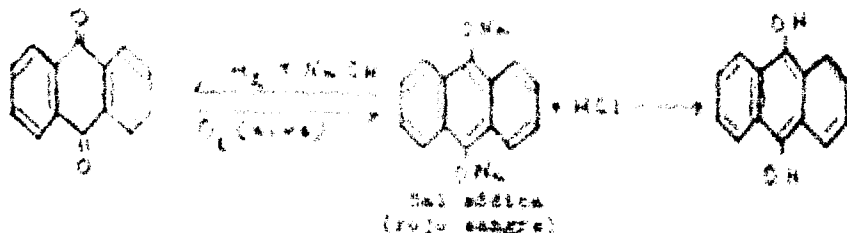
Obtención de antrahidroquinona. Método seguido.-

La reducción de antraquinona a antrahidroquinona se lleva a cabo según Gräbe y Lieberman de la manera siguiente: en un matraz de vidrio se coloca la antraquinona finamente pulverizada con disolución de NaH , se calienta, se agrega el polvo de Zn . Después de algunos minutos queda la antraquinona disuelta, la disolución roja se filtra por un filtro grueso plegado y se acidula, con lo cual cristaliza la antrahidroquinona. Esta antrahidroquinona se trata con ácido sulfúrico y se pasa a un embudo de separación lleno de Ac. carbónico , se trata con éter y se agita, se seca y se coloca en un desecador con Ac. sulfúrico y lleno de Ac. carbónico ; así se consigue antraquinona en largas agujas en tanto que la antrahidroquinona queda en las paredes en forma de bellas agujas pardas, sensibles a la luz y a la humedad. Mediante ebullición con algo de cloroformo, se puede librar de antraquinona esta antrahidroquinona; se debe solamente humedecer con cloroformo y la sustancia acidulada se coloca rápidamente en un desecador lleno de Ac. carbónico y se deseca al vacío.

Rendimiento:

Debido a que es tan sensible a la luz y al oxígeno del aire, el rendimiento obtenido fue tan bajo que podemos considerar - que el método no nos dio resultado.

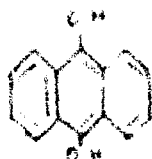
Reacción:



Monografía:

Simonstela : 9,10-dihidroantraceno

Fórmula:



Peso molecular = 210

C = 66 %

H = 4.8 %

O = 19.2 %

Punto de fusión = 125°

Agujas blancas sensibles a la luz y a la humedad. Solubles en alcohol con color amarillo y fuerte fluorescencia verde. Menos soluble en éter y muy poco soluble en cloroformo y benceno.

Se disuelve fácilmente en álcalis fríos dando disolución roja. Calentando pasa la disolución a rojo oscuro y por enfriamiento a rojo claro, la cual hervida vuelve a rojo oscuro. La disolución alcalina en contacto con el aire se oxida rápidamente a antraquinona.

CAPÍTULO I

Producción de sulfonación. Antirraquinon- α -monosulfónico sólido. Métodos de obtención. Su síntesis. Monografía completa.

La reacción más interesante a que se somete la antirraquinona es la sulfonación. En antirraquinona no se altera con el H_2SO_4 concentrado, tan solo se disuelve y, al diluir con agua, precipita inalterada. Para introducir radicales sulfónicos se requiere el empleo de H_2SO_4 sulfúrico fumante (100%).

En la sulfonación con H_2SO_4 pueden entrar casi simultáneamente dos radicales; cuando se desea obtener un derivado monosulfonado es imprescindible emplear una cantidad insuficiente de H_2SO_4 para que de una proporción considerable de antirraquinona inalterada que se recupera. De no ser así, se obtendrían ácidos disulfónicos. Por acción directa del H_2SO_4 , sin adición de catalizadores, los radicales sulfónicos entran únicamente en posición β . Así en la monosulfonación resulta el ácido antirraquinon- β -monosulfónico en forma de sal sódica, la cual, por su aspecto externo recibe el nombre de "sal de plata", recuperándose en 10-15 % de antirraquinona inalterada.

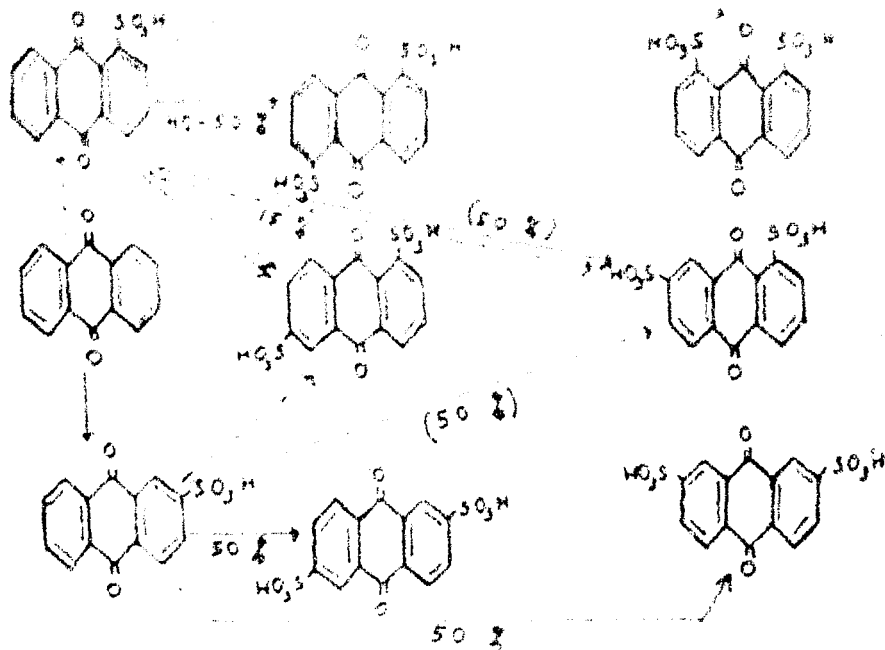
La sulfonación en condiciones similares produce una mezcla, aproximadamente a partes iguales, de los ácidos antirraquinon-disulfónicos 2,6 y 2,7.

En 1903-1904, independientemente y casi al mismo tiempo, H.E. Schmidt en Alemania y Bunschman e Iijinsky en Rusia, descubrieron que la adición de pequeñas cantidades de mercurio o de sales mercuríicas a la mezcla sulfonante tiene un efecto dirigente específico sobre las posiciones α , de tal manera, que en la monosulfonación se obtiene exclusivamente el ácido antirraquinon- α -monosulfónico. La disulfonación en esas condiciones produce predominantemente, el tipo de ácido exclusivo, derivado α , en 40-50 % del número 1,6 y 20-30 % del 1,6 acompañado de pequeñas cantidades de isómeros 1,6:1,5 y 1,7 y 1,4 de 1,6.

El efecto selectivo del mercurio es general: así el -

monoácido β produce, con mercurio, una mezcla de los diácidos 1,6 y 1,7; los mismos que resultan de la disulfonación sin mercurio del $\alpha\gamma$ noácido en -.

En las fórmulas adjuntas se han reunido todas las relaciones entre sí de los diversos derivados sulfonados; las flechas de trazo continuo representan sulfonaciones sin mercurio; las flechas de trazo cortado, sulfonaciones con mercurio. Al lado de cada flecha se expresa la proporción obtenida; los números entre paréntesis indican valores aproximados.



La introducción simultánea o sucesiva de tres radicales únicos tropieza con dificultades prácticas considerables, por lo cual los ácidos trisulfónicos carecen de importancia.

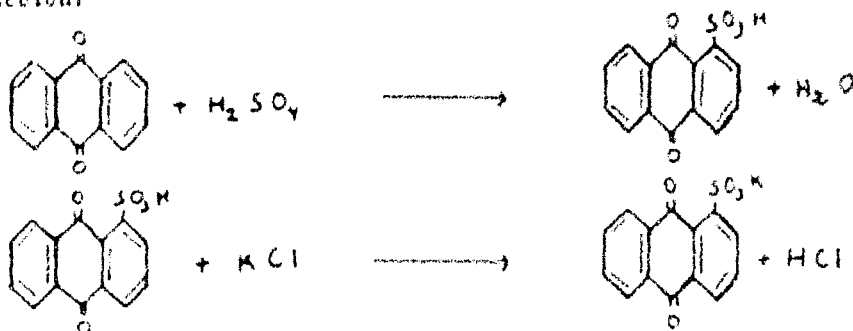
Obtención del Ácido antraquinon- α -monosulfonato potásico.-

Sustancias:

- 10 g antraquinona
- 10 g H_2SO_4 fumante (20% SO_3)
- 10 g sulfato mercurioso,
- solución saturada de cloruro potásico.

Se mezclan íntimamente la antraquinona y el sulfato mercurioso finamente pulverizado, se ponen en un tubo de ensayo ancho con el ác. sulfúrico fumante y se calienta en baño de arena durante una hora a 150° , agitando frecuentemente con una varilla de vidrio. El producto de la reacción se vierte en litro de agua, se hierve y aun caliente se filtra la antraquinona no alterada. Al enfriar cristaliza el ácido sulfónico libre. Para obtener la sal potásica se disuelve de nuevo calentando a 100° y se añaden lentamente 6 cc de una solución saturada de cloruro potásico. Enfriada la solución cristaliza la sal potásica, que se enjuaga todavía caliente ($60-70^{\circ}$), se lava con agua fría y se seca en plato poroso, con lo que el producto queda suficientemente puro. Si acaso no quedara bastante puro se recristaliza en agua hirviendo. Rendimiento: 11-12 g, que corresponden al 50-60 % aproximadamente del rendimiento teórico. En esta práctica obtuvimos 7 g que corresponden al 44 %.

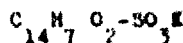
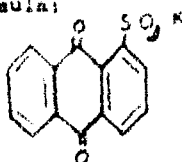
Reacción:



Monografía.-

Sinonimia: antraquinon- α -monosulfonato potásico.

Fórmula:



Peso molecular = 326.35

C = 51.47 %

O = 24.8 %

N = 2.1 %

S = 2.8 %

K = 11.83 %

Propiedades físicas :

punto de fusión 110°

Esencia de color amarillo claro, brillantes inodoras.

Solubilidades:

	en agua	en alcohol
agua	precip. cristalino	soluble
metanol	insoluble	insoluble
etanol	"	"
alcohol amílico	"	"
" benílico	"	"
" butílico	"	"
" isopropílico	"	"
benzene	"	"
toluene	"	"
cloroformo	"	"
nitrobenzene	"	"
glicerina	"	soluble
CS ₂	"	insoluble
CCl ₄	"	"
acetona	"	"
éter	"	"
éter de petróleo	"	"

Acción de los ácidos:

H ₂ SO ₄ conc.	insoluble	soluble
H ₂ SO ₄ dil.	"	"
HCl conc.	"	"
HCl dil.	precip. cristalino	"
HNO ₃ conc.	soluble con coloración café claro	
HNO ₃ dil.	soluble	soluble
ác. acético conc.	insoluble	insoluble
ác. acético dil.	crisales	soluble

Acción de las bases:

	<u>en frío</u>	<u>en caliente</u>
NaOH conc.	precip. cristalino	soluble
NaOH dil.	" "	"
$\text{NH}_4\text{OH conc.}$	" "	precip. crist.
$\text{NH}_4\text{OH dil.}$	" "	soluble

Acción de las sales:

Solo lo ataca el FeCl_3 , con precipitado de color gris amarillento sucado, más intenso en caliente.

CAPITULO VI

Productos de oxidación. Orintraquinonemas. Alizarina. Mátidos de chin-
ción. En crisis. Monoxalía azulada. Quinizarina. Mátidos de chin-
ción. En crisis. Monoxalía azulada. Izarizarina. Mátidos de chinación.
En crisis. Monoxalía azulada.

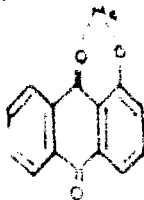
Donde sea dada los productos de oxidación los más importan-
tes productos derivados de la antraquinona.

A continuación damos una lista de casi todas las orintra-
quinonas conocidas, sin otras sustituciones que los oxidrillos funci-
onales, las marcadas con un asterisco han sido halladas en la naturaleza:

<u>Sustituciones</u>	<u>Nombre</u>	<u>P.f.</u>
Monoxi 1(-)	Artoxi-antraquinona	190°
1(β)	-----	160°
Dioxi 1,2	Alizarina *	289°-295°
1,3	Purpuroxantina *	270°
1,4	Quinizarina	200°-202°
1,5	Antraflavina	260°
1,6	Clonazina (isotizina)	191°
2,3	Histazarina *	> 330°
2,6	Antraflavina	> 330°
2,7	Isa-Antraflavina *	---
Trioxi 1,2,3	Antragalol	312°-313°
1,2,4	Purpurina	253°-254°
1,2,5	Oxiantraflavina	273°-274°
1,2,6	Flavopurpurina	330°
1,2,7	Antrapurpurina	369°
1,2,8	Oxiclonazina	239°-240°
Tetraoxi 1,2,3,4	-----	-----
1,2,5,6	Rufiopina	-----
1,2,5,8	Quinizarina	-----

1,3,5,7	-----	Antracisoma	-----	-----
Pentacri 1,2,4,5,6	-----	Alizarianina X	-----	-----
Hexacri 1,2,3,5,6,7	-----	Ac. refigilico	-----	-----
1,2,4,5,6,8	-----	Asul de antraceno VM	-----	-----

Entre las propiedades más importantes de las orientraquinonas está su propiedad tintórea. Con los átomos metálicos dan lacas intensamente coloreadas, propiedad solo aplicable a las orientraquinonas que tienen un oxhidrilo en α . Miv. Eastman estableció esto en forma empírica al anunciar su regla de que solo son colorantes para mordiente aquellos que poseen, por la nomenclatura, un auxocromo en la vecindad de un cromóforo. A. Werner fué quien explicó la formación de las lacas con su teoría de la coordinación: se requiere que el átomo metálico forme simultáneamente un enlace de tipo salino (valencia principal) y otro tipo coordinativo (valencia secundaria) con dos grupos situados en tal posición que permitan el cierre de un anillo estable (pentágono o exágono). Esto solo es posible con una orientraquinona sustituida en α .



No todos los sustituyentes influyen en el color, pero los oxhidrilos fenólicos tienen acción fundamental.

El mayor efecto batocromico lo posee la quinizarina (posición 1,4); siguen luego los isómeros 1,2 (alizarina), 1,3; 1,5; 1,7; enseguida los isómeros 1,6 y 1,8; finalmente los colores más débiles son de las posiciones 2,3; 2,6; 1,7 (posiciones β). Varían los colores del amarillo al rojo intenso.

Las condiciones óptimas desde el punto de vista tintóreo para producir lacas, son las posiciones α . La alizarina, es, junto con la purpurina, la que tiene cualidades tintóreas mejores, por tener además de un oxhidrilo en posición 1, otro en posición 2, lo cual sin demostración teórica aún, está comprobado que es la óptima combinación.

También poseen estas cualidades el antragolol, flavopur-

purina, antrapurpurina, derivados de alizarina, alizarinocianina, rufi galol, azul de antraceno, benzalictarina, etc.

La importantísima cualidad que también poseen las oxiantraquinonas es su acción terapéutica; la posición 1,8 de los oxhi drilos es la necesaria. Se emplean principalmente como purgantes.

Algunos polioxiantraquinonanos se utilizan como reactivos analíticos de ciertos metales. Ejemplo lo es la quinallizarina, la cual en solución alcohólica (reactivo de Kohn), produce un precipitado azul con las sales de magnesio, en medio alcalino.

En la naturaleza están muy diseminadas las oxiantraquinonas junto con las metiloxiantraquinonas, libres o en forma de glucósidos, y se pueden dividir en cuatro grandes grupos relativamente homogéneos: colorantes de plantas superiores, drogas purgantes, colorantes de hongos y líquenes, y colorantes de insectos.

Colorantes de plantas superiores. - Tenemos el ejemplo típico de la alizarina que se aisló primeramente de la raíz de rubia o raíz de garanza. Se halla en forma de ácido ruberitico. Otras plantas en que se ha aislado la alizarina son: raíz de Uhay, rubiag de original y otras. Junto con la alizarina se han hallado otras oxiantraquinonas: purpurixantina y purpurina así como una oximetil-antraquinona, la rubardina. También se han separado de la raíz de Uhay otros derivados de las oxiantraquinonas. En el sándalo se encuentra la santalina que le da parte al tinte el color rojo. También en la madera de Teca se conoce la presencia de una metiloxiantraquinona.

Drogas purgantes. - Antas formadas estas drogas por oximetiloxiantraquinonas en forma de glucósidos. A todos estos principios purgantes se les conoce con el nombre genérico de "emodinás". Todos son derivados de la crisarina, es decir, poseen la típica e imprescindible posición 1,8-dioxil.

Enumeraremos algunas de estas drogas purgantes: rufi-barto, rapitico, raíz de paciencia, espino cervato, arracón o curteza de frángula, cáscara sagrada, hojas de sen, acibar o Aloe, y otras más.

Colorantes de hongos y líquenes. - Son oxiantraquinonas

muchas de las sustancias colorantes de hongos y líquenes. La más conocida es la ficociana y se encuentra repartida en los líquenes. También se conoce mucho la encorcocina y el ácido colorínico.

En los hongos del género *Boletus* se encuentra el boletol - que muy diluido en el alcohol del hongo aparece de color amarillo (su color puro es rojo), por oxidación toma un color azul por cambiar el compuesto a una diquinona.

Colorantes de insectos. - Está formado este grupo por la cochinilla y colorantes afines. Proceden de insectos del género *Coccus* cuyas hembras contienen materias colorantes de intensos tonos rojos vivos y carentes de toxicidad.

El principio colorante de la cochinilla o carmín es el ácido carmínico. Otro colorante es el "quercetin" cuyo principio es el ácido quercético. Hay otro colorante que se extrae de la goma lacca durante la preparación de la goma lacca en la India y es materia colorante de la lacca y su principal componente es el ácido lacáico.

Alizarina

La alizarina fué descubierta en 1826 por Colin y Robiquet como componente de la raíz de rubia. La constitución química fué esclarecida en 1868 por Gaste y Liebermann, discípulos de Beyer.

Al año siguiente, los mismos autores, Gaste y Liebermann, patentaron el primer procedimiento sintético para obtener alizarina mediante la fusión alcalina de la dicromosantraquinona con potasa.

Sin embargo el método carecía de importancia técnica. Se unió a ellos Caro, químico técnico, y fué en el año de 1869 cuando los tres patentaron el método que aún se sigue industrialmente, fusión alcalina oxidante de los ácidos antraquinon sulfónicos.

W.H. Perkin fué quien, en Inglaterra, inició la industria de los colorantes sintéticos y al mismo tiempo que aquellos investigadores e independiente de los mismos patentó la mencionada síntesis.

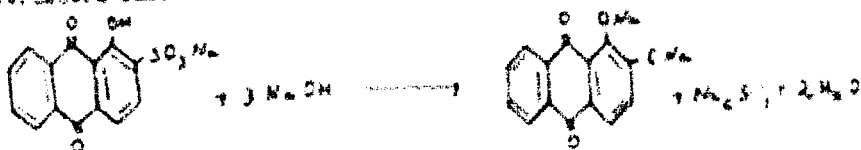
Esta síntesis mató por completo el cultivo de la rubia, que había en el Mediterráneo francés y español.

Fuó uno de los principales colorantes para tonos rojos y constituye aún una importante industria.

Métodos de obtención. - Se puede preparar una alizarina bastante pu-



b) Verdadera fusión alcalina que se efectúa con adición de sosa:



III.- Se agita con HCl, para la cual se agita la algarina libre:



Método detallado:-

Sustancias:

- 100 g antraquinona
- 100 g ác. sulfúrico fumante (45-50 % SO₃)
- 15 g clorato de potasio
- 275 g sosa cáustica
- leña de sosa concentrada; HCl concentrado; ác.

acético glacial.

Materiales:

- Baño de aceite; embudo Erlenmeyer; matraz Erlenmeyer; matraz redondo (2000); embudo de filtrar en caliente.
- Duración: 5-6 días.

1.- Sulfonación:

La antraquinona seca y finamente pulverizada se introduce en el ácido contenido en un matraz redondo, agitando suavemente. Una vez bien mezclado se calienta suavemente en baño de aceite, de tal manera que, al cabo de una hora, haya alcanzado una temperatura de 160°. Mientras se calienta se agita suavemente de vez en cuando.

Se deja enfriar lentamente, de forma que en una hora más, la temperatura descienda a 10°C . Entonces se vierte con precaución, poco a poco y agitando, sobre un litro y medio de agua caliente; se hace hervir durante unos minutos y se filtra la abstracción inalterada que pesa unos 30-35 g; puede servir a utilizarse para otras operaciones, después de lavarla con agua y secarla. La solución transparente se neutraliza con soda cáustica y se deja enfriar, con lo cual cristaliza la sal sódica del ácido antraquinono- β -sulfónico (contiene una molécula de agua) en escamas brillantes de aspecto plateado lo cual es motivo de ser denominada, como ya dijimos, sal de plata. Por concentración de las aguas madres se obtiene una segunda porción de menor pureza y peor aspecto.

Rendimiento: 10-12 g.

II.-Fusión alcalina.-

75 g de sal de plata obtenida según se indica anteriormente, se agregan agitando sobre una disolución caliente y recién preparada de 15 g de clorato potásico y 200 g de NaOH en 100 cc de agua contenida en un matraz redondo de dos litros. El matraz se calienta en baño de aceite subiendo la temperatura lentamente para que en transcurso de 4 a 5 horas se haya evaporado el agua y tenga el contenido del matraz una temperatura de $150-160^{\circ}\text{C}$; conseguida lo cual se mantiene dicha temperatura por espacio de 24 horas más. El contenido del matraz se extrae repetidas veces con agua hirviendo (en total dos litros), filtrando por estufa de agua caliente. La solución transparente y todavía caliente se precipita acidulando con un exceso de HCl. La alizarina precipitada se filtra con vacío, se lava con poca agua y se seca. Si va destinada a fines colorantes no debe secarse pues una vez desecada, la alizarina pierde parte de su capacidad colorante. Por ello, la alizarina para fines tintóreos se emplea y distribuye en forma de pasta húmeda, determinando su riqueza por desecación de una muestra.

Con fines estrictamente químicos, la alizarina cristaliza con ácido acético glacial hirviendo, o en alcohol. También se purifica por sublimación.

Rendimiento: 15-20 g.

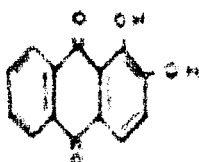
En el desarrollo de este trabajo fué imposible seguir

este ácido por su mayor en el mercado ácido sulfúrico fumante de la concentración requerida.

Monografía:

Sinonimia: 1,7-dihidroxiastraquinona.

Fórmula:



Peso molecular = 240.7

C = 69.40 %

H = 3.36 %

O = 26.44 %

Punto de fusión = 290°

Punto de ebullición = 420°

Se sublima alrededor de 110° lo cual constituye una diferencia de la fluorpurpura ó 1,7,6-trihidroxiastraquinona que lo hace a 160°; y con la antipurpura (1,7,7-trihidroxiastraquinona) se sublima a 175°.

Forma agujas ortorombicas de color naranja por sublimación, disolución en alcohol o éter.

Solubilidades:

	<u>en frío</u>	<u>en caliente</u>
agua	insoluble	insoluble
acetato	"	"
etanol	poco soluble	poco soluble
alcohol isopropílico	insoluble	insoluble
" butílico	"	"
" amílico	"	"
" benzílico	"	soluble
benceno	"	insoluble
tolueno	"	"
xileno	soluble	soluble
piridina	"	"
cloroformo	poco soluble	poco soluble
CS ₂	"	"
CCl ₄	insoluble	insoluble
éter	poco soluble	poco soluble

	en frío	en caliente
hier de petróleo	insoluble	insoluble
acetona	+	+
nitrobenzene	+	+
glicerina	+	pero soluble

Acción de los ácidos:

H_2SO_4 conc.	color violeta	color naranja
H_2SO_4 dil.	insoluble	insoluble
HNO_3 conc.	+	sol. naranja intensa
HNO_3 dil.	+	amarillo
HCl conc.	+	precip. naranja
HCl dil.	+	insoluble
ác. acético conc.	insol. amarillo	sol. amarillo
ác. acético dil.	+	insol.

Acción de las bases:

KOH conc.	violeta azulada	fluorescente
KOH dil.	+	+

la disolución alcalina precipita con CO_2 la cual la diferencia de la teopoyarina ó 1,3,7-trimissouriltraquinona.

NH_4OH conc.	violeta azulado fluorescente
NH_4OH dil.	+

Acción de las sales:

$AgNO_3$ no la ataca
$PbCl_2$ " " "
$BaCl_2$ " " "

Reacción específicas:

La alizarina con anhídrido acético y H_2SO_4 en frío rápidamente le da el diacetato; precipitado por dilución y recristalizado en alcohol da punto de fusión de 162° .

La alizarina forma con diversos metales, fenolatos complejos llamados lacas, insolubles, muy estables y de hermosos y vivos colores.

Anunciamos a continuación algunos de ellos, obtenidos en el laboratorio por nosotros, disolviendo alizarina en amoníaco y añadiéndole los metales en forma de sales solubles:

Mg violeta
 Ca rojo púrpura
 Sr violeta rojizo
 Ba rojo púrpura
 Al rojo rosado
 Fe(II) violeta oscura
 Fe(III) negro pardusco
 Cr verde azulado
 Co violeta pardusco
 Mn violeta oscuro
 Ni(II) rojo
 Cu(II) violeta
 Zn rojo púrpura

Lo más importante de todas ellas es una, la más útil de aluminio y calcio con ácidos grasos, para que se obtiene tinte de algodón empapado con detergente especial y no mordentado - con alúmina, todo ello en presencia de lechada de cal. La lechada que resulta, de un vivo color rojo de fuego, recibe el nombre de "rojo turco".

La alizarina en forma de polvo seco tiene un mal poder tintóreo, se vende por esto en forma de pasta.

La alizarina se puede transformar fácilmente en purpurina calentando con HNO_3 y H_2SO_4 .

Quinizarina

Este derivado de la antraquinona no se encuentra en la naturaleza a diferencia de la alizarina que ya vimos a extraído de ciertas raíces.

Se tiene igualmente buena como colorante. Puede usarse con mordente de Pb , Cr o Al , pero es mucho menos efectiva que la alizarina. Tiene gran importancia como producto intermedio para obtener colorantes de otros derivados de la antraquinona.

Sus sales se obtienen, con, en general, los aplicados a otras alizarinas.

Los en colorantes de pentaclorofenol y anhídrido ftálico.

lido, esta reacción se puede efectuar con H_2SO_4 o $AlCl_3$, como catalizadores.

Se puede también preparar por disociación de p-clorocútilo comenzada con anhídrido fáltico y posterior hidrólisis.

Tratando la amiazquinona con persulfato de amonio en presencia de H_2SO_4 .

La síntesis nuclear con p-clorofenol se lleva a cabo en laboratorio para constituirse por hidroquinona que es más fácil de llevar a cabo pero que en la industria resulta más caro. Este fue el método empleado en la práctica en este trabajo y a continuación se detallan.

Método empleado:

Reactivos:

20 g anhídrido fáltico

5 g hidroquinona

100 cc. ácido sulfúrico conc.

250 cc. de ácido acético glacial

Materiales:

Bato de arena, cubeto de filtrar en caliente, embudo Buchner, matraz Erlenmeyer.

Duración: 2 días.

Procedimiento:

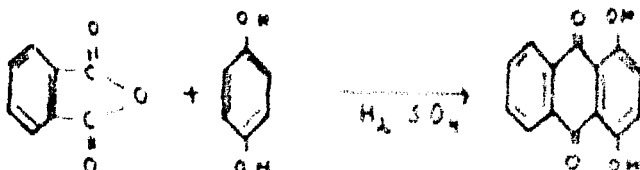
En un matraz redondo se colocan el anhídrido fáltico, la hidroquinona y el ácido sulfúrico, este último previamente mezclado con 10 cc de agua. Se tapa con un vidrio de reloj y se calienta durante tres horas a $170^{\circ}-180^{\circ}$ en baño de arena. Entonces se eleva la temperatura a $190^{\circ}-200^{\circ}$ y se mantiene así durante una hora más. La mezcla de la reacción se vierte, caliente aún y agitando, sobre 400 cc de agua. Se hace hervir y se filtra, en caliente, por un embudo Buchner previamente calentado. El residuo insoluble se hierve de nuevo, con igual cantidad de agua repitiendo la filtración.

Por fin ese segundo residuo que contiene la quinizarina cruda se disuelve a la ebullición en 150 cc de ácido acético glacial y se filtra por cubeto de agua caliente. La solución acética transparente y aún caliente, se diluye con un volumen igual de agua hirviendo y se deja cristalizar por enfriamiento. La quinizarina sup

rada se filtra, se lava con agua y se seca. Para purificarla se --
cristaliza en ác. acético glacial y tolueno.

Rendimiento : 2 - 3 g.

Reacción:



El H_2SO_4 favorece la condensación y retiene el agua separada.

Esta síntesis puede también llevarse a cabo empleando $AlCl_3$ en lugar de H_2SO_4 . A continuación describimos el método:

Sustancias:

7.5 g (0.05 mol) anhídrido ftálico

5.5 g (0.05 mol) hidroquinona

60.0 g $AlCl_3$

12.5 g cloruro sódico puro

unos 200 cc potasa al 50 %

* 1000 cc HCl , aproximadamente 2N (1 vol. con. con 4 --
vol. de agua).

Materiales:

Mortero, embudo Büchner, matraz Kitasato, guantes
de caucho.

Duración : 2 días.

Procedimiento:

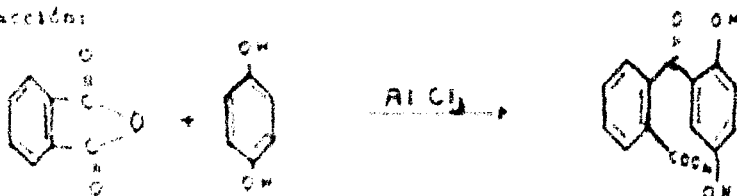
En un matraz se mezclan íntimamente el anhídrido ftálico, la hidroquinona, el cloruro de aluminio y el $NaCl$. La mezcla se traslada a un matraz Erlenmeyer de 500 cc que se calienta sobre --
tela metálica bajo vitrina de gases. Mientras se va calentando se remueve cuidadosamente con un termómetro y la boca del matraz se --
mantiene tapada con un corchón de estento hermeticado, para dejar paso al termómetro, con objeto de evitar que se sublimen demasiado cloruro de aluminio. Es conveniente manipular con unos guantes protectores y bajo vitrina, pues, no obstante tales precauciones, siempre hay un escape constante de $AlCl_3$ y produce picor en las manos. La temperatura se hace subir rápidamente a 200° y se mantiene así, -

removiendo constantemente con el termómetro, hasta que tenga un color rojo intenso y homogéneo (1-2 horas). Se deja enfriar y se añade agua hasta que se disuelva totalmente el contenido del matraz. La adición de agua debe hacerse con precaución, poco a poco y enfriando externamente, pues de lo contrario se calienta mucho, hierve y se derrama, por el cloruro de aluminio que queda inalterado.

La solución queda de un intenso y bello color púrpura debido al aluminato de quinizarina, más propiamente, a la laca -- aluminica de la quinizarina. Para descomponer esta laca se deja en libertad la quinizarina, se añade potasa concentrada, con lo cual se produce primero un precipitado, que se redissuelve en exceso, tomando un bonito color morado. Cuando todo el precipitado se ha redissuelto, se filtra para que quede transparente y se precipita con exceso de HCl diluido (aproximadamente 1N). Así desaparece el color morado y se forma un precipitado rojo pardo que se recoge por filtración, se lava y se seca.

Rendimiento: 3-4 g.

Reacción:



Es probable que este paso intermedio se produzca en la formación de quinizarina; este derivado del Ac. o-benzoilbenzoico se cicla -- por deshidratación. Al H_2SO_4 como se indica en el método anterior favorece la deshidratación.



Crítica de los métodos. --

Ya hemos indicado que en la industria se sigue la vía

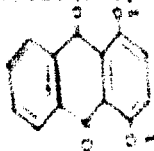
tesis orgánica con anhídrido fénico y p-clorofenol por ser este - compuesto más barato que el segundo en la práctica de laboratorio (hidroquinona). La condensación se hace con H_2SO_4 en presencia de ácido bórico. El átomo de cloro es eliminado hidrolíticamente, durante la condensación, sustituyéndose por un nuevo anhídrido fénico.

El empleo de p-clorofenol, combinado con el uso de ácido bórico, produce resultados mucho mejores que pueden llegar hasta 70 % del teórico.

Otro método de obtención puede ser partiendo de antraquinona y mediante una oxidación directa con ácido sulfúrico y nitrato de sodio, se transforma en quinizarina. Puede ser también - clorando primero la antraquinona con lo que nos da 1,4-dicloroantraquinona, la cual se transforma fácilmente en quinizarina, que - también por oxidación nos da purpurina como lo dijimos al hablar - de la alizarina.

Monografía.-

Sinónimos: 1,4-dihidroxi-antraquinona.



Peso molecular = 240.2

C = 70 %

H = 3.36 %

O = 26.64 %

Propiedades físicas:

Cristales color naranja en ácido acético con punto de fusión de 105°-106°. en éter da láminas de color rojo intenso, también en alcohol, benceno, tolueno y xileno con punto de fusión de 196°. Sublimable al vacío variable.

Solubilidad:

	<u>en frío</u>	<u>en caliente</u>
agua	insoluble	poco soluble
etanol	poco sol. color naranja	sol. color rojo
metanol	poco sol. color naranja	precip. amarillo

	<u>en agua</u>	<u>en alcohol</u>
alcohol bencílico	sol. rojo	sol. rojo
* butilico	poco sol.	" "
* isopropílico	" " fresca	precipitado
* amílico	poco sol.	sol. rojo
tolueno	" " ,naranja	" "
benceno	insoluble	poco sol. rojo
nitrotolueno	poco sol. ,naranja	sol. rojo-naranja
cloroformo	insoluble	poco sol. ,naranja
éter	soluble con color café y fluorescencia amarilla.	
éter de petróleo	insoluble	poco sol. amarillo naranja
glicerina	"	soluble, rojo
Cu_2	poco soluble. naranja	ads sol. ,naranja
CCl_4	poco soluble. naranja	" " "
acetona	poco sol. rojo	" " "

Acción de los ácidos.-

HCl conc.	insoluble	poco soluble
HCl dil.	"	" " ,naranja
HNO_3 conc.	soluble con coloración naranja.	
HNO_3 dil.	insoluble	poco sol. ,naranja
H_2SO_4 conc.	soluble con coloración rojo violeta	
H_2SO_4 dil.	insoluble	poco sol. ,naranja
ác. acético conc.	poco soluble	soluble, ,naranja
" " dil.	insoluble	poco sol. rojo-naranja

Acción de las bases.-

NaOH conc.	soluble con color azul-violeta	
NaOH dil.	" " " "	
esta solución se precipita con CO_2		
NH_4OH conc.	poco soluble, rojo-lila	soluble
NH_4OH dil.	" " " "	" "

Acción de las sales.-

<u>FeSO₄</u>	algo de precipitado
-------------------------	---------------------

BaCl_2	algo de precipitado
FeCl_3	
BaCO_3	insoluble

Reacción característica.

1,4-Diacetoxiantraquinona: Se le agrega a la quinizarina, hirviendo, anhídrido acético y unas gotas de H_2SO_4 concentrado. Se separan dos líquidos que llamaremos A y B.

A :

Agujas amarillas (singulares) en piridina enfríase rápidamente. En anhídrido acético da láminas amarillo-pálido. En alcohol funde a $200^\circ\text{--}205^\circ$.

B :

Forma agujas amarillas o varillas con punto de fusión de $200^\circ\text{--}201^\circ$.

B se convierte en A por recristalización en piridina, anhídrido acético o alcohol pero en caliente. Si A se trata con — anhídrido acético y unas gotas de H_2SO_4 siempre se deposita B.

La quinizarina, en álcali acuoso, se trata con $\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ó la con NaOH , se reduce a una leucoquinizarina y se oxida con el aire a quinizarina.

Purpurina

La purpurina si se encuentra libre en la naturaleza. En la raíz de rubia, junto con la alizarina, se le encuentra y aún cuando este compuesto, en sí, es un colorante, se le considera una indeseable contaminación para la extracción de la alizarina.

Tiene, como ya dijimos, la propiedad de formar laca — coloradas con sales de diversos metales; es un tinte muy rápido — para el algodón, aunque muy difícil de aplicar. Es más usado actualmente en la industria de colorantes para la manufactura de colorantes ácidos y de cramo. Otras aplicaciones importantes las anotaremos en el próximo capítulo.

Se tienen varios procedimientos para la obtención de purpurina; solo vamos a citarlos.

Un método que puede ser aplicable en el laboratorio es por fusión alcalina de purpuranina.

Ya hemos dicho, al hablar de la quinizarina y de la ali-

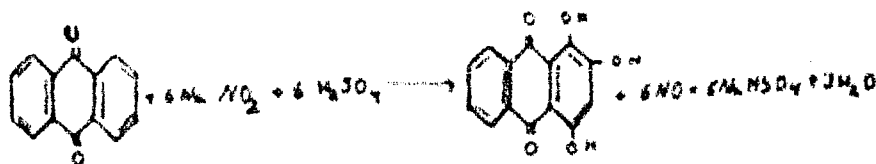
hervir y se filtra, en caliente, por un Büchner previamente calentado. El precipitado insoluble se lava con agua, se disuelve en carbonato de sodio, se filtra para eliminar impurezas insolubles (antraquinona y quinizarina) y se precipita la purpurina con ácido clorhídrico, teniendo precaución de emplear un recipiente espacioso y de agregar el ácido poco a poco, pues se produce bastante espuma (efervescencia).

El precipitado se filtra con vacío, se lava con agua y se cristaliza en alcohol-agua.

Rendimiento: 3 - 5 g.

A pesar de las precauciones tomadas para la obtención descrita, obtenimos un rendimiento tan bajo que se puede considerar que no tenemos éxito con este método.

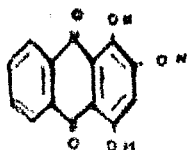
Reacción:



Monografía:

Símbolos: 1,2,4- trihidroxiantraquinona.

Fórmula:



Peso molecular = 256.2

C = 65.61 %

O = 31.32 %

H = 3.15 %

En alcohol diluido da agujas de color naranja rojizo y el compuesto tiene una molécula de agua de cristalización. Para obtenerlo anhidro basta calentarlo a 100°. En alcohol absoluto da agujas de color rojo anhidras y por sublimación a 150° y al alto vacío sucede semejante. Su punto de fusión es de 257°. Es más soluble en el agua hirviendo que la alizarina y da una solución amarilla.

lla oscura. Es soluble en éter con color amarillo oscuro. Muy soluble en alcohol, tolueno, benzene, xileno y dr. acético glacial - hierve bien. En los álcalis se disuelve con color rojo intenso y a diferencia de la alizarina y quinizarina, no precipita de dicha solución en Ca . También se diferencia de ellas en que la purpurina es soluble en carbonato de sodio.

Hay que hacer notar que la purpurina es un compuesto cuya estructura la hace derivar simultáneamente de la alizarina y quinizarina; ya hemos indicado el hecho de que ambas por calentamiento con KNO_3 y H_2SO_4 , dan purpurina.

CAPÍTULO VII

Amidantetraquinonas. Resumen General

Las amidantetraquinonas pueden obtenerse por reducción de las nitroantetraquinonas o a partir de clorantraquinonas y de ácidos antraquinon sulfónicos, con amoníaco o con aminas a presión.

Para la obtención de las triamidantetraquinonas el proceso más importante actualmente es el que parte de los ácidos sulfónicos. Así el antraquinon- β -sulfonato de sodio, se trata en autoclave a presión (40 at., 200°C) con amoníaco acuoso. Como el sulfato liberado altera el producto final es necesario eliminarlo del sistema, volatilizándolo, para lo cual se agrega ácido arsénico. - Con objeto de evitar una reacción fuertemente alcalina al final, se debe también elevar el ácido.

La obtención de la triamidantetraquinona a partir del antraquinon- β -sulfonato de potasio requiere condiciones más suaves 27 at., 175°C y un oxidante mucho más energético que el ácido arsénico (se emplea H_2O_2 o nitrato de amoníaco) o incluso sin oxidante.

Las amidantetraquinonas son sustancias de punto de fusión elevados: 444-450°C y 340-350°C susceptibles de interesantes reacciones. Los numerosos derivados que de ella se obtienen son valiosas materias colorantes de las que solo indicaremos las más importantes.

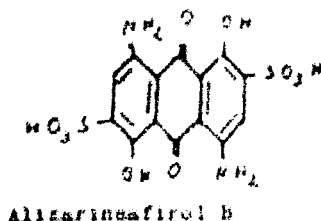
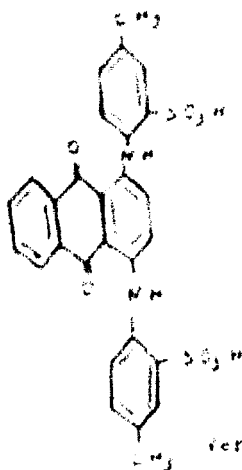
La β -amidantetraquinona fundida con potasa cáustica a 150-200°C produce el indantrón; tratada con AlCl_3 o con HCl_2 produce el flavantrón. En ambos casos se trata de una condensación entre sí de dos moléculas de β -amidantetraquinona: en el primero con pérdida de NH_3 , en el segundo eliminando H_2O y NH_3 .

Estas sustancias pueden también ser designadas con el nombre de indantrona y flavantrona, respectivamente.

Por su parte, de la 1,4-diaminotraquinona derivan numerosos colorantes ácidos para lana, por introducción en el nitrógeno de radicales aromáticos, con grupos sulfónicos. Los colorantes ácidos para lana derivan, en realidad, de 1,4-diaminotraquinonas, principalmente 1,4 y 1,5. Como ejemplo citaremos un derivado de cada una de ellas.

El verde de quinizarina se obtiene calentando la quinizarina ó la 1,4-diclorotraquinona con dos moléculas de p-toluidina.

Cuando se sulfona ambas los radicales $-SO_3H$ en cada uno de los núcleos del taluano y resulta el verde de alizarinacianina G*. Un colorante taluano, de la misma composición que el verde de alizarinacianina, pero en posición 1,5 en lugar de 1,4, es el violeta de alizarina. Como típico representante de los derivados de la 1,5-diaminotraquinona, con los radicales sulfónicos en el número cuatrágono, citamos el alizarinafirol B, el más antiguo de los componentes de este grupo.



Un alizarinafirol con un solo radical $-SO_3H$, en lugar de los que contiene B, se designa con las letras S E.

CAPITULO VII

Aplicaciones diversas de la antraquinona y sus derivados.

Antraquinona.-

Se puede considerar como una importante materia prima para la manufactura de colorantes a la tina.

Antrona.-

Se emplea para síntesis orgánicas. También en la determinación del contenido de azúcar y glucógeno en fluidos animales.

Antrafenol.-

Se conoce su empleo en la industria, en la manufactura de colorantes.

Alizarina.-

Se emplea en la manufactura de colorantes ácidos y de creón, para tinte de lana, como el azul de alizarina. Como colorante ya no se usa mucho. Entre sus lacas la más conocida es la - llamada "rojo turco", de la que ya hemos hecho mención, y es usada como mordente. Se han encontrado muchas filipetas envueltas en telas tejidas con esta laca y después de tantos siglos aún no se han decolorado.

La alizarina se ha usado para los siguientes colores: rojo, rosa, negro, violeta, lila y café oscuro. Siendo el proceso un poco anticuado ha sido abandonado.

Se usa mucho en análisis de identificación de aluminio, indio, mercurio, zinc, cincinto. Sus ácidos sulfónicos se emplean para la determinación de boro. La alizarina se emplea como tinte para los tejidos y para el tinte vital de los protozoos. También como indicador de ácido-base, pH amarillo 5.5, rojo 6.0.

Quinizarina

Como importancia como producto intermedio para obtener colorantes ácidos derivados de la antraquinona.

Un importante derivado de la quinizarina es el ácido - resorcinol, se utiliza como precipitante de alcaloides, aminas, amínoácidos y otras bases orgánicas.

Carbazina.-

Se su estructura semejante a la de la alizarina y por ello tiene la propiedad de formar laca semejantes a esta. Como tinte para el algodón ya se ha dicho que a pesar de su rapidez de tinte, resulta difícil de aplicarse de una en la industria para la manufactura de colorantes de cramo y delcos.

La condensación de ácidos purpurino-sulfónicos con aril aminas, encuentra algún uso en la industria de tintes.

Tiene importancia como producto intermedio en síntesis de otros colorantes. Un ácido carbonílico de la purpurina es el bostetol.

Generalizando, podemos decir que las azantraquinonas además de su acción tinteas tienen acción catártica, que importa a las diversas drogas de las que forman parte y que están muy distribuidas en la naturaleza; no las enumeramos por haberlo hecho en el capítulo relativo.

Azantraquinonas.-

De ellas se obtienen numerosas derivadas que constituyen valiosas materias colorantes; basta mencionar algunas de ellas como el indantreno, que es un valioso colorante de un tono azul-azul, muy estable y del cual derivan un gran número de colorantes a la lana. Otro grupo de reacción es el flavantreno que da una tina azul y un tinte amarillo intenso pero estable, pero se usa para mezclas con colores azules.

No enumeramos los colorantes ácidos para la lana que de las azantraquinonas derivan.

CAPITULO II

Resumen y conclusiones

1.- Formas compuestas orgánicas tienen tanta importancia como la antraquinona bien por los numerosos derivados que se usan principalmente como materias colorantes en tintorerías de fibras naturales y artificiales, especialmente algodón y lana.

2.- Por esta razón hemos expresado un estudio completo de dichos cuerpos clasificándolos detalladamente para poder observar en la -- sucesión de capítulos de esta tesis.

3.- Hemos comenzado por el estudio de la propia antraquinona describiendo sus métodos de obtención, sus resultados, las dificultades encontradas y terminando con la monografía completa donde se -- consiguen caracteres y constantes químicas muchas de ellas determinadas por primera vez por nosotros.

4.- La obtención de la antraquinona a partir del antraceno constituye una síntesis bastante fácil, pero en cambio la producción tomando como primera materia el anhídrido ftálico, es bastante difícil y hemos tenido que recurrir a consultar una bibliografía extensa para alcanzar el método adecuado que es el que describimos.

5.- Los productos derivados de la antraquinona los hemos clasificado en: compuestos de reducción, de sulfonación, de oxidación y -- de aminación, considerando en cada caso el compuesto más típico -- del cual hemos llevado a cabo la monografía completa, estudio y -- crítica de los métodos de obtención.

6.- Tal sucede, por ejemplo, con la antrona, el antranol y la antrandiidroquinona entre los compuestos de reducción de la antraquinona; el antraquinon- -- monosulfonato potásico entre los de sulfonación; la alizarina, la quinizarina, y la purpurina entre los de oxidación.

7.- De las aminoantraquinonas hemos llevado a cabo un estudio general.

H.- Creemos haber llevado a cabo un estudio interesante de todos estos cuerpos, muchos de los cuales se pueden fabricar en México - a partir de primeras materias que ya se producen aquí y de inmediato la aplicación por la gran importancia que tiene también en México la industria textil.

CAPITULO I

Bibliografía

- 1.- F. GIRAL Y C.A. MULLAN - *Productos Químicos y Farmacéuticos*, Vol. II, Page 1390-1404. (1946). ~~W.H.~~ also.
- 2.- I.L. FINAN - *Organic Chemistry*, Vol I, Page 626-627, (1953).
- 3.- H.H. FIRRI-DAVID & L. BLANCHET - *Grundlegende Operationen der Farbanalyse*, 5ª edición, Page 215-216. (1947), Zurich.
- 4.- F.L. FISHER - *Practical Organic Chemistry*, 1ª edición, Page 100-107.
- 5.- A.H. BLATT & GILMAN H. - *Organic Syntheses*, collective, Vol I, Page 60. (1941), New York.
- 6.- M.T. QUISTANA - *Tesis Profesional - Químico Farmaco-Biólogo*. (1951), México.
- 7.- M.C. VARGUES - *Tesis Profesional - Químico Farmaco-Biólogo*. (1955), México.
- 8.- L. VANJING - *Preparative Chemie* - Vol II, Page 144. (1937)
- 9.- H.H. MUNTRECH & E.F. MULLINER - *Identification of Pure Organic Compounds*, Page 627, 624, 625. (1941), New York.
- 10.- MENCHER INDA - 6ª edición, Page 62, 63, 625 y 624. (1952). U.S.A.