

## Tesis de Posgrado

# Contribución al estudio de los derivados quinónicos y afines en la serie del fluoreno

Ruíz, Celestino L.

1927

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Ruíz, Celestino L.. (1927). Contribución al estudio de los derivados quinónicos y afines en la serie del fluoreno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0155\\_Ruiz.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0155_Ruiz.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Ruíz, Celestino L.. "Contribución al estudio de los derivados quinónicos y afines en la serie del fluoreno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1927. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0155\\_Ruiz.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0155_Ruiz.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS DERIVADOS QUINONICOS  
Y AFINES EN LA SERIE DEL FLUORENO



Tesis para optar al grado de

Doctor en Química

por

Celestino L. Ruiz

BUENOS AIRES

Año 1927

PADRINO DE TESIS

Profesor Doctor Luis Guglielmelli

A MIS PADRES

Señores Consejeros y Profesores:

Guiado en el campo de las investigaciones químicas de índole orgánica, desde hace unos años por mi padrino de Tesis Doctor Gugliallmelli, he querido resumir aquí, en este trabajo final, algunos de mis primeros resultados, comprometiéndome a continuar estos estudios; lo que solo pido ahora es que esta "Tesis" sea juzgada como el prefacio de una obra iniciada.

Quiero dejar constancia de mi agradecimiento a las autoridades de la F. de C.E.F. y N. por el concurso que en todo momento me han prestado, dentro de la modestia de los medios disponibles y al Doctor Gugliallmelli de su ayuda, ya que sus consejos han sido siempre la guía de mi trabajo.

## I N D I C E

### la.parte

1° capítulo: Introducción.

2° capítulo: Estereoisomeria del difenilo y derivados.

3° capítulo: Estereoisomeria del fluoreno y derivados.

4° capítulo: Comentarios sobre la estereoisomeria del difenilo y fluoreno.

5° capítulo: Reacciones de transposición en las series del difenilo y fluoreno.

6° capítulo: Síntesis bibliográfica de los derivados quinónicos en las series del difenilo y fluoreno.

7° capítulo: Preparación de las materias primas.

Critica a los métodos usados y métodos de análisis.

### 2a.parte

Estudio teórico y experimental de los derivados quinónicos e intermediarios de la serie fluorénica preparados.

8° capítulo: Oxidación del diaminofluoreno:

a) En medio indiferente.

b) En medio acuoso.

Aplicaciones en Química Analítica.

9° capítulo: Ensayos para obtener el difluorenol 2,7 y aminofluorenol 2,7, partiendo del diaminofluoreno.

10° capítulo: Fluorenilhidroxilamina.

11° capítulo: Fenilazofluorenol, aminofluorenol y 1,2 fluorenoquinona.

12° capítulo: CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA -

-----

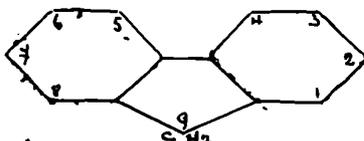
## GENERALIDADES SOBRE EL FLUORENO

### CAPITULO 1°

#### PRIMERA PARTE

En la destilación seca de la hulla se obtiene al lado del benceno, un gran número de homólogos superiores, podemos citar entre ellos, uno de los mas interesantes hidrocarburos aromáticos condensados; el fluoreno,  $C_{12}H_{10}$ , así bautizado por su descubridor Berthelot, a causa de la fluorescencia violacea que posee. El fenómeno de fluorescencia que presenta el fluoreno extraído de la hulla y purificado se debe a ciertas impurezas como así se ha comprobado.

El análisis elemental, la determinación del peso molecular y las principales propiedades físicas y químicas llevan a representar dicho hidrocarburo con la fórmula siguiente:



es decir

es decir, dos núcleos bencénicos doblemente unidos en orto posición, directamente y por intermedio de un grupo metilénico.

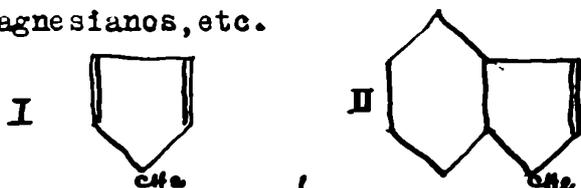
#### CONSTITUCIÓN Y PROPIEDADES DEL FLUORENO

La transformación por oxidación suave en el ácido o. fenil benzoico, revela que es un derivado o. sustituido del bencene, y las diversas síntesis llevan a admitir sin discusión la fórmula propuesta, no obstante su constitución química permita relacionarlo desde dos puntos de vista:

- a) Como un derivado o, o' metilénico del difenilo, o sea como un difenilenometano.
- b) O bien, como un derivado del ciclopentadieno, o sea, un dibenzociclopentadieno.

Recordemos aquí la movilidad de los átomos de hidrógeno del grupo metilénico comprendido entre dobles ligaduras, como por ejemplo en el ciclopentadieno I y también en el ~~indeno~~ indeno o benzo-ciclopentadieno II.

Estos hidrogenos móviles pueden ser sustituidos por metales, pueden condensarse con las aldehidas, reaccionar con los compuestos orgánicos magnesianos, etc.



El grupo metilénico del fluoreno goza también de estas propiedades, demostrando así un parentesco muy cercano con el ciclopentadieno, y es precisamente este hecho el que ha orientado la mayor parte de las investigaciones realizadas con este hidrocarburo, aprovechando la función química activa de dicho grupo, formando toda una verdadera química del fluoreno en el carbono 9.

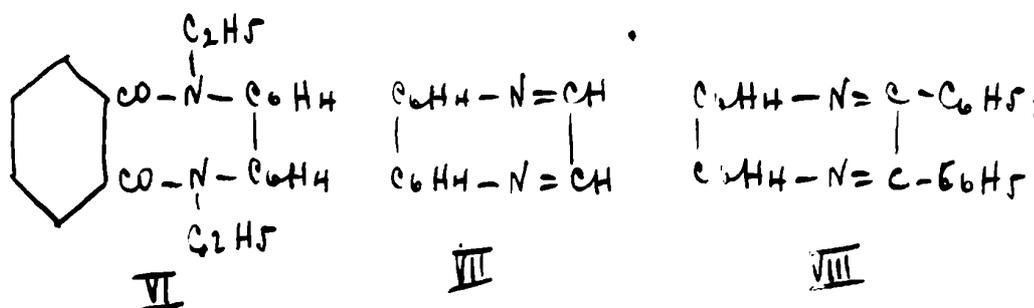
Sin embargo, debemos señalar un hecho muy interesante que nos ha llamado la atención, y es que sometido el fluoreno a la nitración, sulfonación, halogenación, etc. se comporta en forma análoga al difenilo, lo que demuestra que en los derivados de sustitución nuclear el fluoreno actúa más bien como un difenilometano, predominando como orientador de primera clase en todas las sustituciones la ligadura de unión de ambos núcleos.

Las analogías entre los derivados del difenilo y del fluoreno han sido motivo de varias comunicaciones presentadas a la Asociación Química Argentina por el Doctor Guglielmelli y colaboradores, comparando en dichos trabajos el comportamiento químico de ciertos compuestos, sobre todo la bencidina con el diaminofluoreno (Tiorreas de la serie del fluoreno, Aplicaciones en química analítica de algunos derivados del fluoreno. Sobre colorantes sustantivos derivados del diamino-2-7-fluoreno. Quinonas derivadas del fluoreno).

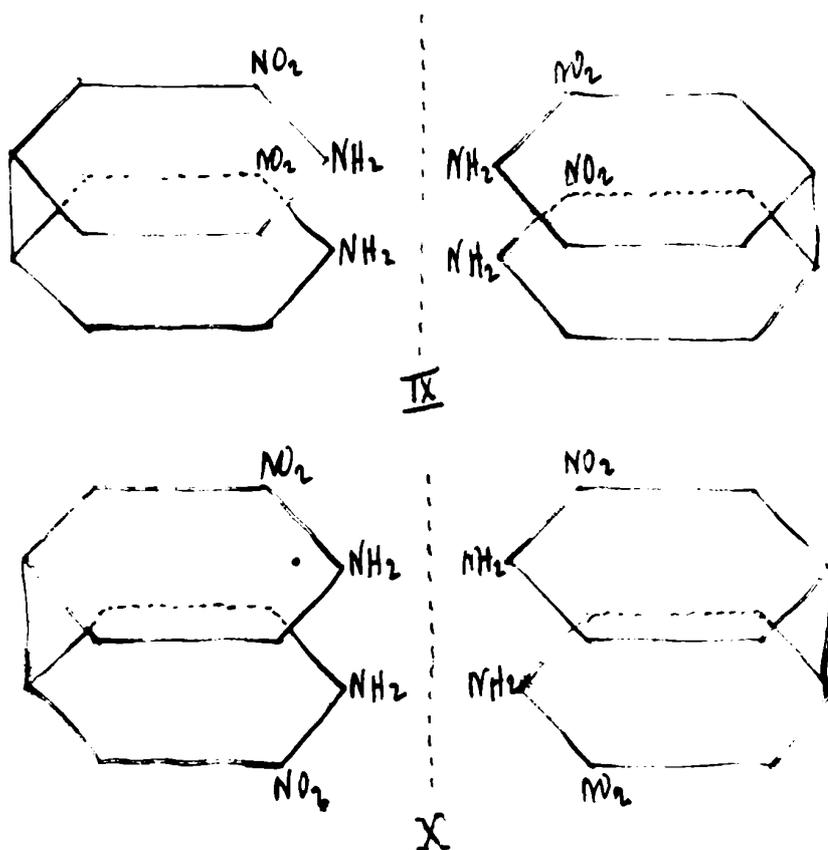
En el presente trabajo nos propusimos continuar estas investigaciones estudiando los derivados de naturaleza quinónica del fluoreno por analogía con los del difenilo y también las relaciones sobre la isomería espacial que parece presentar ambos hidrocarburos.



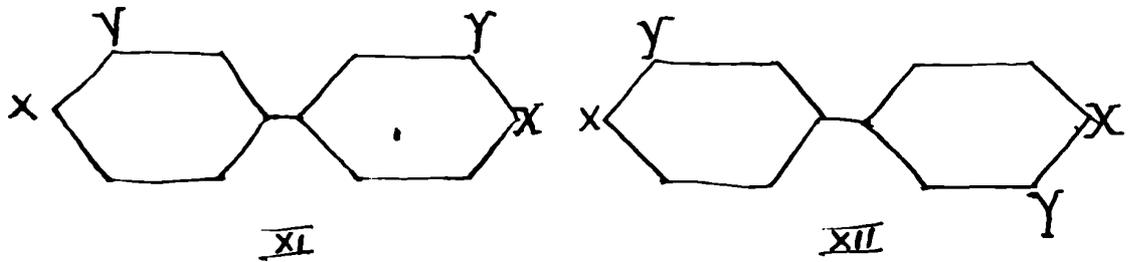
Podemos citar aquí también la dietilftalilbencidina VI, obtenida por Schiff y Vanni (5) condensando la s. dietilbencidina de Hoffmann con anhídrido ftálico. Posteriormente Cain y Misklethvit obtienen también cuerpos a los que atribuyen estructuras cíclicas, condensando la bencidina con glioxal VII y bencilo VIII, sin embargo la base experimental en pro de estas fórmulas es deficiente.



King (7), años más tarde hizo notar que aceptando la fórmula de Kaufler, ciertos derivados como la 3-5' dinitrobencidina debía ser desdoblable en antipodas ópticas, pues su imagen especular no le es superponible X, mientras que la 3-3' dinitrobencidina dá una imagen superponible y por lo tanto no se debe desdoblar en antipodas ópticas.



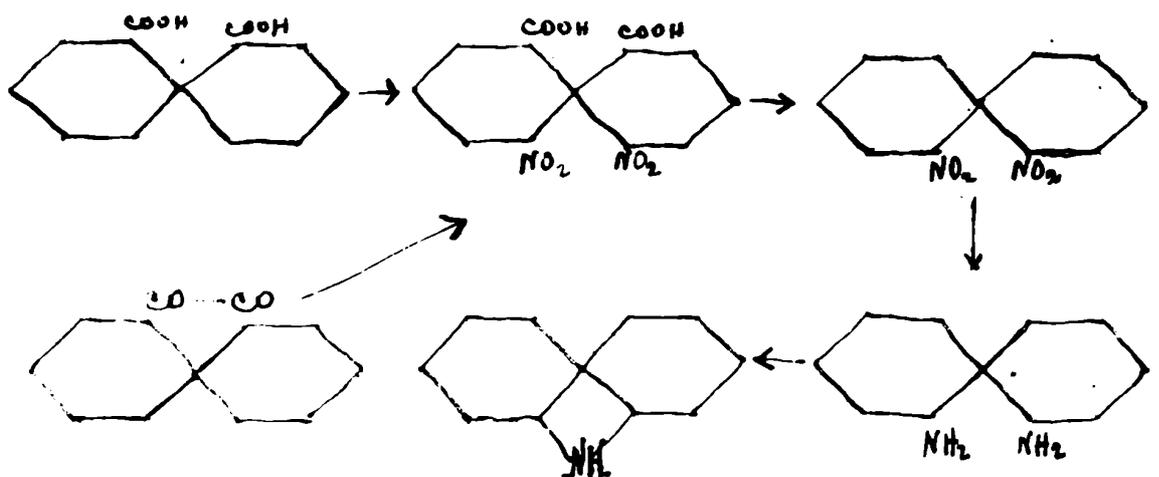
Aparté de esa isomeria óptica, la fórmula de Kaufler permite preveer otra isomeria geométrica del tipo "cis-trans" cuya representación gráfica en el plano sería XI y XII.



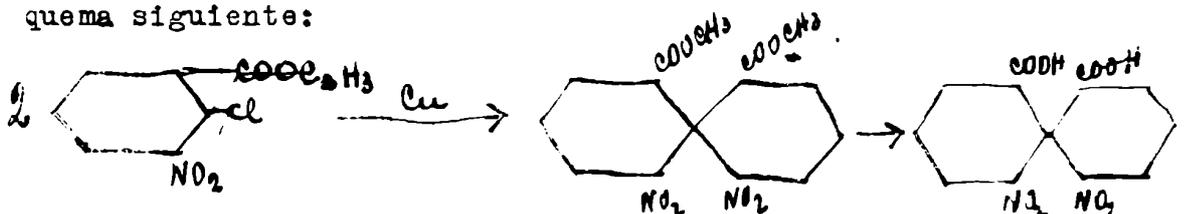
Ambas isomerias han sido halladas experimentalmente, Cain, Michlewait y Coulthard (8), estudian <sup>las</sup> dos o-o'dinitrobencidinas preparadas anteriormente por Strakosh y Bauchoswski. Los autores consideran esos cuerpos como isómeros geométricos del tipo citado, en el cual  $X = \text{NH}_2$  y  $Y = \text{NO}_2$ . Posteriormente los mismos investigadores (9) separan dos o y cuatro p.metadinitrotolidinas.

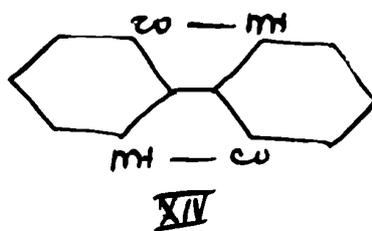
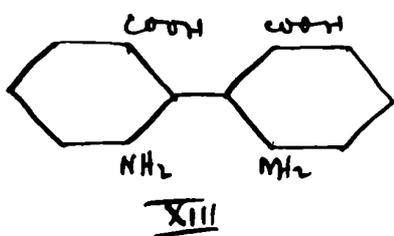
La isomeria óptica ha sido hallado por Kenner y Christie (10), que consiguen desdoblar el ácido 6-6' dinitrodifenico, comprobando así las ideas de King.

El ácido  $\beta$ dinitrodifenico de Schulze y Schmidt <sup>fue</sup> obtenido segun el esquema siguiente ~~y~~, <sup>su</sup> ~~su~~ constitución queda demostrado por su transformación en carbazol,

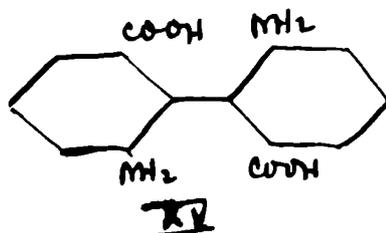


Es diferente del  $\gamma$  obtenido por Kenner y Stubbling, segun el esquema siguiente:

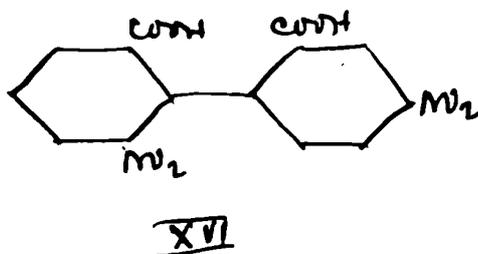




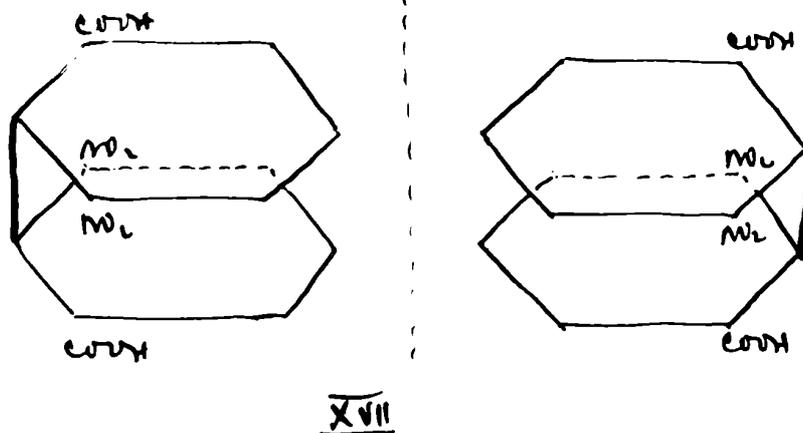
Ambos ácidos se diferencian porque al reducirlos, mientras el  $\beta$  origina la diamina correspondiente XIII el  $\gamma$  dá una dilactama XIV y por lo tanto Kenner establece para el ácido  $\gamma$  la fórmula XV.



Christie, Holdimes y Kenner en una memoria reciente (11) demuestran que el ácido  $\beta$  no es el 2-2' dinitro difénico, pues por destilación con polvo de cobre dá el 2-4' dinitro difenilo, los autores le atribuyen la fórmula XVI, y los mismos autores resuelven ópticamente este ácido.



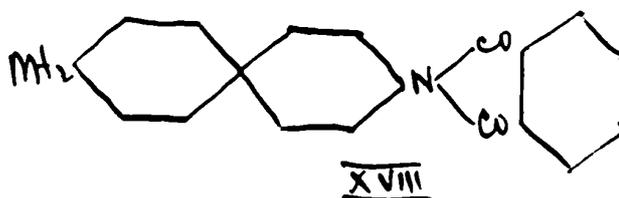
Lo mas importante desde nuestro punto de visto es que la imagen especular del verdadero 6-6' dinitrodifénico, o sea el ácido  $\beta$  no es superponible XVII. En efecto Kenner consigue desdoblarlo en sus antipodas ópticos XVII.



Estos hechos son los principales argumentos en pro de la fórmula de Kaufler.

Pasaremos ahora una breve revista de los argumentos en contra de dicha fórmula.

Con respecto a las estructuras ciclicas de los derivados de condensación de la bencidina, Le Fevre y Turner (12) discuten su constitución. Estos investigadores atribuyen a la ftalilbencidina la fórmula asimétrica XVIII basándose en la caracterización del amino grupo por diazotación y sucesiva copulación con fenoles y su condensación con aldehida benzoica y salicilica, productos que los autores aislan.



Hay que hacer notar que estas reacciones se obtienen en condiciones especiales, la diazotación en medio sulfúrico concentrado y la condensación a la temperatura de ebullición de las respectivas aldehidas. Shimomura (13) partiendo de la monoftalilbencidina prepara la diftalil que permite preveer la fórmula asimétrica, el autor considera que la constitución del cuerpo es la expresada por (XII).

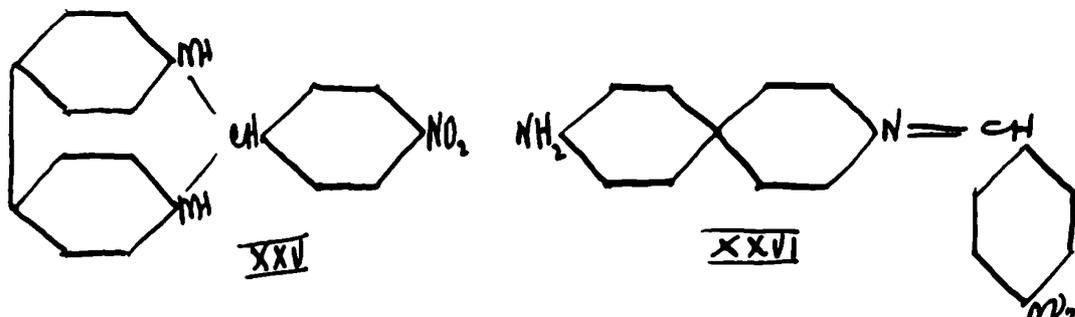


en medio sulfúrico concentrado.

Rossi y S Cechetti (15) obtienen haciendo reaccionar bencidina con sulfuro de carbono en medio alcohólico dos cuerpos, uno insoluble y que responde a la tiocarbonilbencidina de Borodine y Straskosh y otro soluble, formado por dos moles de bencidina para uno de sulfuro de carbono y al que los autores atribuyen la fórmula XXI.

En otra memoria posterior los mismos autores (16) diazotan XXI en medio clorhídrico diluido y el tetrazoico así preparado lo copula con  $\beta$ naftol y fenol, obteniendo los disazoicos sustantivos correspondientes.

Derneth y Turner (17) condensan la bencidina con p. nitrobenzalaldehida, repitiendo las experiencias de Barzilowki, el cuerpo obtenido que según este investigador responde a XXV se condensa con una nueva molécula de benzaldehida por la cual Derneth y Turner le atribuyen la fórmula XXVI.



Por otra parte aun admitiendo la fórmula de Kaufler la formación de las estructuras ciclicas citadas no son exclusivas de los amino grupos próximos, pues Mayer (18) obtiene carbamidas y tiocarbamidas no solo con la o.diaminas sino también con las m.y p.de la serie bencénica.

Ferris y Turner (19) repiten las experiencias de Cain y colaboradores (6) con respecto a los productos de condensación de la bencidina con el glioxal y bencilo, VII y VIII, y llegan a la conclusión de que las fórmulas atribuidas por Cain no son verdaderas y que el producto tenido en el caso del bencilo es el s. dibenzoil bencilidene bencidine, XXVII.



En la misma memoria ya citada (12) Le Fevre y Turner recuerdan que la s.dietilbencidina empleada por Vanni y Schiff en sus ensayos (5) es segun Tichwinski una mezcla de 15 % de tetraetil y 85 % dietilbencidina, por lo cual creen que el producto tenido por Schiff y Vanni es impuro y dudan del valor de las conclusiones de los autores citados.

Raiford y Clark (20) esperaban, basándose en la fórmula de Kaufler, obtener en el acetyl y benzoil ~~4,4'~~ 4 hidroxil 4' amino difenilo, las migraciones del grupo acetilo o benzoilo, del amino al oxidrilo características de las o.y peri diaminas, pero las experiencias no han comprobado sus previsiones.

Kuhn y Zumstein (21) aplican a la bencidina la teoría de Bjeerrun sobre la acción reciproca de un carboxilo sobre otro, determina electrometricamente la concentración de ion hidrógeno en el mono y diclorhidrato de bencidina comparativamente con las o.m.y p. diaminas bencénicas. Sus valores no estan de acuerdo con la fórmula plana ni con la fórmula de Kaufler, admiten un pasaje de la fórmula cerrada a la abierta como resultado de la repulsión de las cargas de los amino grupos!

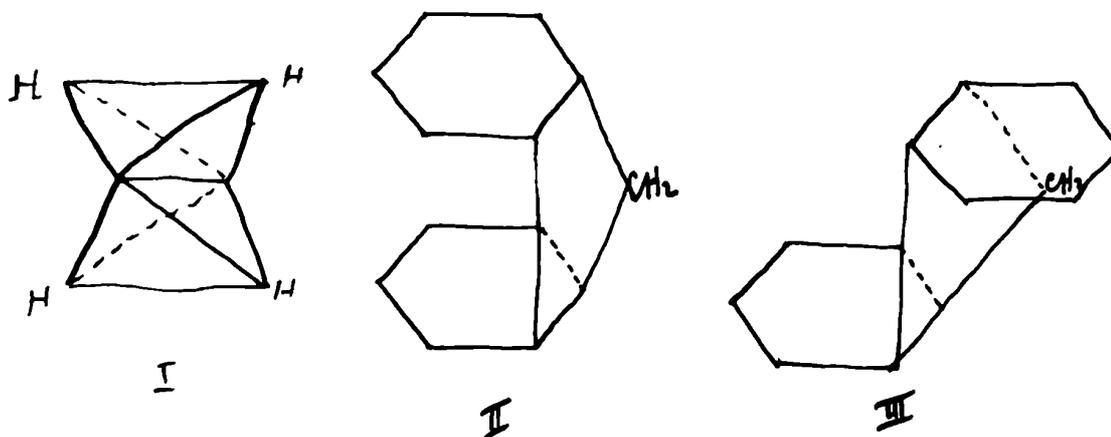
### CAPITULO III

#### ESTEREOISOMERIA DEL FLUORENO Y DERIVADOS

En un interesante trabajo de Kuhn y Jacob en 1925 (22) los autores admiten la fórmula de Kaufler para el difenilo y la generalizan a otros compuestos aromáticos polinucleares, entre ellos el fluoreno.

Considerando la doble unión de los dos núcleos bencénicos, una directa y otra por el CH<sub>2</sub>, el ciclo pentagonal así formado puede ser comparado con la doble ligadura del eteno I, pudiéndose preveer entonces en las moléculas fluorénicas una isomeria "cis-trans" de acuerdo con la orientación de los núcleos bencénicos con respecto al plano originado por el ciclo pentagonal II y III; ~~isomeria~~ <sup>isomeria</sup> geometrica analoga a la citada por

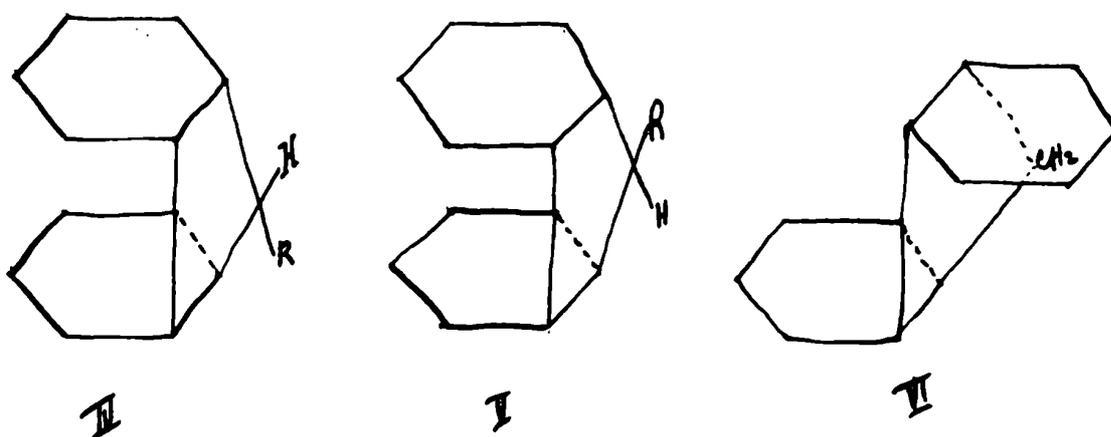
Kauffler en la serie del difenilo.

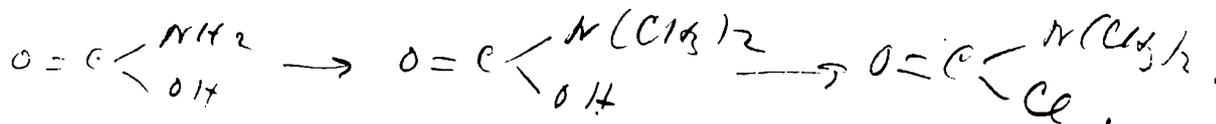


Como primera consecuencia de esta isomeria aparece la isomeria óptica de todos los derivados de monosustitución nuclear <sup>de</sup> II y III, pues no son superponibles con sus imágenes especulares.

En cambio, los disustituídos (sustituyentes iguales) en 1,8 - 2,7 - 3,6 - 4,5 son iguales a sus imágenes y por lo tanto no podrian separarse en formas enantiomorfas. Todo esto no son mas que resultados teóricos del estudio de las fórmulas propuestas por Kuhn y Jacob, pero que es necesario demostrar experimentalmente.

Esta isomeria prevee cinco isómeros en los derivados monosustituídos en el carbono 9, a saber dos formas no resolvi-blemente ópticamente derivadas de II, las fórmulas IV y V segun la colocación del sustituyente con respecto al plano determinado por el ciclo pentagonal y una forma derivada de III, la VI, cuya imagen especular no le es superponible y por lo tanto resolvi-blemente ópticamente.





Así pues, los cinco isómeros son: 1 cis, 1 trans, 2 formas enantiomorfas y 1 racémico.

Kuhn y Jacob como base experimental en pro de su teoría estudian los isómeros del amino 9 fluoreno.

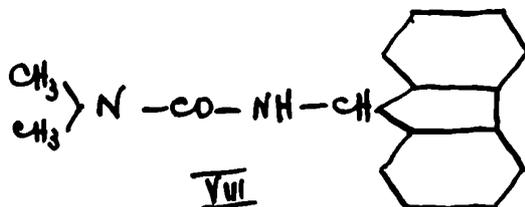
Schmidt y Stutzel (23) por reducción de la fluorenona oxima obtienen dos aminos 9 fluoreno isómeros, el  $\alpha$  funde a 53 - 55° y el  $\beta$  a 123°. Kuhn y Jacob repiten estas experiencias y obtienen un amino 9 fluoreno que funde a 64° y que no es otro que el  $\alpha$  de Schmidt y Stutzel mas puro, en cambio no consiguen aislar el  $\beta$  amino de estos autores. La fracción que consiguen aislar y funde a 120-126° de la base impura, contiene CO<sub>2</sub> y dá con ácido clorhídrico y con  $(C_6H_5)_2N-C \equiv Ce$  derivados iguales al anterior.

Kerp (24) obtiene por extracción con acetato de etilo del producto bruto de la reducción de la fluorenona oxima, un cuerpo que funde a 161°, sustancia que fué considerada como un posible ácido carbámico VII de un  $\gamma$  amino 9 fluoreno. Con ácido clorhídrico desprende CO<sub>2</sub> y dá un clorhidrato de amino 9 fluoreno que funde a 216°, diferente del obtenido con el  $\alpha$  derivado que funde a 64°.

Wieland (25) obtiene un clorhidrato de amino 9 fluoreno que con piridina y anhídrido ~~acético~~ acético pierde CO<sub>2</sub> y dá un derivado acetilado que funde a 245,5 - 260° del  $\gamma$  amino 9 fluoreno con amoniaco el clorhidrato dá el  $\gamma$  amino 9 fluoreno libre, que funde a 60° absorbe CO<sub>2</sub> rapidamente y que el autor no ha podido obtener al estado de pureza.

Este  $\gamma$  derivado reacciona mucho mas facilmente que el  $\alpha$  y puede obtenerse con muy buenos rendimientos en forma de derivado acetilado reduciendo la fluorenona oxima con ácido acético y zinc; si se reduce con amalgama de sodio no se forma. El derivado acetilado destilando con zinc en polvo dá fluoreno y con ácido nítrico el mismo 1,8 dinitro que el obtenido por Schmidt con el derivado. Ambas aminas dan la misma reacción con la ninhydrina o hidrato de triceto-indrindene y con ácido sulfúrico.

La diferencia característica es el comportamiento con el CO<sub>2</sub> y el ácido acético. Los autores (Kuhn y Jacob) han preparado la  $\alpha$  N N dimetil N' amino 9 fluorenil-urea VIII.



Posteriormente estos autores (26) encuentran que el cuerpo aislado por Kerp (VII) no es un derivado del ácido carbámico sino un  $\gamma$  acetilamino 9 fluoreno; la base aislada funde a 46-46°5 y es inestable.

Wieland y Krause (27) admiten también la fórmula biplánica, para explicar la existencia de dos metil 9 fluorenoisómeros, aislado por Daufresne haciendo reaccionar el ioduro de metil magnesio sobre la fluorenona.

En 1926 Kliegl, Wunsch y Weigele (28) hacen un estudio crítico de los isómeros conocidos en el carbono 9, sobretudo de los amino 9 fluorenos. Estos autores encuentran que el  $\alpha$  amino que funde a 61°5 - 62°5, absorbe CO<sub>2</sub> tanto sólido como en solución, en la razón de dos moles de amina por uno de anhídrido carbónico. En cuanto al  $\gamma$  amino 9 fluoreno que funde a 46-46°5 no lo ha podido obtener, el clorhidrato de amino 9 fluoreno preparado según Schmidt y Stutzel no ha podido ser fraccionado, los diferentes productos obtenidos al intentar el fraccionamiento son iguales y dan un mismo derivado acetilado que funde a 259-260°, la base a 61°5 - 62°5.

En cuanto al cuerpo aislado por Kerp los autores lo identifican como derivado del mismo  $\alpha$  amino 9 fluoreno.

#### CAPITULO IV

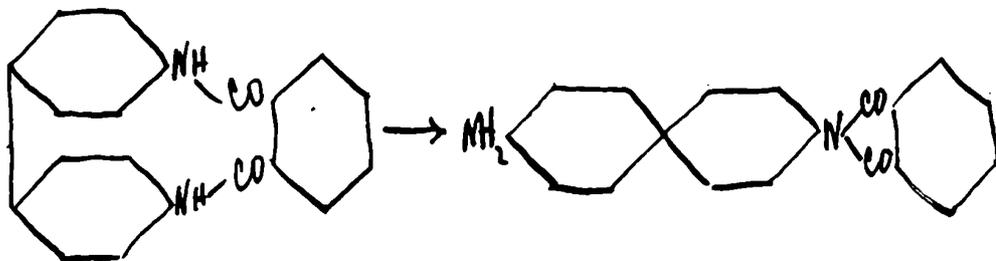
##### COMENTARIOS SOBRE LA ESTEREOISOMERIA DEL DIFENILO Y FLUORENO

La configuración espacial del difenilo y del fluoreno es en la literatura química un tema de actualidad. La hipótesis de Kaufler para el difenilo y Kuhn y Jacob para el fluoreno, no

Pueden ser en el momento actual ni aceptadas ni rechazadas y facil es ver en la reseña bibliográfica anterior la anarquia que existe entre los resultados de uno y otro investigador.

A nuestro modo de ver la verdad está en lo que ya aceptaba Kenner en 1914 (29) cuando dice " lo mas que se puede " afirmar es que el difenilo bajo ciertas condiciones puede tomar " la fórmula de Kaufler ", luego en 1923 Adams, Bulloq, y Wilson (30) sostienen lo mismo en una ~~mi~~ forma mas concreta, admitiendo que los nucleos bencénicos del difenilo oscilan dentro de las posiciones limites, una la fórmula coplanar y otra la de Kaufler. Admiten tambien una influencia debida a la naturaleza y posición de los grupos ~~con~~<sup>su</sup>stituyentes sobre la configuración de la molécula, influencia que se ejerce sobre las fuerza~~s~~ cuya naturaleza es por el momento desconocida y que orientan las moléculas orgánicas en determinadas direcciones.

Admitiendo esta tautomeria espacial, facil es explicar ciertas contradicciones, asi por ejemplo, admitiendo para la ftalilbencidina la fórmula simétrica, en la cual no hay amino grupo libre, por influencia de reactivos enérgicos, ácido sulfúrico concentrado, aldehida benzoica a la temperatura de ebullición, pasaria a la fórmula asimétrica con amino grupo libre que entonces reaccionaria con el ácido nitroso o la misma benzaldehida.



Nos ha llamado la atención que la posible isomeria espacial del fluoreno haya sido estudiada exclusivamente en los isómeros en el carbono 9, cuando se abren dos caminos lógicos para su estudio, la actividad óptica de los derivados mono sustituidos y la proximidad de los grupos sustituyentes en ciertas posiciones, por ejemplo 2,7, que debe existir de acuerdo con la fórmula cis (II del capítulo anterior).

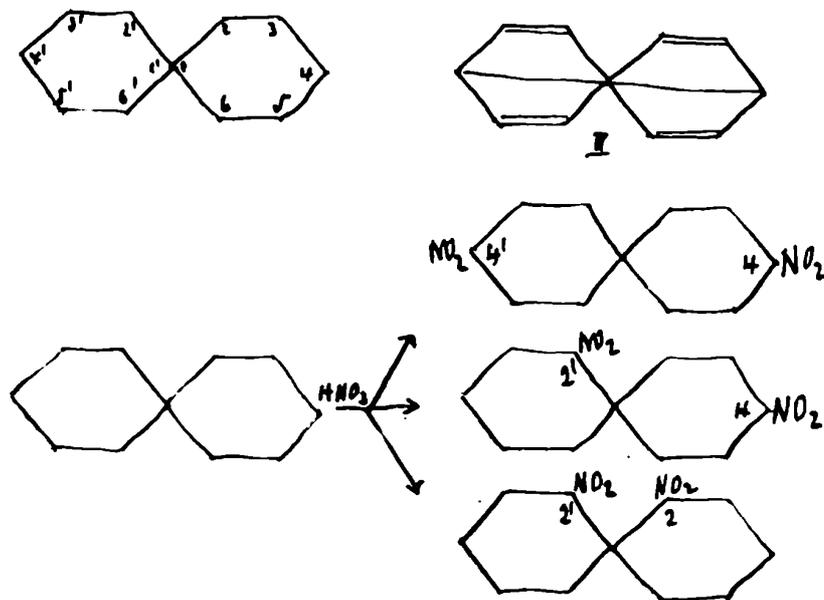
Sobre este punto presentamos un nuevo argumento en pro de la hipótesis de Kuhn y Jacob.

## CAPITULO V

### REACCIONES DE TRANSPOSICION EN LA SERIE DEL DIFENILO Y FLUORENO

Bien conocida es en química orgánica la influencia que la posición 1 tiene sobre la posición 4, en la serie bencénica, ya sea al introducir un segundo sustituyente, en la movilidad del hidrógeno, en la migración de grupos funcionales de 1 a 4, etc.

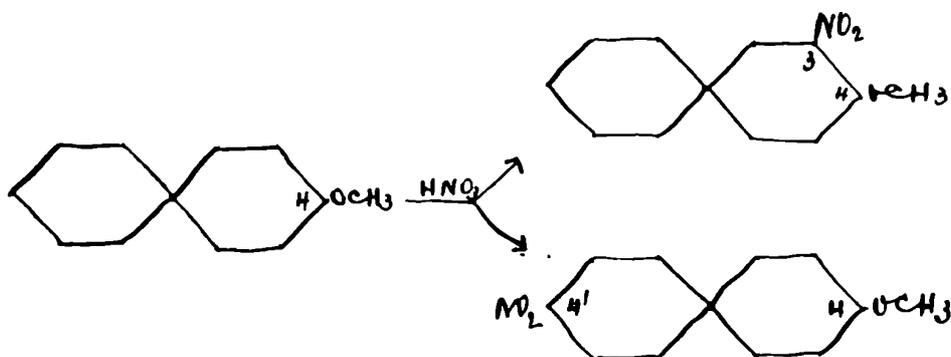
En el difenilo la posición 4' se comporta con respecto a la 4, como una verdadera posición para, hecho que se nota en la formación de la difenoquinona, en las reacciones de sustitución nuclear, etc. y se explica perfectamente sobretodo si se admite la fórmula II que ha sido sugerida por Turner. Las posiciones 2,6,2',6' actúan como orto con respecto a la unión de ambos núcleos que se comporta como orientador de primera clase, así por ejemplo la dinitración del difenilo da 3 dinitro derivados,



el 4,4' (dos para), 2,2' (dos orto), y el 4,2' (un orto y una para) con respecto a la unión de ambos núcleos, Bell y Kenyon (31).

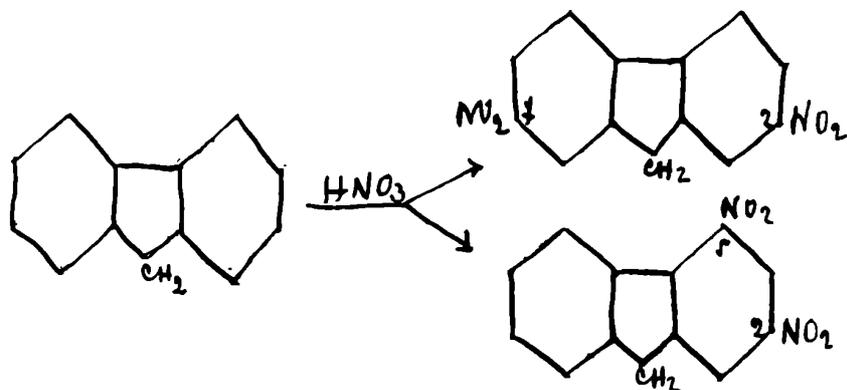
En cambio existiendo un sustituyente en 4 de primera clase, las posiciones 3 y 5 actúan como orto mientras que la 4' actúa como para, así por ejemplo Bell y Kenyon (32) por nitración del

metoxi 4 difenilo, obtiene 85% de tres nitro y 15 % de 4 nitro metoxidifenilo.

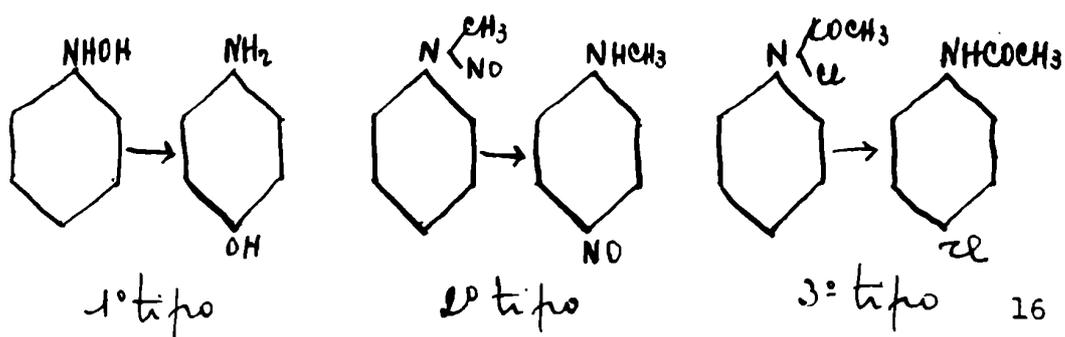


Generalizando estos hechos al fluoreno nos encontramos que la posición 7 es con respecto a la 2, lo que la 4' a la 4 en el difenilo y la posición 5 es a la 2, lo que la 2' a la 4.

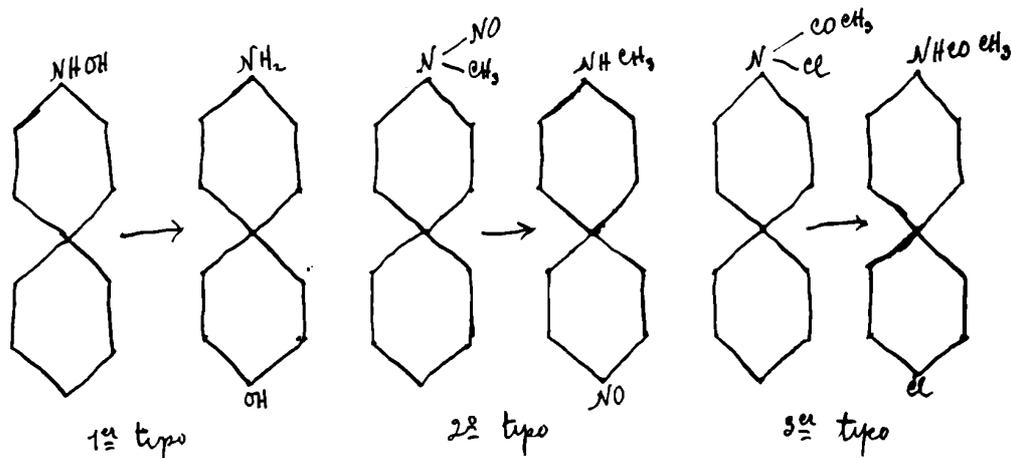
En efecto, nitrando el fluoreno Morgan y Thomason (33) obtienen el 2-7 ~~diamino~~ y el 2-5 dinitro fluoreno, por otra parte Diels (34) nitrando el acetilamino 2 fluoreno obtiene mucho 1 nitro y poco 7 nitro 2 acetilaminofluoreno.



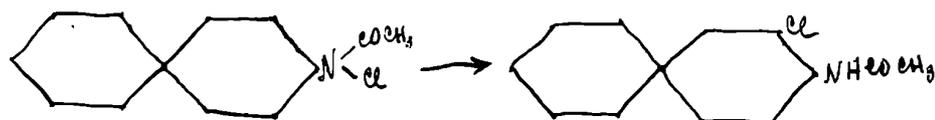
Bell, Kenyon y Robinson (35) pasándose en el comportamiento de la posición 4' con respecto a la 4 y mas aun, admitiendo su proximidad de acuerdo con la fórmula de Kaufler, esperaban obtener en el difenilo las trasposiciones típica de la serie bencénica, a saber:



en los derivados correspondientes al difenilo:

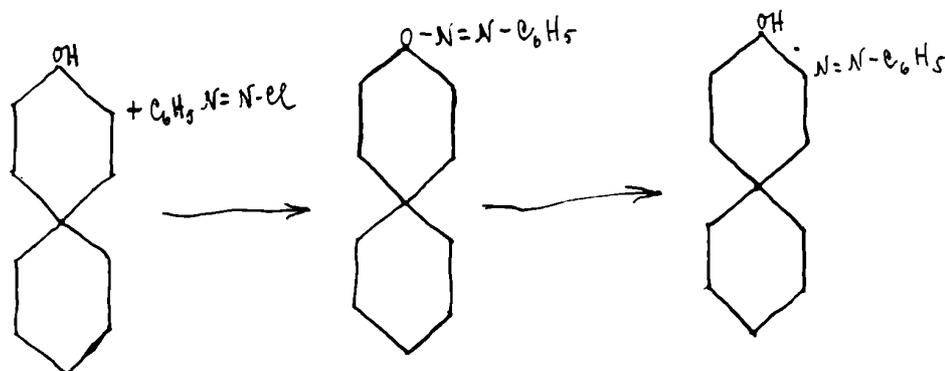


Experimentalmente los autores no han podido obtener las trasposiciones del tipo 1°, y 2° y la del tipo 3° se produce pero el cloro migra a 3 formando el 3 cloro 4 acetilaminodifenilo.

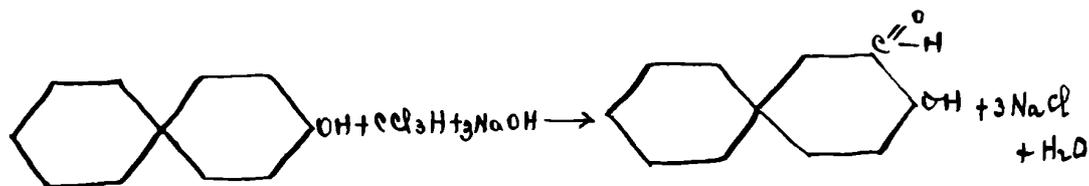


Como se observa, hay un comportamiento anormal de la posición 4' con respecto a la 4 en las reacciones de trasposición.

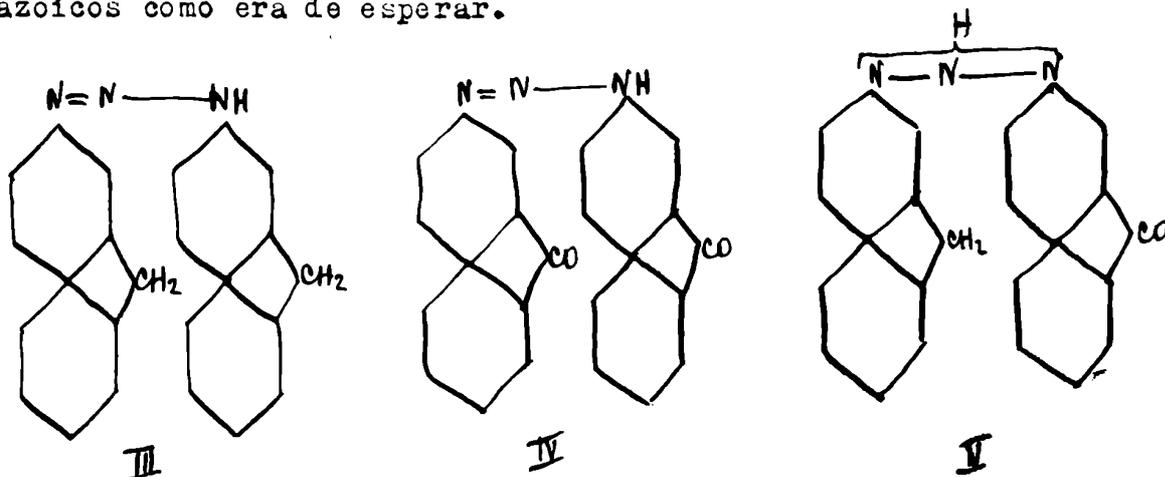
En otra memoria Bell y Kenyon confirman su resultado. Efectivamente copulando el clorodiazobenceno con 4 hidroxidifenilo, el azo grupo se fija en 3 y no en 4' como debería suceder. Por reducción obtiene el 3-amino 4 hidroxidifenilo. Esto se explica dado que el diazoxi intermediario se traspone como en el tipo 3° a orto en vez de 4'.



Por otra parte, el hidrógeno en posición 4' por influencia de un orientador de primera clase en 4 no es móvil, puesto que los mismos autores aplican la reacción de Reimer y Teimann al 4 hidroxidifenilo no han obtenido la aldehida 4,4' hidroxidifenilo sino la 4 hidroxil 3 aldehydadifenilo.



Pasamos ahora a la serie fluorénica, hasta el presente no han sido ensayadas las citadas reacciones de transposición pero es de esperar un comportamiento análogo al del difenilo, recordando un trabajo reciente de Anastasi y Guglielmelli sobre el amino azóico obtenido por copulación del diazobenceno con el amino 2 fluoreno, conformación de un orto amino azoico y probablemente de la diazo amino no transformada (comunicación privada) y otro trabajo de Kaerzowski, Kaerlowakay Kierzaks (36) que en 1927 preparan el diazo-amino-fluoreno III, diazo-amino-fluorenona IV y el diazo-amino-fluoreno-amino-fluorenona V, cuerpos estables ya que no se trasponen en los correspondientes amino azoicos como era de esperar.

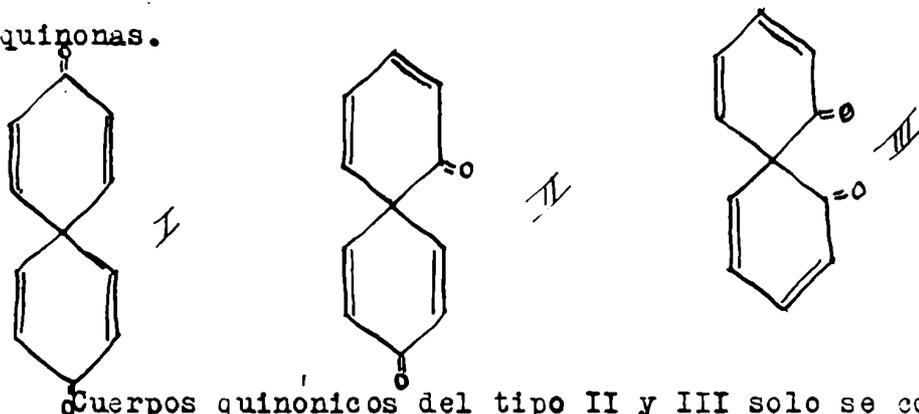


## CAPITULO VI

### SÍNTESIS BIBLIOGRÁFICA DE LOS DERIVADOS QUINÓNICOS Y AFINES DE LA SERIE DEL FLUORENO Y DIFENILO. MERIQUINONAS

Los derivados quinónicos del difenilo en los cuales los dos átomos de oxígeno quinónico están unidos a nucleos benzo-

nicos diferentes, tienen un interés particular. Adoptando la fórmula acetónica de las quinonas, se pueden preveer tres fórmulas fundamentales para estas quinonas dobles: p-p', o-p' y o-o' difenoquinonas.



Cuerpos quinónicos del tipo II y III solo se conocen hasta ahora las cloro y mino quinonas (37), en cambio del tipo I se conocen no solo la difenoquinona sino también una serie de derivados de esta misma.

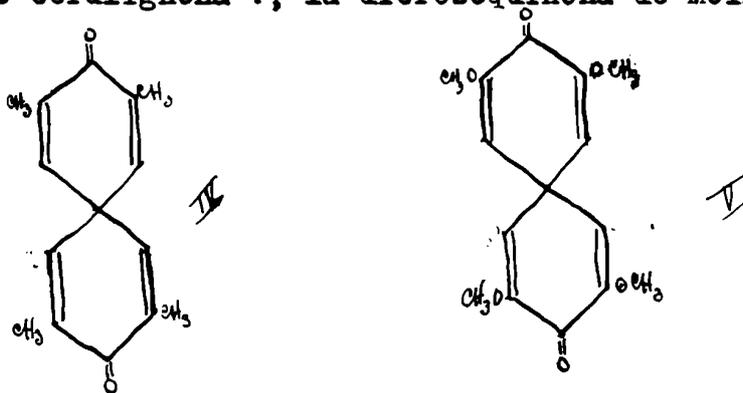
La difenoquinona ha sido obtenida por Willstaetter y Kalb (38) por oxidación con bioxido de plomo en medio indiferente del p.difenol.

Se cristaliza en dos formas distintas, de las cuales una puede pasar a la otra, pero la transformación inversa no se produce.

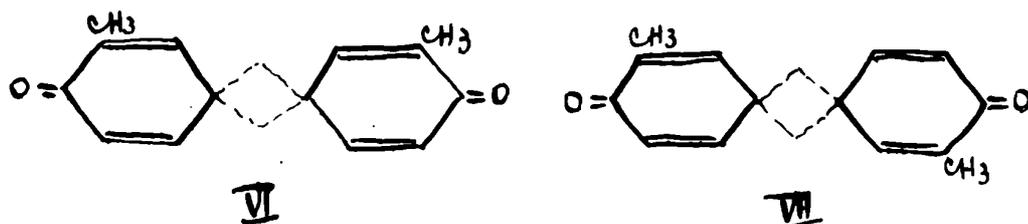
Este hecho no ha sido estudiado hasta el presente y bien puede ser que esté relacionado con la configuración especial del difenilo.

Llama la atención el hecho de que el o-o' difenol no es oxidable, y es por esta razón que Willstaetter no ha podido preparar la o-o' difenoquinona III.

Derivados de constitución quinónica se conocen la tetrametildifenoquinona IV obtenida por oxidación del xinolol (39), la tetracloro y tetrabromo difenoquinona, la tetrametoxi difenoquinona, o cerulignona V, la dicresoquinona de Moir (40) que la



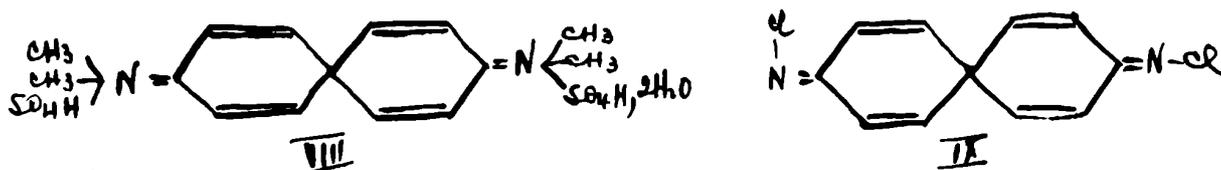
ha obtenido en dos formas distintas y que trata de explicar este hecho admitiendo una isomeria cis-trans respecto al plano determinado por la doble ligadura VI y VII.



Ribo, Majima y Takayama (41) obtienen la 3-3' dimetil 5-5' dimetoxi difenoquinona y el difenol correspondiente y el tetrafenol por desmetilización.

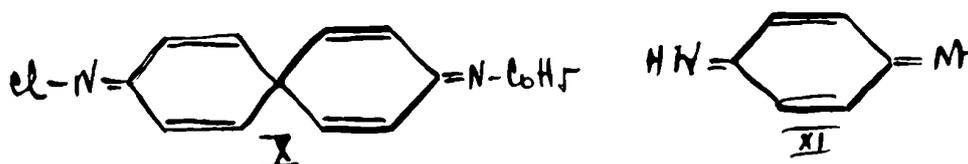
Los derivados nitrogenados de la difenoquinona conocidos son numerosos, en su mayor parte han sido preparados por oxidación de la bencidina y derivados.

Dejando las meriquinonas que estudiaremos luego, se conoce el sulfato de difenoquinona N N' tetra-metil-amonio (42) muy inestable, la ~~dicloro~~ dicloroiminodifenoquinona **XI**, y cloro



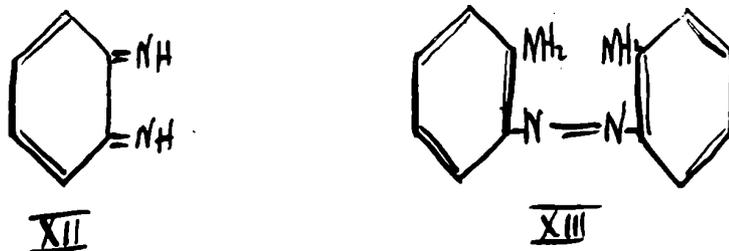
iminodifenoquinona de Schlenk y Know (43).

Goldsmidt (44) prepara la N fenil N' cloroiminodifenoquinona (X)

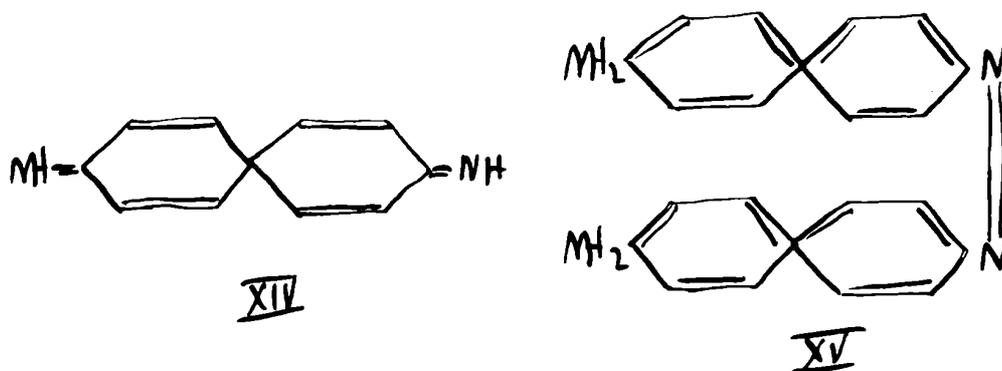


Willstaetter y sus discipulos han estudiado la oxidación de las o. y p. fenilendiaminas en medio indiferente por el óxido de plata y el bioxido de plomo, mientras las p. (45) originan la p. diminoquinona (XI), la o. fenilendiamina forma la o. diminoquinona XII, inestable que inmediatamente se traspone en su

o-o' diaminoazobencene XIII (46), por migración de un átomo de hidrógeno y unión de los grupos fenílicos por el azo grupo.



Mas tarde Willstaetter (47) obtiene por oxidación de la bencidina en medio clorofórmico con bioxido de plomo la p-p' diaminodifenoquinona XIV, que inmediatamente se transpone en p-p' diaminoazodifenilo XV. Los autores dan como probable esta fórmula en su primera memoria, pero en una segunda la confirman (48) pues ~~obtienen~~ obtienen el mismo cuerpo por reducción con zinc en medio alcalino del 4-4' aminonitrodifenilo.



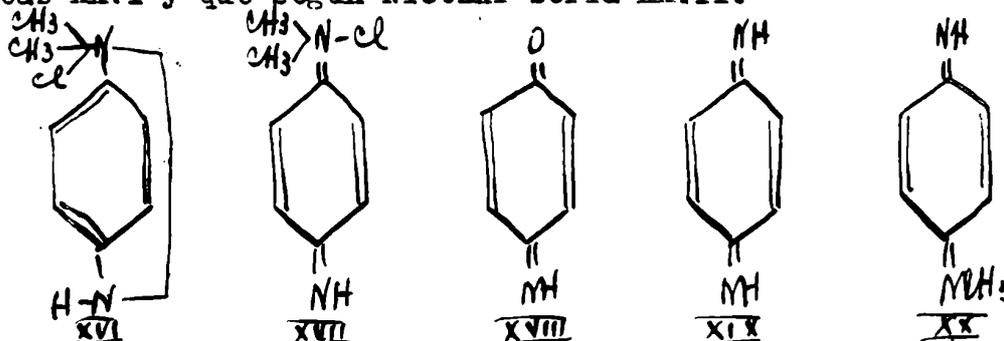
Willstaetter no explica porqué la bencidina reacciona como la o.fenilendiamina. A nuestro modo de ver este hecho está en un todo de acuerdo con la fórmula de Kaufler, ya que la proximidad de ambos aminos grupos explicaria la facilidad que tiene de migrar el hidrógeno del imino grupo formado por oxidación, para originar un amino, igual que en el caso de la o.fenilendiamina.

Citaremos tambien en 5 nitroso 2 hidroxidifenilo que en su fórmula tautomera sería una quinonaoxima y derivado, preparados por Borsche. Scholten en su tesis estudia algunos derivados como la fenil 2 p.benzoquinona.

## NERIQUINONAS

La oxidación parcial de las sales de as. dimetil p. fenilendiamina condujo a Wurster (49) a aislar dos colorantes; uno rojo y otro azul.

Más tarde Bernthsen atribuye a ambos cuerpos fórmulas quinónicas XXVI y que según Nietzki sería XXVII.



Willstaetter y sus alumnos preparan más tarde la p. imino-

benzoquinona XXVIII, la imino y metiliminocuinona XIX y XX y encuentran que las dos primeras son incoloras y la tercera debilmente amarilla. Dado el parentesco de estos cuerpos con los colorantes de Wurster se nota una gran diferencia, estos últimos son mucho más coloreados que los que su fórmula permite preveer.

Willstaetter y Pfannenstiehl (50) insisten en este punto, y los análisis posteriores de Willstaetter y Piccard (51) demuestran que el rojo de Wurster no es completamente quinónico, y por otra parte preparan el verdadero derivado quinónico de la as. dimetil p. fenilendiamina que resulta ser incoloro y no así el producto de reducción parcial que es rojo y se identifica con el rojo de Wurster.

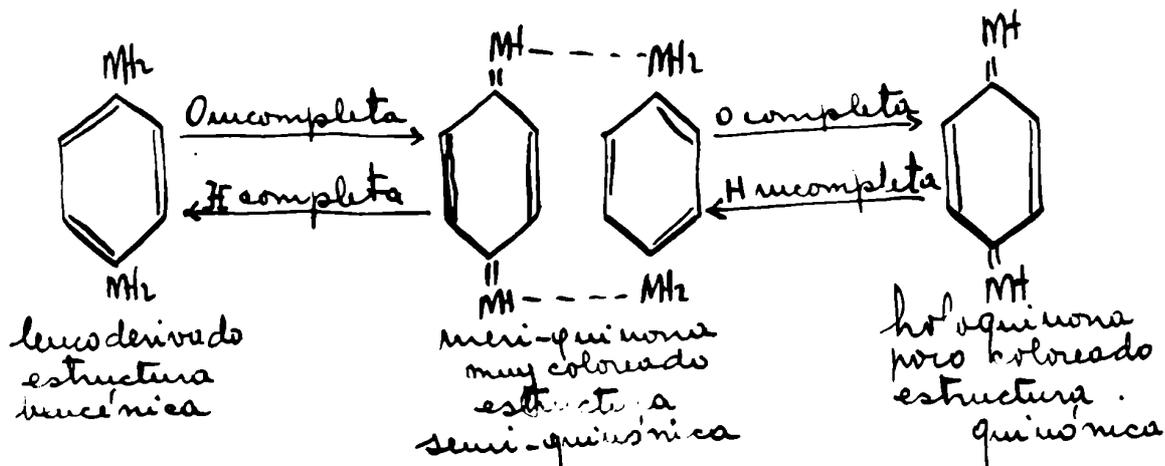
Por lo tanto, los productos de oxidación fuertemente coloreados y de naturaleza quinónica que se forma al oxidar diaminas aromáticas, son intermediarios entre las quinonas y las hidroquinonas, es decir, cuerpos de naturaleza quinhidróica.

Willstaetter y Piccard admiten en las quinhidronas la unión de la molécula de la quinona con la de la hidroquinona, por saturación de valencias parciales XXI o como indica Martinet (52) un cambio de afinidad residual entre los cromóforos de las quinonas con los auxocromos de la hidroquinona.

Generalizando este concepto al rojo de Wurster este tendría la fórmula XXII, como lo demuestra Piccard preparando el más simple de estos colorantes el XXIII (53).

Willstaetter y Piccard llaman meriquinonas al producto de oxidación parcial de una diamina intensamente coloreada y holoquinona al compuesto de oxidación total, de estructura enteramente quinónica y poco coloreado.

La relación que existe entre una meriquinona, holoquinona y leucoderivado (diamina) quedan expresada esquemáticamente en el caso de la p. fenilendiamina del siguiente modo:



Zinin descubridor de la bencidina en 1845, Claus, Risler, Bernthsen, y Schultz, etc. han demostrado la formación transitoria durante la oxidación de la bencidina de cuerpos azules y verdes. Willstaetter y Kalb (54) al tratar una solución de bencidina en ácido acético diluido con pequeña cantidad de bicloruro de plomo en suspensión acuosa o con solución diluida de permanganato de potasio, obtienen un color azul intenso y si se añade mas oxidante esta coloración pasa al amarillo. Consideran el cuerpo azul así formado como una meriquinona, y el cuerpo amarillo como una holoquinona.

La tetrametilbencidina origina tambien meriquinonas verdes y holoquinonas amarillas (55) y la s.difenilbencidina da meriquinonas amarillas (56).

Julius en 1884 descubrió una hermosa reacción de la bencidina precipitando con ácido crómico o sus sales, " cromatos " de bencidina " intensamente coloreados, reacción explicada luego por Willstaetter y Piccard (54) los que consiguen obtener dos cromatos meriquinónicos, uno azul que responde a la fórmula XXIV y otro verde a la XXV, ambos muy inestables.

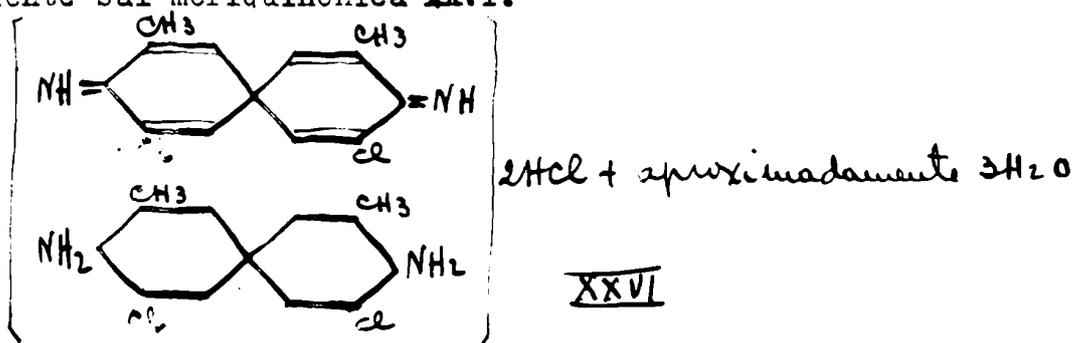


XXIV



XXV

Posteriormente Schlenk (56) encuentra resultados diferentes sobre estos cromatos, hecho que no debe extrañar dada la complejidad de la reacción por lo cual estudia sales mas sencillas. La oxidación del clorhidrato de bencidina produce cuerpos poco estables, algo mas son los que se obtienen con la tolidina, y mas todavia con la diclorotolidina con la cual prepara la siguiente sal meriquinónica XXVI.

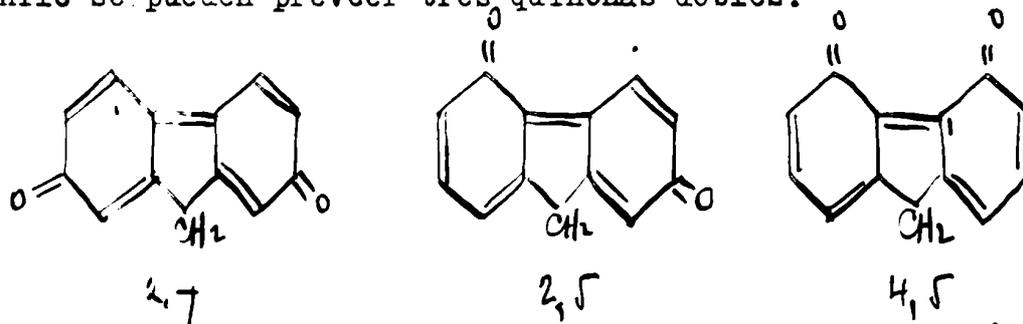


Piccard ha continuado posteriormente estos estudios preparando nuevas sales meri y holoquinónicas derivadas del difenilo

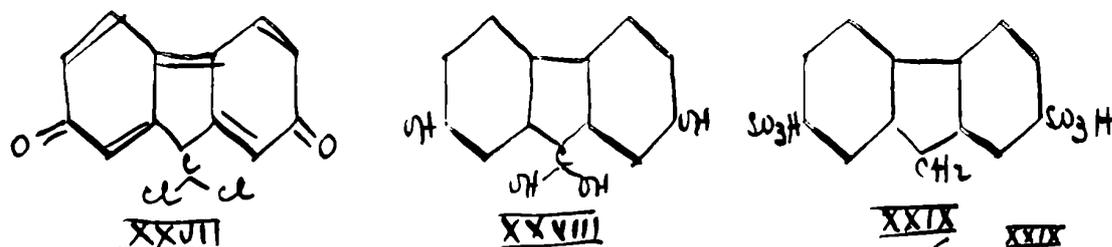
Es de hacer notar que la clásica reacción Hoffmann para la investigación de oxidantes con solución sulfúrica de difenilamina, la coloración azul ha sido obtenida, es segun Maqueyrol y Muraour (57) producida por la sal sulfúrica meriquinónica de la s.difenilbencidina formada por oxidación de la difenilamina que pasa a tetrafenilhidrasina y que por transposición origina la s.difenilbencidina.

La formación de sales meriquinónicas por oxidación parcial de la bencidina ha sido aplicada <sup>en</sup> la química analítica <sup>para</sup> la investigación de un gran número de oxidantes químicos y biológicos como veremos mas adelante.

Pasando ahora a los compuestos quinónicos derivados del fluoreno, veremos que teóricamente y por analogía con el difenilo se pueden preveer tres quinonas dobles:

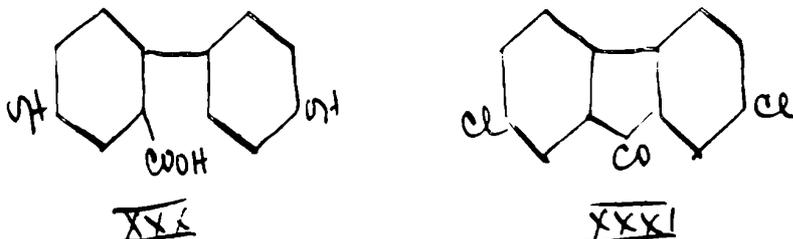


En la literatura química la única quinona fluorenica citada es la 9-9-dicloro 2-7 fluorenoquinona **XXVII** de Schmidt, Retzlaff y Haid (58) obtenida tratando el 9-9-2-7 tetra <sup>hidroxi</sup> fluoreno con pentacloruro de fósforo.



Estos autores parten del derivado 2-7 disulfónico del cual por fusión alcalina obtienen un cuerpo al que consideran como 9-9-2-7 tetrahidrofluoreno <sup>VIII</sup> ~~XXVIII~~.

Recientemente, en 1925, Courtot y Geoffroy (59) demuestran que el producto <sup>obtenido</sup> por fusión alcalina del ácido 2-7 fluorenodisulfónico no es el compuesto **XXIX** sino el ácido 4-4' dihidroxi 2-carbónico difenilo **XXX**, cuerpo que por el pentacloruro de fósforo dá la 2-7 diclorofluorenona **XXXI**, la que ha su vez pasa a 9-9-2-7 tetraclorofluoreno.



Por lo tanto queda eliminado de la bibliografía química el único cuerpo de estructura quinónica derivado del fluoreno.

Nosotros presentamos en este trabajo la 2-7 diaminofluorenoquinona obtenida por oxidación del 2-7-diaminofluoreno.

El 2-5 diaminofluoreno aislado recientemente por Morgan y Thomason (33) es muy posible que origine derivados quinónicos en 2-5 dado que estos autores indican que igual que el 2-7-diamino es oxidado por el cloruro férrico originando una coloración verde. Sobre este punto insistiremos en un próximo trabajo.

---



## CAPITULO VII

### PREPARACION DE LAS MATERIAS PRIMAS - CRITICA Y MODIFICACIONES DE LOS METODOS USADOS - METODOS DE ANALISIS.

El punto de partida ha sido el fluoreno purificado (p.f. 113°), de Kalbaum, ~~con~~ con el cual se preparó el 2-7-dinitro, 2-7-diamino, 2 nitro, 2 amino y 2 hidroxifluoreno por los métodos que a continuación se describen.

#### DINITRO FLUORENO:

Este cuerpo fué obtenido por primera vez en 1876 por Barbier, que recristalizandolo en una mezcla de aceite liviano y nitrobenzeno lo obtuvo en forma de agujas amarillas grisáceas, difícilmente soluble en los disolventes comunes y que funde a 260°.

Posteriormente ha sido estudiado por Fittig y Schmiétz (60) quienes indican 199-200° como punto de fusión de dicho producto. Barth y Goldsmidt (61) obtienen 200° y Meyer <sup>también</sup> 200° (62), todos estos autores no están de acuerdo ni en el punto de fusión ni en las propiedades del 2-7-dinitro fluoreno, lo que nos hizo sospechar que en la nitración se forman productos secundarios que dichos autores no aíslan ni hacen de estos mención alguna.

Nosotros hemos preparado el dinitrofluoreno siguiendo la técnica de Fittig, pero en la purificación nos hemos apartado del método seguido por este autor, lo que nos ha permitido aislar el 2-7 dinitrofluoreno al estado puro, sus propiedades físicas responden a las indicaciones primeramente por Barbier.

#### PARTE EXPERIMENTAL:

Se mezclan volúmenes iguales de ácido acético glacial y ácido nítrico fumante (D=1,52). Sobre 200 cc. de la mezcla se agrega por pequeñas porciones y agitando 50 grs. de fluoreno bien pulverizado, la reacción es enérgica con desprendimiento de vapores nitrosos, se puede moderar por enfriamiento.

Después de agregado todo el fluoreno se vierten otros 50 cc. de la mezcla aceto-nitrica, se abandona un día y diluye con un litro y medio de agua, se filtra el precipitado amarillo que se lava con agua, sécase luego por aspiración y entre papeles de filtro. Este producto bruto se colorea descomponiéndose a los 210° Rdt. 72 gramos.

El dinitro impuro así obtenido, se hace digerir a reflujo dos o tres veces con 250 cc. de alcohol de 96° al que cede una sustancia de color rojo que no ha sido estudiada. El residuo (■ 68 grs.) se cristaliza en nitrobenzene hirviendo del cual se separa en forma de agujas amarillo-grisáceas que calentadas en un tubito capilar se colorea descomponiéndose parcialmente a los 209-210° y la fusión completa se obtiene a 270-280° con descomposición. Rdt. 84 % del calculado teóricamente.

Es muy poco soluble en los disolventes orgánicos, soluble en el ácido nítrico (D=1,40) en caliente.

Análisis: Nitrógeno por Dumas - gr. 0,2000 dieron 17,4 cc de N<sub>2</sub> sobre KOH 30 % a 21° y 759,0 mm.

N % calculado para C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. 10,93. Hallado 10,70.

Posteriormente a la realización de esta parte de nuestro trabajo llegó a nuestras manos la memoria de Morgan y Thomason (33), los autores separan por cristalización fraccionada en ácido acético del producto bruto de nitración del fluoreno dos dinitros derivados, uno el 2-7 (se descompone a 269°) y otro que demuestra ser el 2-5 dinitrofluoreno que funde a 207°. Rdt. 85 % del derivado 2-7.

#### DIAMINOFUORENO:

El diaminofluoreno fué obtenido por primera vez por Schultz (63) por reducción del dinitro con estaño y ácido clorhídrico. El autor no indica la técnica de la operación y purificación, ni trae rendimiento. El producto obtenido por este autor funde a 157°.

Diels y Schill (64) lo obtienen por reducción del 2-7 aminonitrofluoreno, funde a 156°. Einide (65) por reducción del dinitrofluoreno, funde a 157°. Morgan y Thomason (33) reducen el dinitro con estaño y ácido clorhídrico o también con hidrosulfito de sodio, funde a 165°.

Nosotros lo hemos preparado por reducción del dinitro con estaño y ácido clorhídrico, y en cuanto a su purificación hemos empleado el método ya conocido para la bencidina, basado en la insolubilización al estado de sulfato.

#### PARTE EXPERIMENTAL:

Se disuelven en caliente 300 grs. de cloruro estañoso en 300 cc. de ácido clorhídrico (D= 1,19), a esta solución se agrega por pequeñas porciones 50 grs. de dinitro muy bien pulverizado, después de agregado todo se calienta hasta casi ebullición con lo que la totalidad del dinitro se disuelve, se abandona un día, <sup>se</sup> disuelve la sal doble, separada, en su volumen de agua hirviendo, y la solución así obtenida se añade a otra de 400 grs. de hidrato de sodio en 500 cc. de agua, abandona unas horas y se diluye con su volumen de agua, luego se filtra el diamino separado. Para purificarlo se lo disuelve en ácido clorhídrico diluido y caliente y se lo precipita al estado de sulfato agregando una solución de sulfato de sodio, la sal filtrada se descompone a 50-60° con solución de carbonato de sodio y el diamino así obtenido se reeristaliza en alcohol o benzol, funde a 157°. Rdt. 25 grs. o sea el 65 % de la teoría.

Análisis: Nitrógeno por Dumas. grs. 0,1500 dieron 18 cc. de N<sub>2</sub> sobre KOH 30 % a 15° y 762,2 mm.

N % calculado para C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> 14,28. Hallado 11,04

#### NITRO 2 FLUORENO:

Este cuerpo fué obtenido según las indicaciones de Diels y Schill (65) con muy buenos rendimientos, sirvió para parar el

#### AMINO 2 FLUORENO

Diels y Schill (65) lo obtienen por reducción del mononitro en solución alcohólica con polvo de zinc y cloruro de calcio. Este método que hemos seguido tal cual lo describen los autores, tiene el inconveniente de resultar caro debido a la enorme cantidad de polvo de zinc que hay que emplear ( diez veces el peso del nitro derivado ) y además el rendimiento indicado por Diels (85 %) es difícil de alcanzar.

Aplicando el método del cloruro estañoso indicado por Schlenk (66) para la reducción del nitro 4 difenilo, se obtiene en buenas condiciones un rendimiento del 75-80 % de la teoría.

#### PARTE EXPERIMENTAL:

A una solución de 240 grs. de cloruro estañoso en 240 cc de ácido clorhídrico (D= 1,19) se añaden 37 grs. de nitro derivado suspendidos en 350 cc. de alcohol caliente. La reacción es enérgica y el nitrofluoreno entra en solución. Se completa la reducción calentando una hora a reflujo y la sal doble obtenida se descompone con solución concentrada de hidrato de sodio.

La amina separada se disuelve en alcohol caliente y luego se precipita agregando esta solución sobre agua tibia (hervida), se filtra al día siguiente, se recristaliza en alcohol diluido y se seca al vacío.

Análisis: Nitrógeno por micro-macro-Kjeldahl. gr. 0,0522  
neutraliza 5,6 cc. de  $H_2SO_4N/20$  Nitrógeno %  
calculado para  $C_{13}H_{11}N=7,7$ . Hallado 7,5.

#### HIDROXI 2 FLUORENO:

Este cuerpo fué preparado por Diels (65) por descomposición del cloruro de fluorenil diazonio.

Por diazotación del aminofluoreno prepara el autor con muy buenos rendimientos la sal de diazonio, bastante estable y que por descomposición en caliente en medio acuoso, origina el hidroxí derivado.

La segunda parte de la operación, siguiendo la técnica de Diels es caprichosa, el rendimiento obtenido por Diels y

por nosotros varia mucho de una operación a otra (de 15 % a 60 % de la teoría), debido a la formación de una sustancia resinosa, parda, insoluble en <sup>los</sup> álcalis.

Hemos ensayado el método indicado por Hubner (67) para preparar el 4 hidroxidifenilo diazotando en solución nítrica, se obtiene con buen rendimiento un producto rojo pardo soluble en álcali, pero que no es el hidroxifluoreno sino probablemente un derivado nitroso o nitroso.

Por último hemos conseguido mejorar los rendimientos descomponiendo la sal de diazonio preparada según Diels <sup>por el método</sup> ~~según~~ aconseja <sup>de haber</sup> Keller (68).

#### PARTE EXPERIMENTAL:

5 grs. de amino 2 fluoreno finamente pulverizado se suspenden en 180 cc. de agua mas 7 cc. de ácido clorhídrico (D=1,19), luego se calienta hasta ebullición, en esta forma el amino fluoreno se disuelve obteniéndose una solución clara que se enfría rápidamente hasta los 40°, el clorhidrato de amino fluoreno precipita finamente dividido, se añade una solución de 2 grs. de nitrito de sodio en 10 cc. de agua, la sal desaparece y la solución del 2 cloruro de fluorenil diazonio de color amarillo, se filtra rápidamente y se pasa a una ampolla de decantación cuya extremidad está sumergida en ácido sulfúrico diluido y a la ebullición (500 cc. de agua mas 15 grs. de ácido sulfúrico concentrado).

La solución del diazoico se hace caer lentamente mas o menos en media hora, manteniendo siempre en ebullición el líquido a medida que la descomposición se produce, el fluorenil se separa en forma de pequeñas escamas grisáceas. Terminada la reacción se calienta una media hora mas y se deja enfriar, filtrase el fluorenil precipitado y para separarlo de una pequeña cantidad de sustancia resinosa que lo acompaña se disuelve en hidrato de sodio diluido y tibio, se filtra y se precipita con ácido sulfúrico diluido. No se le debe secar a la

esta, pues se descompone parcialmente coloreándose, lo que se evita enjugarlo y secarlo en vacío sulfúrico. Funde a 138°.

Rit. 4 gr. o sea el 80 % de la teoría. Puede reconstituirse en agua caliente en la cual es algo soluble o aún en alcohol.

Análisis: Carbono e hidrógeno. gr. 0,2000 dieron  
grs. 0,6276 de CO<sub>2</sub> y grs. 0,0987 de H<sub>2</sub>O.

Calculado para C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O - C % 85,81 - H % 5,18

Hallado C % 85,57 - H % 5,47.

#### MÉTODOS DE ANÁLISIS:

La determinación de carbono e hidrógeno se hizo según las normas clásicas de la combustión establecida por Liebig, operando en tubo abierto.

La determinación de nitrógeno rigurosa por el método de Dumas, pero también hemos empleado un micro-macro-Kjeldahl según Pregl operando con centigramos en vez de miligramos y con soluciones N/20. El aparato usado es igual al de Pregl pero de mayores dimensiones.

Los resultados obtenidos son buenos, con un error de más o menos 0,3 %.

Para la determinación del peso molecular hemos usado el método de micro-crioscopia de Rast (69) basado en la disolución sólida de la sustancia en alcanfor, midiendo luego la depresión del punto de fusión de esta solución sólida con respecto al del alcanfor. La elevada constante crioscópica del alcanfor (400) permite despreciar los errores experimentales y los resultados obtenidos son bastante aproximados.

### CAPITULO VIII

#### ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL DE LOS DERIVADOS QUINONICOS E INTERMEDIARIOS PREPARADOS, DE LA SERIE FLUORENICA

##### Oxidación del diaminofluoreno:

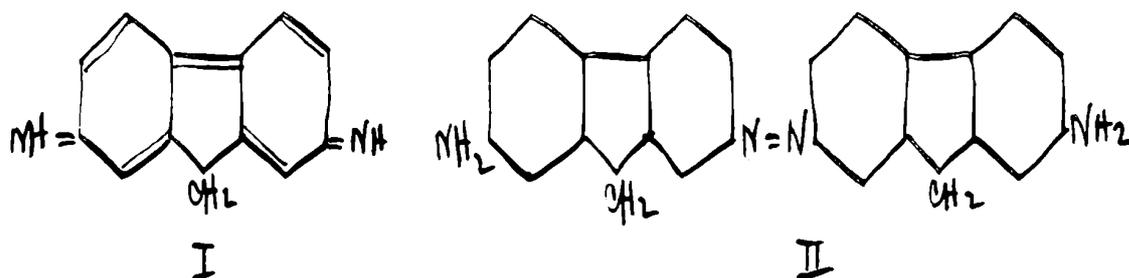
- a) En medio indiferente.
- b) En medio acuoso.
- c) Aplicaciones en química analítica del diaminofluoreno.

Recordando las analogías ya citadas entre la bencidina y el 2-7 diaminofluoreno, el primer objeto de este trabajo fué estudiar la oxidación de este último cuerpo siguiendo los métodos indicados por Willstaetter y sus discípulos, para ver si se obtenía en la serie fluoreónica derivados análogos a los preparados en la serie difenólica, como era de preveer de acuerdo a la analogía de estructura.

La experiencia ha comprobado nuestra suposición, la analogía entre el diaminofluoreno y la bencidina en su comportamiento frente a la oxidación es perfecta.

#### OXIDACIÓN DEL DIAMINOFLOURENO EN MEDIO INDIFERENTE:

Sometido el diaminofluoreno en solución clorofórmica a la oxidación con bióxido de plomo según Willstaetter y Kalb, hemos obtenido la diimino 2-7 fluorenoquinona I, inestable, que por transposición origina el diamino 7,7' azo 2,2' fluoreno II



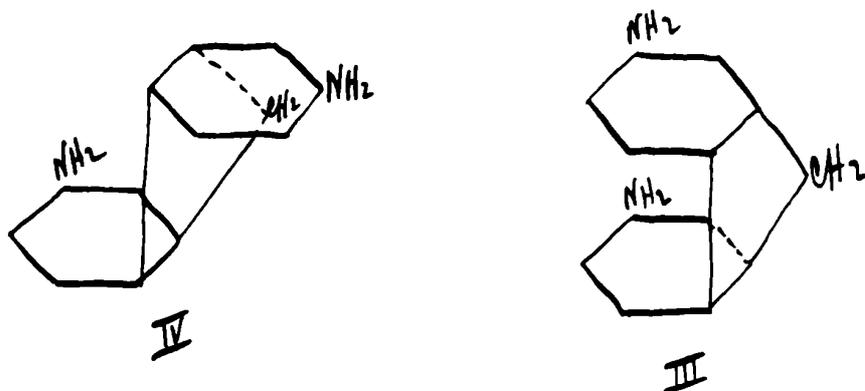
de una manera completamente idéntica a lo que ocurre con la bencidina.

El parecido entre este cuerpo y el *pa-p'* diamoniazo-difenilo obtenido a partir de la bencidina (según vimos en el capítulo VI) es ~~tan~~ perfecto en todas sus propiedades y hasta en el rendimiento, 14 % del teórico en nuestro caso, para 15 % indicado por Willstaetter para la bencidina.

Es notable la coloración violeta intensa que se produce al disolver la sustancia en ácido sulfúrico concentrado, coloración que desaparece por dilución, seguramente debida a fenómenos de halocromía por salificación del cromóforo azoico.

La constitución del cuerpo ~~fluoreno~~ obtenido queda demostrada por las siguientes razones: modo de preparación, reducción a diaminofluoreno, los datos del análisis elemental y peso molecular, y por último la presencia de amino{grupos} libres que demostramos por la formación de un azodiazóico que por copulación origina <sup>un</sup> triazoico.

Este cuerpo es de singular interés desde el punto de vista teórico por dos razones: una como demostración experimental de la analogía existente entre el difenilo y el fluoreno y otro porque para explicar la facilidad con que emigra el hidrógeno de los imino grupo de la diiminoquinona para formar el diaminoazo compuesto, es necesario admitir que ambos imino grupo se encuentran próximos en el espacio, es decir, que



de las dos fórmulas del diaminofluoreno que la hipótesis de Kuhn y Jacob permite prever solo III explicaría esta reacción, ya que en ella ambos amino{están} próximos. Así pues el hecho citado es un argumento experimental de primer orden en pro de la teoría de la isomeria espacial geométrica del fluoreno.

PARTE EXPERIMENTAL:

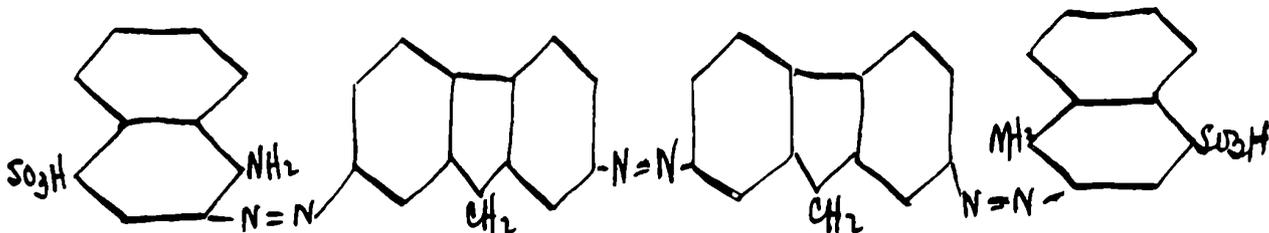
5 grs. de diaminofluoreno se disuelven en caliente en 300 cc. de cloroformo anhidro, agregando luego 25 grs. de bióxido de plomo seco, se hierve media hora a reflujo y se filtra en caliente. El residuo se agota dos veces con 100 cc. de cloroformo hirviendo cada vez.

El cloroformo filtrado para coloreado en anaranjado intenso, se destila hasta que queden 30-40 cc. y se deja cristalizar. Los cristales rojos así obtenidos se filtran y para purificarlos se recrystalizan varias veces en benzol hirviendo (se disuelve en la proporción de gr.0,3 por litro de benzol), se filtra en caliente, concentra hasta 100 cc. y se deja cristalizar. Rdt.gr.0,7 o sea el 14 % del calculado teóricamente.

Al oxidar, si se emplea benzol en lugar de cloroformo el rendimiento es sensiblemente menor.

El cuerpo puro es de color rojo intenso, micro-cristalino, funde después de tres cristalizaciones a 273-275°. Insoluble en agua, muy poco en ácido clorhídrico diluido y en los disolventes orgánicos.

Es soluble en ácido sulfúrico concentrado con intensa coloración violeta. Suspenso en ácido clorhídrico diluido se diazota formando un azodiazoco amarillo que copula con el ácido naftionico originando un trisazoico rojo y debilmente sustantivo.



La solución de diaminoazofluoreno en alcohol o acetona se decolora al reducirlo con cloruro estañoso, o hidrosulfito de sodio, originando diaminofluoreno que puede aislarse precipitándolo al estado de sulfato.

Análisis: Carbono e Hidrógeno. Sustancia grs.0,1500 dieron grs.0,4430 de  $CO_2$  y grs.0,6860 de  $H_2O$ .

Calculado para  $C_{26}H_{20}N_4$  - C% 80,41- H% 5,11.  
Hallado C% 80,54-----H% 5,08

Nitrógeno por Dumas. Sustancia grs.0,1500 dieron ~~18,4~~ 18,4 cc. de  $N_2$  sobre KOH 30 a 16°5 y 763,5 mm.

Calculado para  $C_{26}H_{20}N_4$  - N% 14,44.  
Hallado N% 14,37.

Peso molecular por el método de Rats.

Sustancia grs.0,0038 en grs.0,0530 de alcanfor,  $\Delta=7^{\circ},0$  K=400.

Peso molecular calculado para  $C_{26}H_{20}N_4$  - 388. Hallado 409.

DIKLORIDATO DE DIAMINOAZOFLUORENO:

Si sobre la solución benzenica de la base se pasa una corriente de gas clorhídrico seco, se precipitan copos grisáceos de clorhidrato de diaminoazofluoreno que se filtran, lavan con benceno y se secan en vacío sulfúrico. Este compuesto funde arriba de los 300°.

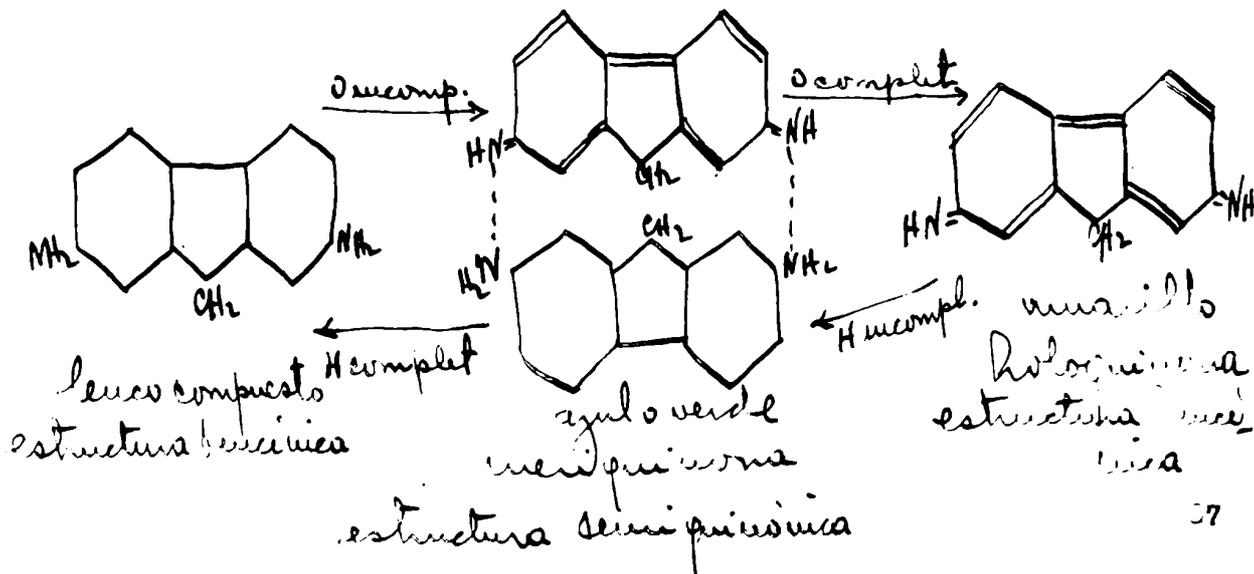
Análisis: Cloro por el método de la cal. Sustancia gr. 0,200 necesitan 8,9 cc. de AgNO<sub>3</sub> N/10  
Calculado para C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> - Cl % 15,40, hallado 15,79.

OXIDACION DEL DIAMINOFLUORENO EN MEDIO ACUOSO - MERIQUINONAS DERIVADAS DEL DIAMINOFLUORENO

Basándonos siempre en la analogía entre el diaminofluoreno y la benzidina, hicimos algunos ensayos previos para ver si el diaminofluoreno originaba por oxidación cuerpos de naturaleza meriquinónica. Si se trata una solución acética diluida de diaminofluoreno con permanganato potasio diluido se nota la formación de un intenso color azul que por exceso de oxidante pasa al amarillo. Ensayando comparativamente con soluciones de benzidina y dia inofluoreno, las coloraciones obtenidas tanto por su intensidad como por su tinte son idénticas.

Para demostrar la anturaleza meriquinónica del cuerpo obtenido, lo hemos reducido agregando gota a gota cloruro estañoso diluido, el líquido en estas condiciones se decolora y el diaminoformado puede precipitarse como sulfato.

Esquemáticamente los resultados obtenidos pueden expresarse de la siguiente manera:



Establecida la formación de cuerpos de naturaleza meriquinónica por oxidación incompleta del diaminofluoreno, intentamos preparar al estado de pureza algunas sales, para determinar la relación de las moléculas oxidadas a la no oxidadas, según la técnica de Willstaetter y Piccard, que consiste en medir el hidrógeno necesario para pasar de las meriquinona al leuco-compuesto. Los autores tratan la meriquinona con exceso de cloruro estañoso titulado y luego titulan, después de la reducción, el exceso restante por iodometría.

Siguiendo la técnica indicada por Schlenk (56) para obtener el cloruro meridicloroditolildiquinonimonio, que consiste en oxidar en medio hidroalcohólico con cloruro férrico el clorhidrato de diclorotolidina, obtuvimos con el diaminofluoreno el cloruro de meridifluorenilquinonimonio en forma de un polvo amorfo, verde, que al intentar secarlo en vacío sulfúrico y al abrigo de la luz se descompone tomando una coloración parda y a las tres o cuatro horas de preparado la descomposición es completa como lo demuestra el hecho de no dejarse reducir por el cloruro estañoso.

Este mismo resultado obtuvo Schlenk al preparar los cloruros meriquinónicos de la bencidina y tolidina, solo con la diclorotolidina obtuvo un cuerpo lo suficientemente estable para poder ser analizado con resultado satisfactorio.

Abandonado este camino pensamos preparar los cromatos y ferricianuro de merifluorenilquinonimonio siguiendo la técnica de Willstaetter y Piccard (70). En efecto tratando soluciones acéticas diluidas de diaminofluoreno con ácido crómico o ferricianuro de potasio se precipitan las correspondientes sales meriquinónicas de intenso color azul o verde, según la proporción de oxidante. Pero estos cuerpos son inestables y no hemos podido aislarlos en el grado de pureza necesario para proceder a su análisis.

En vista de la imposibilidad de aislar sales de benzilfluorenilquinonimonio, decidimos estudiarla directamente en solución, determinando la relación de la parte oxidada a la no oxidada colorimétricamente.

El método consiste en agregar a cantidades determinadas de una solución de concentración conocida de diaminofluoreno, una cantidad de oxidante menor que la necesaria teóricamente para transformar todo el diamino en diminoquinona.

Conocida la cantidad de oxidante se sabe cuanto diamino ha sido oxidado y por lo tanto la relación de las moléculas de diamino a diminoquinona que forman la meriquinona obtenida.

En nuestros primeros ensayos usábamos como oxidante el permanganato de potasio, pero después lo hemos reemplazado por el agua de bromo dado que aquel en medio acético (imprescindible para la formación de la meriquinona) no cede todo el oxígeno como sucede en medio sulfúrico, necesitando mayores cantidades que las calculadas teóricamente.

Los resultados obtenidos se insertan en el cuadro adjunto.

a Los reactivos empleados son:

Solución de diaminofluoreno M/100 - Fue preparada disolviendo 100 cc. de agua caliente más 8 o 9 gotas de ácido clorhídrico, 0,9800 grs. de diaminofluoreno puro, luego se añade grs. 0,25 de acetato de sodio y grs. 5 de ácido acético, completando todo a 500 cc.

Solución de agua de bromo - Se preparó una solución del siguiente título: 2 cc. corresponden a grs. 0,0016 de oxígeno. La titulación se hizo por iodometría.

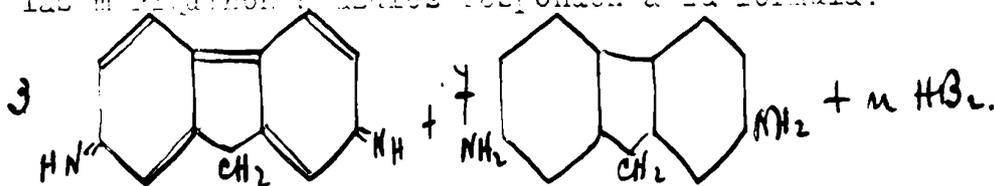
#### PARTE EXPERIMENTAL:

A cada 10 cc. de diaminofluoreno M/100, que necesitan teóricamente para su oxidación completa grs. 0,0016 de oxígeno, o sea, 2 cc. de agua de bromo, se le añade 0,2 cc. de esta solución, o sea, 1/10 de la teoría, en otro ensayo 0,4 cc. o sea 2/10 de la teoría, en otro 0,6 cc. o sea 3/10 y así lo siguió.

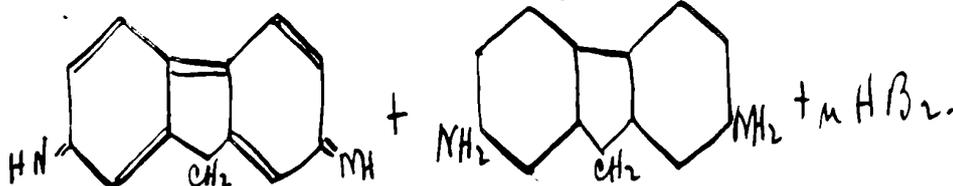
Se agitarán diez minutos, llevarse a 50 cc.

10	10	20	10/0	Anaranjado mas intenso pp. mas abundante que 9°
9	10	18	9/1	Anaranjado. pp mas abundante que 8°
8	10	16	8/2	Amarillo pp. mas abundante
+	10	14	7/3	Verde amarillento, mediano nau do mas el amarillo. pp escasa
0	10	12	6/4	Verde amarillento
5	10	10	5/5	Verde
4	10	98	4/6	Azul menos intenso que 2°
3	10	0,6	3/7	Azul mas intenso que 2°
2	10	0,4	2/8	Azul mas intenso
1	10	0,2	1/9	Azul
Numero de ensayo	Cu 3 de diamino en mg m/100	Cu 3 de agua de bromo	Porcion de las mediciones oxidadas a las no oxidadas.	Coloracion Obtenida

Del resultado de las experiencias anteriores se deduce:  
que las meriquinonas azules responden a la fórmula:



en cambio las verdes a la siguiente:



La coloración intensa va desapareciendo a medida que pre-  
domina la diminoquinona. La coloración anaranjada y el precipitado  
del mismo color obtenido deben ser seguramente el bromhidrato  
de aminoazofluoreno formado por transposición de la diminoquinona.

## REACCIONES DE OXIDACIÓN DEL DIAMINOFLUORURO

La gran analogía que presenta en su comportamiento frente a la oxidación la benzidina y el diaminofluoruro nos llevó a suponer que este último podría reemplazar a la benzidina en el gran número de reacciones analíticas en que se utiliza este compuesto.

En efecto, hemos podido comprobar en colaboración con el Dr. Gugliemelli que el diaminofluoruro puede reemplazar y con ventaja a la benzidina en sus reacciones analíticas, esto ha sido motivo de una comunicación presentada por nosotros a la Asociación Química Argentina en 1926.

Dividiremos en tres grupos las reacciones en que se usa la benzidina, correspondientes a los tres tipos siguientes:

### a) Reacciones de precipitación.

Es bien conocida la propiedad que tienen las sales de la benzidina de precipitar los ácidos sulfúrico, tungst<sup>M</sup>ico, molibdaico, etc. en forma de sus correspondientes sales insolubles, propiedad usada por Raschig para la determinación substitiva volumétrica de los sulfatos y por Knorr para la determinación gravimétrica del ácido tungst<sup>M</sup>ico por pesada del sulfuro obtenido al calcinar el tungstato de benzidina.

Insuyendo estas reacciones o reemplazando la benzidina por el diaminofluoruro el resultado es el mismo, bajo la dirección del Dr. Gugliemelli se están estudiando con buenos resultados todos los métodos para la determinación cuantitativa de sulfatos usando el dia inofluoruro, como también la separación de seleniados y teluratos, podemos ya adelantar que Horlich ha encontrado que esta base da muy buen resultado en la determinación de tungstato<sup>M</sup> y a diferencia de la benzidina precipita también los meta y paratungstatos<sup>M</sup>.

### b) Reacciones de oxidación:

Dada la entera solubilidad del diaminofluoruro en los

Los oxidantes, hemos ensayado las siguientes reacciones usando oxidantes químicos y biológicos.

Halógenos - tratando soluciones muy diluidas de cloro o bromo en agua con gotas de una solución acética de diaminofluoreno al 1 %, se obtiene una intensa coloración azul debida a la meriquinona formada. Esta reacción será estudiada aplicándola a la investigación y determinación de minimas cantidades de cloro en aguas.

Sales oxidantes - los cloratos, permanganato, cromatos, bromatos, iodatos, etc. originan tratados con diaminofluoreno coloraciones verdes, azules o anaranjadas. Las Señoritas Cali y Marangoni han efectuado un estudio critico de los métodos preconizados para la investigación de cloratos, bromatos y iodatos, llegando a la conclusión que el diaminofluoreno es el reactivo mas sensible para su caracterización.

Conocido es tambien el poder oxidante que presentan los cianuros en presencia de sales cúpricas, que ha sido empleado tanto en la investigación del cobre como del ácido cianhídrico. Agregando gotas de solución de diaminofluoreno en ácido acético diluido, a una solución muy diluida de cianuro de potasio con vestigios de sulfato de cobre, se obtiene una intensa coloración azul.

**4. Oxidantes biológicos** - La bencidina ha sido usada por diferentes investigadores en la caracterización de oxidasas y catalasas como por ejemplo en las de la leche y de la sangre. Ensayando estas reacciones con diaminofluoreno en reemplazo de la bencidina, se han obtenido coloraciones azules muy intensas.

La señorita Lamort ha verificado que la reacción con diaminofluoreno es mas sensible que la de la bencidina en la caracterización de leche cruda en cocida.

**c) Reacciones de condensación:**

Conocida es en química orgánica la propiedad que tienen muchas aminas, entre ellas la bencidina, de condensarse con cuerpos que contengan funciones aldehídicas o cetónicas para

originar coloraciones diversas que se han empleado en química analítica.

Ensayando la condensación de diaminofluoreno con ciertas alchidas hemos obtenido coloraciones variadas, así por ejemplo con el furfurel azul índigo, con la aldehida cinámica naranja, etc.

Como aplicaciones de estas reacciones se nos ocurrió usar el diaminofluoreno en la investigación de la pasta de madera, pues la lignona que esta contiene posee una función alifática.

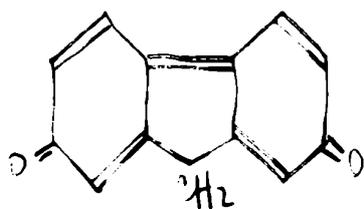
Efectivamente, hemos obtenido en medio clorhídrico con papel contenedor o pasta química, al tratarlo con solución acética de diaminofluoreno una intensa coloración amarillo naranja.

En conclusión los diferentes ensayos citados nos permiten asegurar un franco éxito en las ~~mas~~ múltiples aplicaciones de este compuesto en el campo de la química analítica solo es necesario que futuros trabajos fijen para cada caso el máximo de sensibilidad y especificidad de cada una de las reacciones cuyos fundamentos presentamos nosotros.

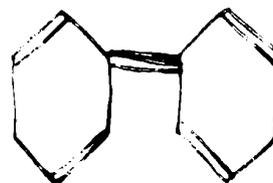
### CAPITULO IX

#### ENSAYOS PARA OBTENER EL DIHIDROMI 2-7 FLUORENO Y EL AMINO 2 HIDROMI 7 FLUORENO PARTIENDO DEL 2-7 DIAMINOFUORENO.

Después de estudiados los cuerpos derivados por oxidación del diaminofluoreno, hemos intentado preparar la quinona tipo, es decir la 2-7 fluorenoquinona I.



I



II

El análisis de los datos obtenidos en el experimento de Hirsch (71) para la obtención de la actividad catalítica de la enzima invertasa II, en presencia de un inhibidor de la actividad catalítica de la invertasa II, se resume en la siguiente constitución.

El inhibidor 3-7 que no se ha situado en la quinasa, por lo tanto, no es un inhibidor de la actividad catalítica de la invertasa II. El inhibidor 3-7 se ha situado en la quinasa por lo tanto, no es un inhibidor de la actividad catalítica de la invertasa II. El inhibidor 3-7 se ha situado en la quinasa por lo tanto, no es un inhibidor de la actividad catalítica de la invertasa II.

En colaboración con Nevelli (73) se ha observado que el grupo de amino en el tetracido ~~no~~ es un grupo funcional importante en la actividad catalítica de la invertasa II, que se puede observar en el experimento de Hirsch (71) en la obtención de la actividad catalítica de la invertasa II.

La actividad catalítica de la invertasa II se ha observado en el experimento de Hirsch (71) en la obtención de la actividad catalítica de la invertasa II. La actividad catalítica de la invertasa II se ha observado en el experimento de Hirsch (71) en la obtención de la actividad catalítica de la invertasa II. La actividad catalítica de la invertasa II se ha observado en el experimento de Hirsch (71) en la obtención de la actividad catalítica de la invertasa II.

El experimento de Hirsch (71) se trata de alguna manera en el experimento de Hirsch (71) en la obtención de la actividad catalítica de la invertasa II. El experimento de Hirsch (71) se trata de alguna manera en el experimento de Hirsch (71) en la obtención de la actividad catalítica de la invertasa II. El experimento de Hirsch (71) se trata de alguna manera en el experimento de Hirsch (71) en la obtención de la actividad catalítica de la invertasa II.

- Segundo paso: Se agregan a una solución de ácido sulfúrico diluido, la solución de tetraacetato.
- Tercer paso: Agregando sobre una solución de ácido sulfúrico diluido, la solución de tetraacetato.
- Cuarto paso: Agregando a una solución de ácido sulfúrico diluido, la solución de tetraacetato.
- Quinto paso: Agregando a una solución diluida de ácido sulfúrico, el cloruro de hidrógeno extra de ácido de sodio.

Tras haber obtenido el 5-7 ácido sulfúrico con las variantes indicadas, pensamos preparar la solución acuosa del 5-7 fluoruro isocianuro de Schmidt, pero una memoria reciente de Courtot y Geoffroy (59) indica la posibilidad de obtenerlo por este camino ya que la solución acuosa del nitrato isocianuro origina el ácido 4-4'aminobenzil y carbonílo.

Limitado este camino se nos ocurrió preparar el 5-7 amonifluoruro y pasar de este al ácido isocianuro por hidrólisis.

Recurriendo siempre a las analogías entre el fluoruro y el amonifluoruro, pensamos preparar el ácido 5-7 fluoruro por el método usado por Täuber (73) para preparar el ácido 4-4'aminobenzil y carbonílo.

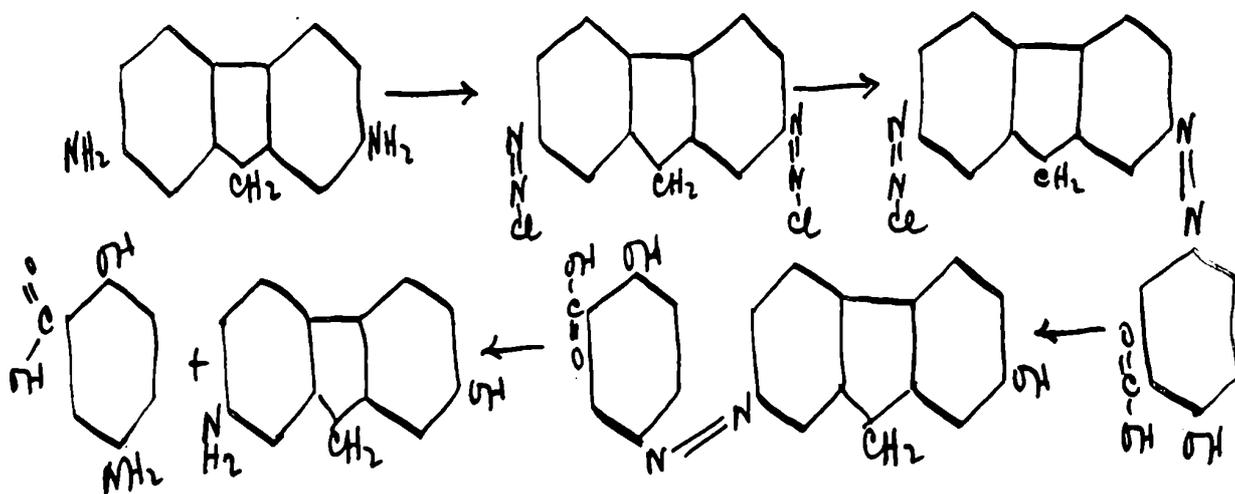
Este ácido es una solución acuosa de la misma preparada con el hidrato de benzilina; se produce una precipitación y se obtiene el 4-4'aminobenzil y carbonílo. El ácido origina los productos: el amonifluoruro y el nitrato de naturaleza isocianuro. Según las experiencias de forma una parte del primero por una segunda.

Aplicando este método a la serie del nitrato y siguiendo las indicaciones de Täuber, hemos probado una parte de la preparación de la doble amonifluoración de hidrógeno y el cloruro de hidrógeno.

transido se produce, pero a los dos días no se consigue precipitar más amina como sulfato, pero en la segunda parte en la descomposición del aminocloruro de fluzenio por el calor no se obtiene aminofluorenol sino un producto rojo pardo i soluble en los ácidos, álcalis y disolventes orgánicos que no funde hasta los 300° muy parecido al citado por Tauber anteriormente.

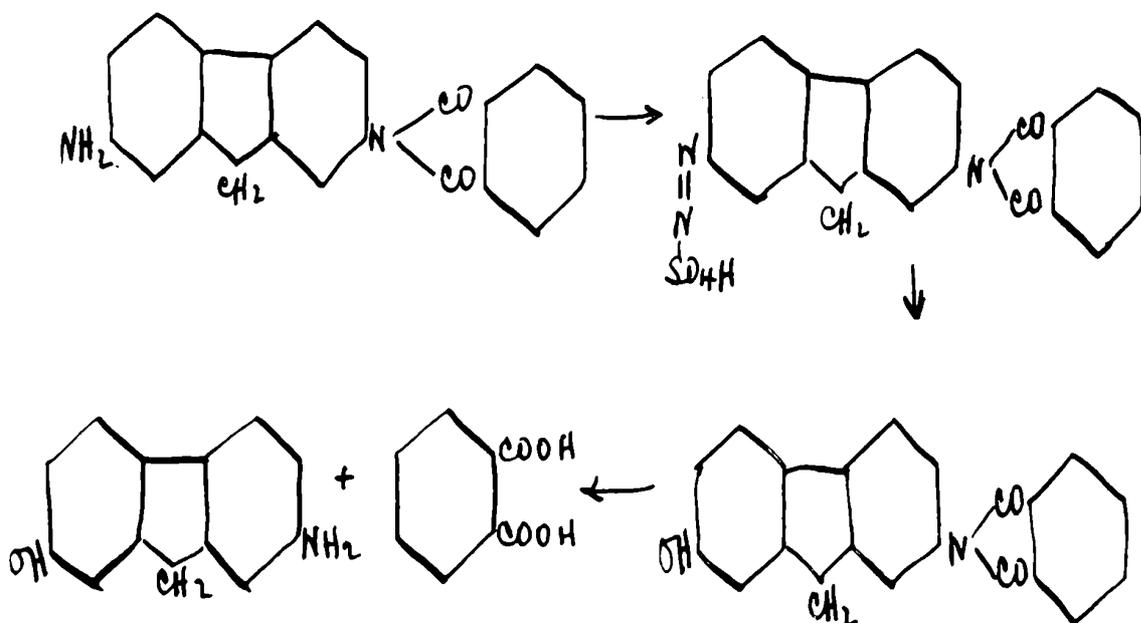
Hemos ensayado otros ~~Camino~~ para la preparación del aminofluorenol ~~base~~ basándonos en el hecho bien conocido que de los dos grupos diazoicos del cloruro de tetrazo difenilo, solo uno reacciona energicamente (74) por lo cual es posible copular uno solo, siendo esto el fundamento de la preparación de los bis-diazoico<sup>S/</sup>mixtos.

Pensando que esta propiedad sería también participada por el tetrazofluoreno, ideamos el método que esquematicamente exponemos para llegar al 2-7 aminofluorenol.



Efectivamente, de acuerdo con estas consideraciones teóricas hemos hallado que el tetrazofluoreno copula con una molécula de ácido salicílico quedando un grupo diazoico libre y capaz de copularse a su vez, por ejemplo con el  $\beta$  naftol. Pero al componerlo por el calor en solución diluida y ácida el 2 cloruro de diazonio 7 azofluorenosalicílico no se origina el esperado lorante azofenólico sino una sustancia resinosa, que no se reacciona con el hidrosulfito de sodio.

Fué intentado intentar este procedimiento, seguidos entonces el método siguiente: obtuvimos el ftalilidiaminofluorenol por el método indicado por Kaoller para preparar la ftalilbencilina y luego diazotamos este producto según el procedimiento seguido por Le Fevre y Turner (12). El diazoico bastante estable fué descompuesto por ebullición con ácido sulfúrico diluido. El ftalilaminofluorenol, se cristaliza en nitrobenzene en forma de pequeños cristales grisáceos que funden a 340°. Soluble en solución tibia de hidrato de sodio diluido. Estos productos serán estudiados con detalles en un próximo trabajo de Novelli.



La hidrólisis del ftalilaminofluorenol se hace con suma dificultad por lo cual hemos ensayado como agentes de hidrólisis el ácido clorhídrico diluido y concentrado, a reflujo y en tubo cerrado a la lámpara, como también ensayamos la hidrólisis alcalina y aun el mismo ácido sulfúrico concentrado, con este último se obtiene una hidrólisis parcial pero en las condiciones de la operación el aminofluorenol obtenido se descompone completamente.

Como puede verse todos los métodos ensayados para tener el dihidroxi 2-7 fluorenol y el 2-7 aminofluorenol a partir del ftalidiaminofluorenol han fracasado.

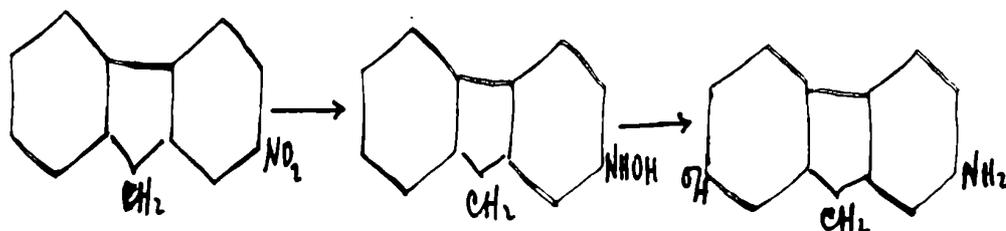
Actualmente estamos estudiando la nitrosación y nitración del fluorenol 2 para ver si nos es posible preparar el nitroso o nitro 7 fluorenol 2, del cual pasaríamos por reducción al amino 7 fluorenol 2.

## CAPITULO X

### FLUORENILHIDROXILAMINA

En vista del fracaso de todos los métodos ensayados intentamos obtener el aminofluorenol no ya partiendo del 2-7 diamino sino de derivados en 2, este método tiene con respecto a los anteriores la desventaja de exigir una vez obtenido el aminofluorenol la demostración de la posición del amino o del oxidrilo fijado en la molécula.

Nuestra primera idea fué obtenerlo por vía electroquímica reduciendo el nitro 2 fluoreno en medio sulfúrico, comprobamos que la Hidroxilamina formada transitoriamente se transpusiese por influencia del ácido en 2-7 aminofluorenol, análogamente a lo que sucede en la serie benzoica.



Al iniciar estas experiencias no habia llegado a nuestros manos el trabajo de Bell, Kanyon y Robinson (35) en el que demuestran que la ~~4-hidrox~~ 4 difenilhidroxilamina no <sup>esta</sup> sufre transposición.

Iniciamos nuestro ensayo según la técnica clásica (76) pero pronto notamos que no es posible operar en medio sulfúrico concentrado pues el 2-nitrofluoreno reacciona con aquel formando un cuerpo en agujas amarillas que presenta los caracteres de ser un derivado sulfonado.

En vista de esto nos decidimos a operar con ácido sulfúrico diluido recordando si bien la transposición

fenilhidroxilamina en p.aminofenol es instantanea con ácido sulfúrico concentrado y frio, tambien se produce a 100° con ácido diluido tanto mas lentamente cuanto mas diluido sea el ácido (77). Es claro, que al operar con ácido diluido que no disuelve el derivado nitrado debe trabajarse con un dispositivo que permita emulsionar finamente el nitrofluoreno en el seno del electrolito.

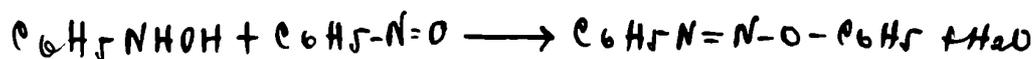
El producto obtenido no fué el aminofluorenol que esperabamos, sinó la 2 fluorenilhidroxilamina- que en las condiciones de la operación no sufre ninguna transposición, hecho que está completamente de acuerdo con los resultados obtenidos por Bell y colaboradores, con la 4 difenilhidroxilamina preparada reduciendo el 4 nitro con amalgama de aluminio.

La fluorenilhidroxilamina habia sido anteriormente preparada por Guaglianelli y Novelli (78) por reducción del nitrofluoreno en solución alcohólica con polvo de zinc y cloruro de amonio, pero el hecho de no responder a los caracteres generales de la hidroxilamina aromáticas, los condujo a suponer que se trataba de un posible azookifluoreno.

El cuerpo obtenido por estos investigadores funde a la misma temperatura que el obtenido por nosotros, la mezcla de ambos tambien. La fluorenilhidroxilamina se diferencia netamente de las otras hidroxilaminas aromáticas, como por ejemplo de la fenilhidroxilamina.

En efecto al contrario de esta última es un cuerpo estable que no posee propiedades reductoras con el licor de Fehling, el reactivo de Tollens, el reactivo arsenotugstico de Guaglianelli, etc. Este hecho no debe extrañar pues las propiedades de las hidroxilaminas aromáticas depende de los otros ~~estres~~ sustituyentes que existen en el nucleo, así por ejemplo la p.tolilhidroxilamina es mas estable que la p-nilhidroxilamina y la difenilhidroxilamina es a su vez mas estable que la tolilhidroxilamina.

Bamberger y Rissing (79) estudian en una interesante memoria la influencia de la posición del grupo metilo en el grupo bencénico, sobre la velocidad de la siguiente reacción:

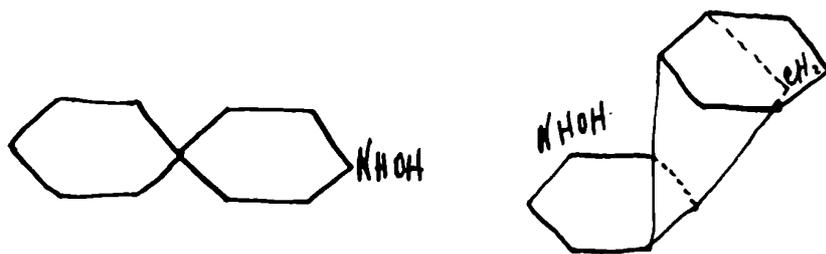


que es característica de las hidroxilaminas aromáticas. Los autores llegan a la conclusión que existe una relación constante, los metilos en orto y para dificultan la reacción, porque estabilizan la hidroxilamina. Cuando se encuentra en meta no hay influencia, con la mesitilhidroxilamina 1,2,4,6 la reacción citada no se produce, nosotros tampoco hemos conseguido hacer reaccionar la fluorenilhidroxilamina con el nitroso benceno.

Relacionando estos hechos se explica perfectamente la estabilidad de la 4 difenilhidroxilamina y 2 fluorenilhidroxilamina y la ausencia de poder reductor, que a nuestro modo de ver no depende de la función hidroxilamina en si sino del amino fenol formado por transposición que como se sabe según la regla de Lumiere tiene energicas propiedades ~~pre~~ reductoras por su tendencia a pasar a estructura quinónica. Así pues, si no hay transposición no existe poder reductor.

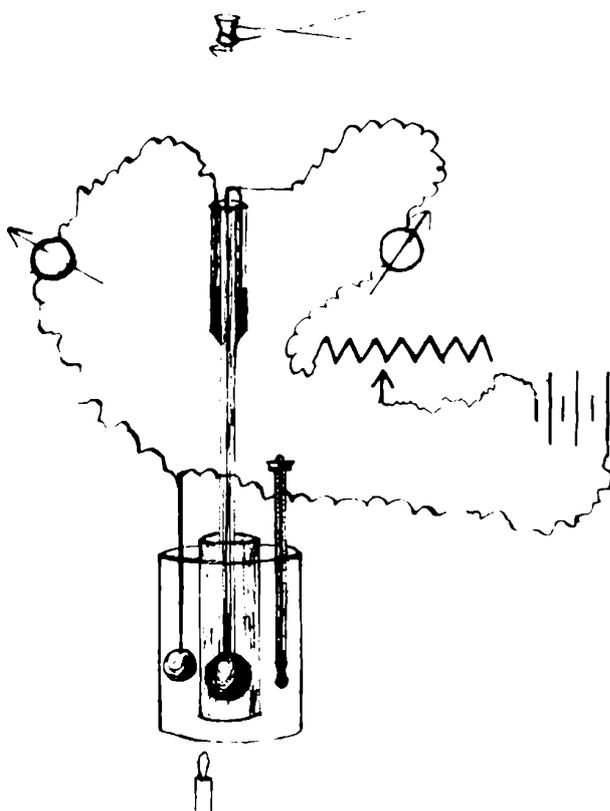
Ensayando con 2 nitrofluoreno y 4 nitrodifenilo la sica reacción de Mulliken para caracterización del nitro grupo basada en la reducción con el ~~urazo~~ de amonio y polvo de zinc, este a hidroxilamina y reconocimiento de esta por su poder reductor frente al nitrato de plata amoniacal, el resultado fué negativo, como era de esperar dado que ambas hidroxilaminas son de poder reductor.

El hecho de no existir transposición en la 4 difenilhidroxilamina y en la 2 fluorenilhidroxilamina podría explicarse admitiendo en ambos cuerpos las fórmulas abiertas en las cuales las posiciones 4 y 4' y 2 y 7, están alejadas y en situación favorable para que se produzca la migración, considerando con Adams (50) que esta disposición estructural es determinada por la naturaleza o influencia del grupo sustituyente.



PARTE EXPERIMENTAL:

El aparato usado para la reducción electroblítica está formado por un vaso de precipitación de 500 cc. y en su interior un vaso paralelo como compartimento cátodico. El ánodo es una lámina de platino (su superficie igual  $0,25 \text{ cm}^2$ ) una lámina también de platino de igual superficie unida a un tubo de vidrio que sirve como elemento cátodico. El polo negativo de una batería de 60 voltios en serie, al contacto del recipiente tipo cátodo, indica en el ánodo cátodo mercurio, cátodo tom. contacto con un hilo de cobre que va por la varilla y que toca el mercurio.



En esta forma al final el ~~electrodo~~ electrodo  
el contacto con el mercurio. El polo positivo de la batería  
de una celda comunicada con un amperímetro y una resistencia variable  
y por último con el ánodo. El potencial entre los electrodos  
se mide con un voltmetro intercalado en el circuito.

El líquido catódico está formado por una suspensión de  
10 gramos de nitrofluoreno bien pulverizado en ácido sulfúrico  
diluido (una parte de ácido en una parte de agua) y el líquido  
anódico es el mismo ácido. La temperatura debe oscilar entre  
97 y 103°.

Usando una corriente de intensidad igual a ~~un~~ 1,5 amp.,  
o sea con una densidad de corriente igual a 6, con una línea  
de potencial entre los electrodos de 3,5 volt y durante 7 horas  
(dos veces la teoría) hemos obtenido los mejores resultados  
fluorenildihidroxilamina.

El líquido catódico se vá oscureciendo paulatina  
y al terminar la producción es de color pardo, se le añade  
agua y filtra el producto bruto así obtenido que se disuelve  
alcohol caliente del cual cristaliza la fluorenildihidroxilamina;  
para purificarla se la recristaliza en benzol dos o tres veces,  
del que se separa en forma de aguja de color amarillo claro,  
funden a 149-150°. Rdt. gr. 7,5 o sea el 80 % del teórico.

Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado  
coloración rojo vinoso, igual que la producida por la dihidroxil-  
hidroxilamina, no tiene propiedades reductoras, ni reacciona  
el nitroso benzeno en solución alcohólica.

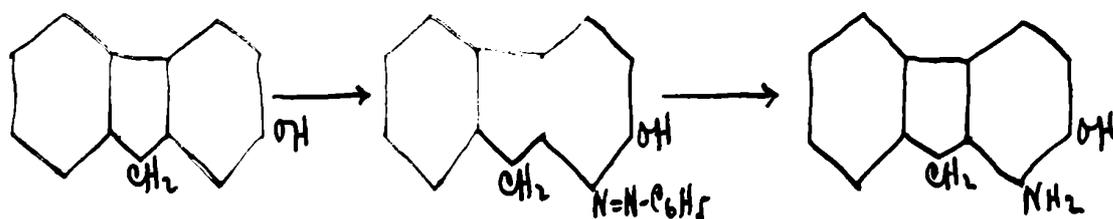
Análisis: Carbono e Hidrógeno. Sustancia gr. 0,1500 da  
con gr. 0,4520 de CO<sub>2</sub> y gr. 0,0741 de H<sub>2</sub>O.  
Calculado para C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON - C % 79,18;  
H % 5,88.  
Hallado C % 78,84 - H % 5,48.  
Nitrógeno por Dumas - Sustancia gr. 0,1277  
dieron 8,2 cc. de N<sub>2</sub> sobre vol. 50 a 28° y  
763,0 mm.  
Calculado para C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON - N % 7,10;  
Hallado N % 7,11.  
Peso molecular por Rats. Sustancia gr. 0,1112  
en gr. 0,1112 de agua - K=400, = 200.  
Peso molecular calculado para C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON 197  
Hallado 207.

## CAPITULO XI

### FENILAZOFLUORENOL - AMINOFLOURENOL y 1-2 FLUORENOL

Con el objeto siempre de obtener el 2-7 aminofluorenol intentamos otro método de preparación, copulando el clorodiazobenceno con el fluorenol 2, pensando que la copulación se haría en 7 y entonces por reducción obtendríamos el amino 2 fluorenol 7.

La experiencia nos ha demostrado que la copulación se hace en orto o sea en 1 ó 3, igual a lo que sucede con el 4 hidroxidifenilo, así hemos obtenido el amino 1 fluorenol 2, I- por reducción del fenilazo compuesto preparado.



En el presente trabajo se demuestra experimentalmente que el aminofluorenol obtenido es un orto compuesto, pero no hemos llegado a determinar con exactitud si se trata del 1,2 ó 1,3 aminofluorenol. El amino grupo se debe fijar en 1 de preferencia a 3 a causa de que la copulación en 1 es mas logica que en la posición 3, creemos que así sea pues ya hemos citado que Diels (34) por nitración de la acetilamina 2 fluoreno, obtiene el nitro 1 acetilamino 2 fluoreno.

Para comprobar esto pensamos en un próximo trabajo discutir el nitro 1 amino 2 fluoreno y obtener así el nitro 1 hidroxidifluoreno 2 fluoreno, del cual por reducción nos debe dar un amino 2 fluoreno que ha de identificarse con el preparado por nosotros.

El aminofluorenol obtenido se diferencia netamente del 4' amino 4' hidroxidifenilo, pues mientras este dá un diazoico capaz de copular con fenoles aquel reacciona con el ácido nitroso, pero no forma diazoico sino un cuerpo que probablemente corresponde a un diazoanhídrido interno. Por otra parte el aminofluoreno tiene propiedades reductoras energicas sobre el Fehling en solución

te y en frío sobre el Tollens y arsenotungstico, mientras que el aminohidroxidifenilo no reduce el Fehling y muy poco los otros reactivos.

Por oxidación con bicromato en solución sulfúrica el aminohidroxidifenilo origina la difenoquinona amarilla, mientras el aminofluorenol origina un cuerpo rojo como veremos más adelante.

La demostración absoluta de que los grupos aminos y oxidrilos se encuentran en el mismo núcleo bencénico en el aminofluorenol así preparado queda demostrada por el hecho de producir por una oxidación enérgica ácido ftálico como hemos podido verificarlo.

#### PARTE EXPERIMENTAL:

Fenilazofluorenol - Se prepara según la técnica corriente una solución de cloruro de fenildiazonio con gr.2,5 de anilina, ~~6,7~~ 6,7 cc. de ácido clorhídrico (D=1,19) 50 cc. de agua y gr.3,7 de nitrito de sodio. Esta solución enfriada a 0° se agrega a otra de 5 gr. de fluorenol en 100 cc. de agua más 2,7 gr. de hidrato de sodio enfriada a 5°, se nota la formación de un precipitado ~~amarillento~~ <sup>anaranjado</sup>, se abandona todo por un día agitando mecánicamente y luego separase el precipitado formado que es la sal de sodio del fenilazofluorenol, que como todas las ortohidroxiazocinas poco soluble en agua, por último se descompone la sal con ácido clorhídrico diluido y tibio. Una vez filtrado el oxiazocino libre de color marrón, se lo purifica por repetidas cristalizaciones en alcohol o ligroína. Tiene muy poca tendencia hacia la cristalización. Rdt.gr.6,5 o sea un 82 % de la teoría.

Cristales pequeños de color marrón claro, funden a 144-145°. Tiñe la lana y la seda en baño ácido en color anaranjado oscuro. Se disuelve en el ácido sulfúrico concentrado con color violeta rojizo.

Análisis: Carbono e Hidrógeno - Sustancia gr.0, 2000  
dieron gr. 0,5830 de  $\text{CO}_2$  y gr. 0,0867 de  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Calculado para  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ ; C % 79,72 ---  
H % 4,89.  
Hallado C % 79,50; H % 4,81.  
Nitrogeno por Dumas - Sustancia gr.0,2000 dieron  
17 cc. de  $\text{N}_2$  sobre KOH 30 % a  $18^\circ$  759,0 mm.  
Calculado para  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_2$  9,77.  
Hallado 9,85.

Amino 1 fluorenol 2 - Se disuelven gr.5 de fenilazofluorenol  
200 cc. de alcohol hirviendo, y a esta solución se agrega otra  
de 10 grs. de hidrosulfito de sodio en 20 cc. de agua, mante-  
niendo la ebullición, después se hierve a reflujo por media  
hora notándose que la solución se decolora, se arrastra el al-  
cohol y la anilina formada con vapor de agua y del líquido re-  
sidual se precipita por enfriamiento el aminofluorenol en peque-  
ñas agujas pardas que se filtran y lavan con agua. ~~La mejor manera de purificar el producto es disol-~~

~~La~~ La mejor manera de purificar el producto es disol-  
verlo en alcohol hirviendo con carbon animal, se filtra hacien-  
do caer el licor alcohólico en agua con un poco de bisulfito  
de sodio y calentada a  $50-60^\circ$ , en esta forma se precipita el  
aminofluorenol como pequeñas agujas ligeramente grisáceas que  
funden a  $246^\circ$  con descomposición. Rdt.gr.3,00 sea el 85 % del  
teórico.

Poco soluble en los disolventes orgánicos, algo  
mas en caliente, soluble en el ácido clorhídrico diluido y en  
hidrato de sodio con coloración roja, fuertemente reductora.

Análisis: Carbono e Hidrógeno - Sustancia gr.0,1500 die-  
ron gr.0,4392 y gr. 0,0700 de  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Calculado para  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$  - C % 79,13 -H% 5,58-  
Hallado C % 79,78-----H % 5,20.  
Nitrogeno por Dumas - Sustancia gr.0,2000 die-  
ron 12,25 cc.de  $\text{N}_2$  sobre KOH 30 % a  $20^\circ$  762 mm  
Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}$  - N % 7,10 -Hallado  
7,20.

Acetilaminafluorenol: Se disuelve un gramo de aminofluorenol en  
5vcc.de ácido acético glacial mas un gramo de anhídrido acético  
y se calienta al reflujo durante una hora. Por enfria lento se  
cristaliza el acetilaminafluorenol en forma de pequeñas agujas  
blancas que se filtran y recristalizan en alcohol, funden a  
 $215^\circ$ .

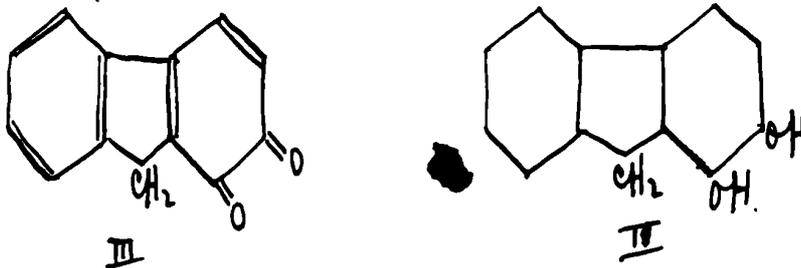
Soluble en hidrato de sodio diluido sin coloración.

Análisis: Nitrógeno por Dumas - Sustancia gr. 0,2020  
Sieron cc. 9,5 de  $N_2$  sobre KOH 50  
22° 760,5 mm.  
Calculado para  $C_{14}H_{13}O_2N$  - N % 5,62.  
Hallado N % 5,48-

#### Oxidación del amino fluorenol:

Se disuelven tres gramos de aminofluorenol en 20 cc. de ácido acético glacial en caliente. A esta solución se añaden 10 grs. de ácido crómico en pequeñas porciones y después se calienta diez horas a reflujo. Diluyendo con agua caliente se obtiene una solución parda amarillenta que por concentración deja un residuo pequeño, se filtra este y se cristaliza en agua. Se obtienen de este modo pequeños gránulos que funden a 210° y que por fusión con resorcina y cloruro sódico dan la reacción de la fluoresceína positiva. El ácido ftálico funde a 213°.

1-2 fluorenoquinona: Obteniendo así el aminofluorenol tratamos de preparar con él la 1-2 fluorenoquinona III siguiendo la técnica empleada para preparar la  $\beta$ naftoquinona partiendo del  $\alpha$  amino  $\beta$  naftol (80).



La 1-2 fluorenoquinona no ha sido obtenido al estado puro, el producto de reducción o sea el dihidroxi 1-2 fluoreno tampoco ha podido ser purificado convenientemente por su fácil alterabilidad y por la pequeña cantidad de sustancia que disponíamos, esperamos completar más adelante estos puntos, ahora presentamos algunos datos experimentales.

## PARTE EXPERIMENTAL:

2 grs. de aminofluorenol se disuelven en 50 cc. de agua caliente, mas 4-5 cc. de ácido clorhídrico, esta solución se vierte agitando en otra de gr. 1,5 de bicromato de potasio en 200 cc. de agua y 5 grs. de ácido sulfúrico, se nota la formación de una intensa coloración roja oscura y a los pocos minutos comienza a precipitar la quinona en forma de un polvo rojo oscuro, que se filtra y lava abundantemente con agua y seca en vacío sulfúrico. La quinona bruta así obtenida deja por calcinación un pequeño residuo de óxido de cromo, no ha podido ser purificada pues es muy poco soluble en frío en los disolventes orgánicos y al calentarse se descompone carbonizándose. Se disuelve en el ácido sulfúrico concentrado con coloración verde que desaparece al rato.

Si se la quiera purificar por ~~añadición~~ disolución en frío, con mucho alcohol o benzol y sucesiva concentración aun en el vacío y a 30-40° tambien se descompone.

Los argumentos mas importantes de la constitución ortoquinónica de este cuerpo es que facilmente se reduce en suspensión en agua con anhídrido sulfuroso decolorándose, el producto obtenido soluble en alcohol responde a un ortodifenol pues es soluble en álcali diluido y tiene enérgicas propiedades reductoras, además por oxidación por bicromato regenera la ortoquinona roja y su condensación con solución alcoholica con ortotoluidiamina forma una diazina.

Mezclando soluciones alcoholicas de esta quinona y el difenol no se obtiene quinhidrona, como tampoco se nota la formación transitoria de esta al reducir la quinona con anhídrido sulfuroso, esto va en pro de la constitución ortoquinónica ya que como es sabido estas quinonas no forman quinhidronas.

## CONCLUSIONES

Del presente trabajo se deducen las siguientes conclusiones:

- 1°: Que la analogía entre los derivados de sustitución nuclear en la serie fluorena y difenilica se cumple con los siguientes cuerpos: diaminoazodifenilo y diaminoazofluoreno, meriquinona derivadas del diaminoazofluoreno y de la bencidina, difenilhidroxilamina y fluorenilhidroxilamina y productos de copulación del hidroxidifenilo y fluorenol con clorodiazobenceno.
- 2°: En cambio en la descomposición del tetrazoico derivado de la bencidina y del originado por el diaminoazofluoreno no se produce en forma análoga pues mientras el primero se descompone normalmente para dar el difenol el segundo origina cuerpos de estructura no conocida. Esto debe atribuirse a una acción activa que ha de ejercitar en tales condiciones el grupo  $\text{CH}_2$ , más que a la influencia espacial.
- 3°: De los ensayos enumerados en el 9° capítulo se deduce que la descomposición de las sales de diazonio derivadas del fluoreno para preparar hidroxil derivado, no se producen en forma normal, hecho que se verifica en el diazonio más simple de esta serie, el 2 cloruro de fluorenil diazonio de Diels, pues este autor encuentra que al lado del fluorenol se obtienen productos pardos, resinosos, en proporciones variables.
- 4°: Que la transposición de la 4-4' diaminodifenoquinona en diaminoazodifenilo hallado por Willstaetter y la de la 6-7 diaminofluorenoquinona en diaminoazofluoreno estudiada por nosotros son argumentos favorables en pro de la fórmula biplánica cerrada de Kaufler para el difenilo y Kuhn y Jander para el fluoreno.

- 5°: Que la fluoranilhidrosilamina igual que la difenilhidrosilamina no sufre por influencia del ácido sulfúrico y la oxidación y la reducción de las hidrosilaminas secundarias no depende de la función hidrosilaminada, sino de su transposición al aminofenol.
- 6°: Que la reacción 7 no se comporta como la purificación benzénica con respecto a un substituyente en 2 de esta clase puesto que la copulicación del benzeno se hizo en vez de fijarse en la posición 7 como era de esperar.
- 7°: Que los productos de oxidación se mejoraron como la silina y el diaminafluorano en relación y la oxidación.
- 8°: Las aplicaciones al caso de la química de los diaminafluorano y otros fluorados, con particularmente análoga a las del difenilo. En particular las verticales y otras reacciones interconectadas con la constitución y oxidación de las reacciones reactivas.
- 9°: He oído mencionado química del fluorano con los siguientes nuevos derivados que se obtienen:
- Diamino 2,2' azo 4,4' fluoreno -  $C_{26}H_{20}ON_4$ .
  - Diamino 2,2' azo 4,4' fluoreno diclorhidrato.  $C_{26}H_{18}N_4Cl_2$
  - Fluorenil hidrosilamina 2 -  $C_{13}H_{11}ON$ .
  - Amino 1,3 fluoreno 2 -  $C_{13}H_{11}ON$ .
  - Acetilamino 1,3 fluoreno 2 -  $C_{14}H_{13}O_2N$ .
  - Fenilazo 1,3, fluoreno 2 -  $C_{19}H_{14}ON_2$
  - Méxicos uonas derivadas del 2,7 diamino fluoreno.

Buenos Aires 26 Abril 1928

Los miembros de la Comisión Examinadora Especial por sus reuniones, han considerado la tesis presentada por el

## B I B L I O G R A F I A

- 1) Ann. 1907, 351, 151.
- 2) Ber. 1907, 40, 3250.
- 3) J. Chem. Soc. 1923, 123, 1866.
- 4) J. Ann. Chem. Soc. 1925, 47, 2610.
- 5) Ann. 1890, 288, 363.
- 6) J. Chem. Soc. 1914, 105, 1437.
- 7) Proc. Chem. Soc. 30, 350. (Chem. Abst. 1915, 3227).
- 8) J. Chem. Soc. 1912, 101, 2298.
- 9) J. Chem. Soc. 1914, 105, 1443.
- 10) J. Chem. Soc. 1922,
- 11) J. Chem. Soc. 1926, 129, 671.
- 12) J. Chem. Soc. 1926, 129, 2476.
- 13) Citado en 12).
- 14) Bull. Soc. Chim. 1926, (4), 39, 470.
- 15) Gaz. 1925, 55, 97.
- 16) Gaz. 1925, 55, 872.
- 17) J. Chem. Soc. 1926, 476.
- 18) Ann. 1903, 327, 1.
- 19) J. Chem. Soc. 1920, 127, 1140.
- 20) J. Ann. Chem. Soc. 1926, 48, 483.
- 21) Ber. 1926, 59 B, 488 (Chem. Abst. 1926, 2313).
- 22) Ber. 1925, 58 B, 1432
- 23) Ber. 1908, 41, 1243.
- 24) Ber. 1896, 29, 231.
- 25) (Chem. Abst. 1911, 3414).
- 26) Ber. 1925, 58 B, 2232.
- 27) Ann. 1925, 44 B, 132.
- 28) Ber. 1926, 59 B, 631.
- 29) J. Chem. Soc. 1914, 105, 2475.
- 30) J. Am. Soc. 1923, 45, 521.
- 31) J. Chem. Soc. 1926, 129, 2705.
- 32) J. Chem. Soc. 1926, 129, 3044.
- 33) J. Chem. Soc. 1926, 129, 2691.
- 34) Ber. 1902, 35, 3285.
- 35) J. Chem. Soc. 1926, 129, 1239.
- 36) Bull. Soc. Chim. 1927, (4), 12, 68.
- 37) Ann. 1909, 368, 271.
- 38) Ber. 1905, 38, 1232.
- 39) Ber. 1905, 38, 226.
- 40) S. Africa, J. Sci. 8, 253, 61 ( Chem. Abst. 1913, 2380).
- 41) Ber. 1920, 16, 1907. (Chem. Abst. 1921, 863).
- 42) Ber. 1900, 37, 3768.
- 43) Ann. 1908, 363, 313.
- 44) Ber. 1920, 28 B. 44.
- 45) Ber. 1904, 37, 4606.
- 46) Ber. 1905, 38, 2348.
- 47) Ber. 1905, 38, 1239.
- 48) Ber. 1906, 39, 2474.
- 49) Extracto de Henrich, Les Theories de la Chemie Organique  
(( 1925, 471.
- 50) Ber. 1904, 38, 2244.
- 51) Ber. 1908, 41, 1462.
- 52) Martinet, Couleur et Constitution Chimique, 1924, 202.
- 53) Ann. 1911, 381, 351.
- 54) Ber. 1908, 41, 3250.
- 55) Martinet, loc. cit. 204.

//////////

//////////

- 56) Ann. 1908, 363, 324.
  - 57) Bull. Soc. Chim. 1914, (4), 15, 186.
  - 58) Ann. 1912, 390, 210.
  - 59) Compt. Rend. 1925, 180, 1665.
  - 60) Ann. 1878, 193, 140.
  - 61) Ber. 1913, 45, 1632.
  - 62) Ann. 1880, 203, 101.
  - 63) Ber. 1902, 35, 3285.
  - 64) Ann. 1890, 203, 101.
  - 65) Ber. 1901, 34, 1759.
  - 66) Ann. 1909, 368, 303.
  - 67) Ann. 1902, 167, 322.
  - 68) Tesis Munch , 1911 - Vanino, Preparative Chemie 1923, 434.
  - 69) Ber. 1922, 40 B. 1051, 3727.
  - 70) Ber. 1908, 41, 3249.
  - 71) Ber. 1889, 22, 335.
  - 72) Comunicación a la Asociación Química Argentina.
  - 73) Ber. 1894, 27, 2627.
  - 74) Fierz, Matieres Colorants, 1921, 153.
  - 75) Ber. 1904, 37, 2882.
  - 76) Weyl, Les Methodes de la Chemie Organique, 2, 417, 283.
  - 77) Bauer y Wieland, Red. y Hidrog. de Comp. organicos. 190.
  - 78) Segundo Congreso de Química, 3, 97.
  - 79) Ann. 1901, 316, 257.
  - 80) Weyl, loc. cit. 4, 1503.
- 
- —  
—