

Tesis de Posgrado

Estudio de los derivados 2-halogenados del Fluorene y de la Fluorenona

Chanussot, Pablo

1928

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Chanussot, Pablo. (1928). Estudio de los derivados 2-halogenados del Fluorene y de la Fluorenona. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0158_Chanussot.pdf

Cita tipo Chicago:

Chanussot, Pablo. "Estudio de los derivados 2-halogenados del Fluorene y de la Fluorenona". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1928. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0158_Chanussot.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

87
110
H.C.

P. Chamorro



ESTUDIO DE LOS DERIVADOS
DE H LOGEN DOS
DEL FLUJO DE LA PRODUCCION

Aceptada por la Comision
a propuesta del Profesor de la
materia Sr Luis C Guglielmelli -
Buenos Aires Diciembre 4/28.

Luis C Guglielmelli

J. J. Gatti

Luigi V. Pappi

111

De acuerdo con el plan de trabajo presentado en su oportunidad y aprobado por la respectiva Comisión, elevo a la consideración de esa Comisión el presente Tesis.-

El trabajo adjunto, que constituye mi Tesis de Doctorado, si bien no me conferirá -de ser aprobado- un título que ya poseo, dado que los Reglamentos vigentes anteriormente suprimieron la obligación de presentarla, me dará, en cambio, una satisfacción: la de poder, con ella, dar cuenta a la Facultad, que me ha honrado con el cargo de Jefe de Trabajos Prácticos, del resultado de una parte de la labor de investigación, realizada en el desempeño del cargo.-

El trabajo que presento ^{comprende} ~~comprende~~ dos partes. Una, teórica, constituye la bibliografía al día de todo lo que se ha investigado sobre el fluoreno, fluorenona y sus derivados halogenados. Su recopilación ha constituido un trabajo engorroso, dado que todos esos datos se encuentran dispersos en numerosas Revistas, pero creo que el haberlo hecho puede reportar utilidad a quienes se interesan sobre ésta cuestión.-

La segunda parte, experimental, se refiere a la obtención de los derivados 2-halogenados del fluoreno, de sus respectivas fluorenonas y de los derivados característicos de las mismas. Comprende, además, el estudio de los 2-iodo-ésteres, 2-iodoso y 2-iodilo derivados del fluoreno y de la fluorenona.-

Simultáneamente conmigo han trabajado en Francia y en Polonia varios investigadores sobre el mismo asunto pero, la mayoría de las veces, mis publicaciones se han anticipado a las de ellos y he tenido la satisfacción de poder comprobar que los resultados a los que he llegado están en un todo de acuerdo con los obtenidos por investigadores tales como Courtot y Kerczinski.-

Finalmente, quiero dejar constancia de mi profundo agradecimiento al Profesor Dr. Luis Degliastalli, quien, en todo momento ha sido para conmigo -como para todos los que con él trabajan- un verdadero maestro que no sólo enseña y guía, sino que también anima y entusiasma. Para su mayor satisfacción hubiera deseado haber podido hacer mucho más que lo poco que hasta ahora he realizado.-

Pablo Samart.

El 20 de Noviembre de 1928.-

PARTE TEORICA

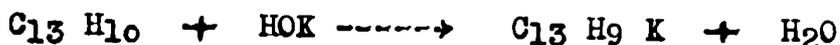
CAPITULO I

Sumario: Breves datos históricos. Preparación. Constitución. Fórmulas posibles. Parentescos con otros núcleos (bifenilo, dibenzofulvene). Estado actual de la estereoquímica del fluorene.-

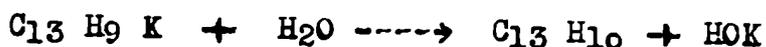
BREVES DATOS HISTÓRICOS Y PREPARACIÓN. Este hidrocarburo fué aislado por primera vez por Berthelot, (Ann. Ch. et Phys., (4), t.12, p.222) de la fracción que destila entre 300° y 340°. Dada la fluorescencia azulada que presentaba el producto obtenido, le atribuyó el nombre de fluorene.-

Barbier, (Ann. Ch. et Phys., (5), t.7 p.472 y C.R., t.77 p.442) con modificaciones al método de separación empleado por Berthelot y mediante la purificación del producto por transformación en picrato, obtuvo fluorene bastante puro. En su trabajo recomienda tomar los aceites de alquitrán de los que se ha separado naftalene y antracene y destilarlos, recogiendo la fracción 290°-340° que se redestila y recoge la porción que pasa entre 300°-320°. Esta la refrigera convenientemente y separa por filtración la porción sólida que somete a nuevas destilaciones y cristalizaciones hasta obtener una fracción 295°-305°, usando como disolvente ácido acético glacial, alcohol o bencene. Finalmente transforma en picrato operando en solución etérea y descompone el picrato con amoníaco. Por repetidas transformaciones en picrato llega a obtener un producto blanco, cristalino de F. = 113° de fórmula C₁₃ H₁₀.-

Hoy día se sigue obteniendo este hidrocarburo del alquitrán de hulla. La fracción 280°-340°, que contiene fluorene, fenantrene, acenaftene, carbazol, óxido de difenilo, etc., o bien los residuos de purificación del antracene según la patente alemana 111359, son fundidos con hidrato de potasio, operando con buena agitación, a 260°-300°.

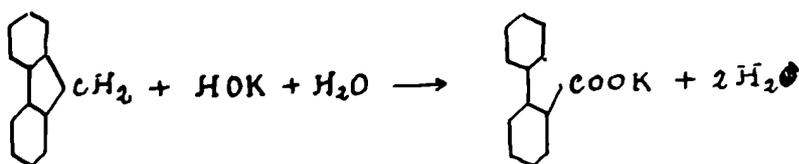


El agua, dada la temperatura a que se opera, se elimina y se obtiene como producto final de la reacción una masa constituida por dos capas: una superior formada, sobre todo, por acenaftene y fenantrene y la inferior de fluorene potásico con algo de carbazol potásico y algunos compuestos ácidos salificados. E friada la masa, se separa mecánicamente ambas capas y se descompone el fluorene potásico con agua

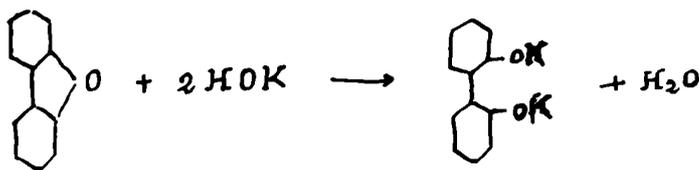


Una destilación a presión reducida y algunas cristalizaciones en alcohol o en ácido acético glacial, dan un producto técnicamente puro.-

En realidad, las transformaciones señaladas, no son tan sencillas como parecía indicarlo lo dicho. En primer lugar, hay siempre producción de ácido 2-fenil-benzoico, originado por la acción del hidrato de potasio sobre el fluorene.



Además, el óxido de difenilo presente, fija hidrato de potasio para dar la sal dipotásica del 2-2'-dihidroxi-difenilo:



Este procedimiento de preparación del fluorene, ha sido objeto de diversas modificaciones, ^{puis} ~~pero~~ con él una parte del fluorene no reacciona, dado que hirviendo a 300° más o menos y debiéndose operar más o menos entre 260°-300° (según Weisberger, B., t.41, p.2913, el fluorene potásico se forma a 280°), el fluorene destila.-

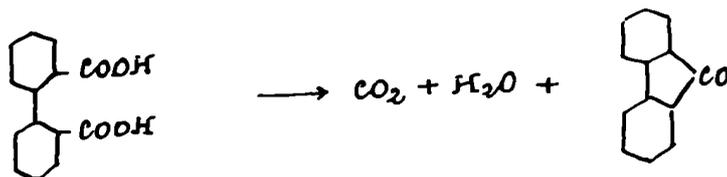
Para evitar eso se ha aconsejado el empleo, en sustitución del hidrato de potasio, de sodamina o sodio y amoníaco. Con ellos la reacción de formación del fluoreno sódico se produce entre 110° y 250°. Si se opera la fusión en presencia de ciertas bases orgánicas tales como anilina, piridina, etc., la temperatura de reacción baja aún más. En todos los casos el producto de la reacción, una vez eliminada la capa superior, es tratada por agua para liberar el fluorene de su combinación metálica.-

Datos sobre la preparación del fluorene, mediante su transformación en derivado sódico o potásico, se encuentran en patente alemana 124150 (C., (1901), II, p.902 Weisberger (Loc.cit. y B., t.34, p.1659), Weger Döring, (B., t.36, p.878), patentes alemanas 130679, 203312 y 209432 (C., (1908), II, p.1550; (1909), I, p.1915). Un estudio sobre la acción del amiduro de sodio sobre el fluorene, ha sido hecho por Picon y Lebeau (C.R., t.175, p.223).-

CONSTITUCION. Como se ha dicho anteriormente, Barbier estableció que el fluorene respondía a la fórmula $C_{13} H_{10}$.

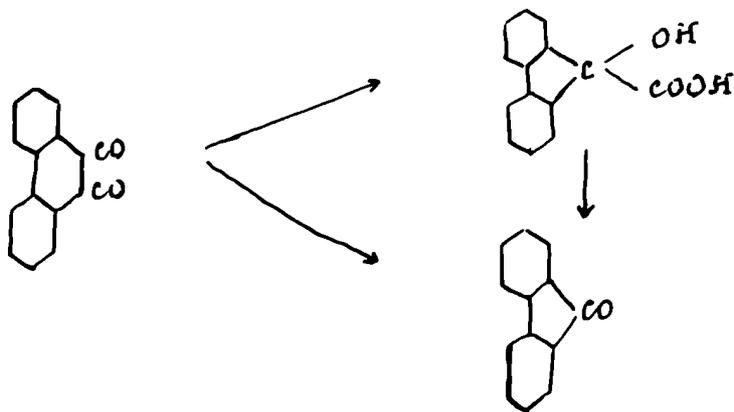
Fittig (B., t.6 p.187) y Fittig y Schmitz (Ann. t.193 p.135) por reducción de la difenilencetona por calentamiento al rojo, con zinc en polvo y Grabe (B.t.7, p.1625), por reducción de la misma con ácido iodhídrico de $Eb=127^{\circ}$ y fósforo rojo en caliente, obtuvieron un producto de fórmula $C_{13} H_{10}$, al que designaron con el nombre de difenilenmetane.

A su vez Berthelot en primer término, por oxidación del fluorene mediante la mezcla crómica (Ann. Ch. et Phys. (4), t.12, p.222), obtuvo un compuesto $C_{13} H_8 O$ que llamó difenilen-carbonilo. Luego Barbier (C.R., t.79, p.1151) por el mismo método y Fittig y Schmitz (A., t.193, p.134) por calentamiento del ácido difénico ácido bifenilo-2-2'-dicarbónico, con óxido de calcio, lentamente, hasta el rojo obtuvieron el mismo producto:

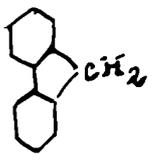


que éstos últimos designaron con el nombre de difenilencetona.

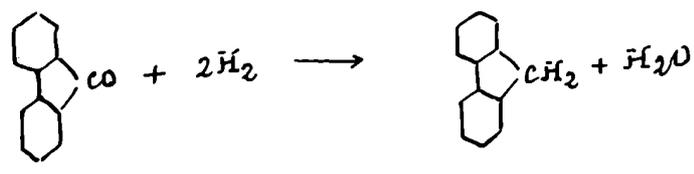
Barbier demostró la identidad de la difenilencetona con el difenilencarbonilo y con el producto por él obtenido y Fittig y Schmitz llegaron a la conclusión de que el difenilen-metane de Fittig no era sino el fluorene y que la difenilencetona era la fluorenona, cuya constitución queda establecida por su obtención a partir del ácido difénico y por su síntesis partiendo de la fenantraquinona, ya sea por destilación de ésta con óxido de calcio, ya por acción de la solución alcalina de permanganato de potasio a 100° , ya sea por ebullición con solución de hidrato de sodio (en este caso se obtiene el ácido 9-hidroxi fluorene-9-carbónico). Friedländer (B., t.10, p.534).



Anschütz y Japp (B., t. 11 p. 211), Anschütz y Schultz, (B., t. 9, p. 1400). Por lo expuesto, corresponde pues al fluorene la fórmula:



y su transformación en fluorenona y la de ésta en fluorene, puede expresarse así:



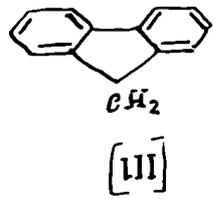
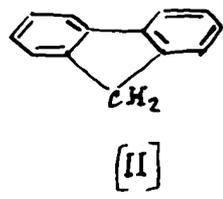
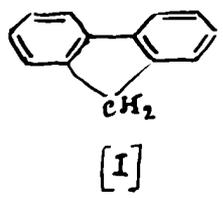
Hodgkinson y Matthews (Ch. Soc., año 1883, p. 163) confirmaron que el fluorene puro da, como único producto de oxidación con bicromato de sodio y ácido acético glacial, en caliente, fluorenona.-

Establecida esta estructura del fluorene, queda por determinar como se distribuyen en ella los dobles enlaces.-

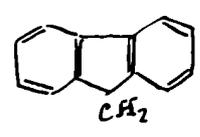
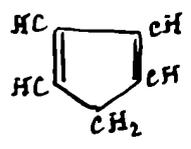
Si consideramos al fluorene como un derivado 2-2' metilénico del bifenilo:



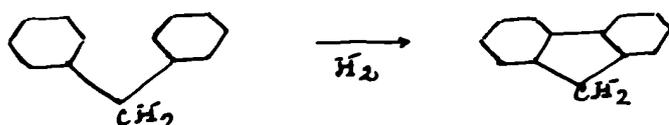
(y de ahí su nombre de bifenilen-metano), los dobles enlaces pueden distribuirse así:



De éstas fórmulas, la usualmente empleada es la I, pero entonces la fórmula I hace del fluorene un derivado condensado del ciclopentadieno, es decir un dibenzociclopentadieno:



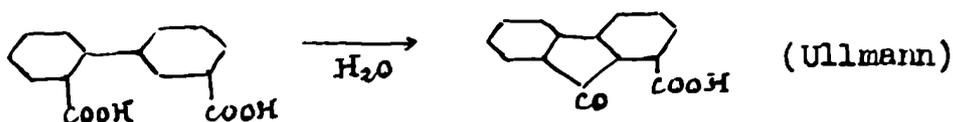
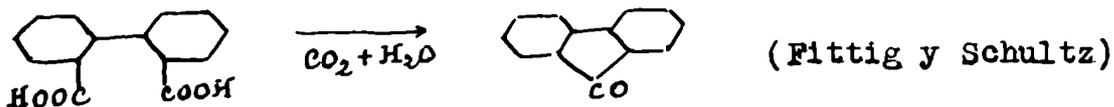
Sin embargo, la síntesis de Graebe, a partir del difenilmetano:



la de Adams, por acción del cloruro de metileno sobre el bifénilo



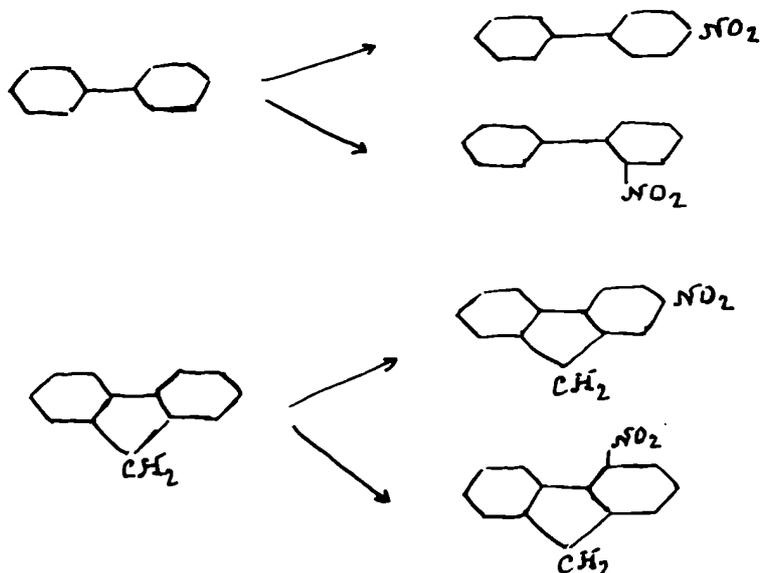
las síntesis a partir de los ácidos difénicos



y otras diversas síntesis, inducen a considerar al fluorene como formado por la unión de dos núcleos bencénicos, mediante un metilene. Ahora si cada uno de los núcleos bencénicos conserva o no su individualidad en el fluorene, es asunto que aún no ha sido dilucidado.-

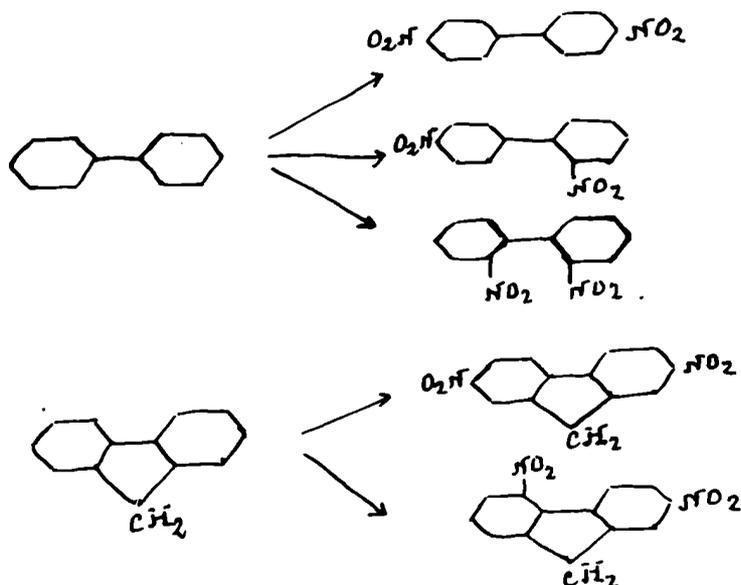
Los estudios espectroquímicos del fluorene, que permititían aclarar su constitución, son escasos. K.von Auwers y Krollpfeiffer (A., t.430, p.230), opinan en base a investigaciones realizadas que el fluorene debe ser considerado como un sistema particularmente ^{pre}ferente ^{mente} a un sistema formado por dos núcleos bencénicos unidos por un metilene. Pero éstas conclusiones son relativas, dado que la pureza del producto, para estudios de esta clase, debe ser absoluta y, hasta hoy, no ha sido posible estudiar un fluorene que llene esas condiciones: siempre contiene algo de antracene que ni aún mediante su insolubilización, por acción del ultravioleta, ha sido posible eliminar.-

Sin embargo, el comportamiento del fluorene en algunas reacciones, permite suponer que los núcleos bencénicos actúan más bien como bifenílicos. Así, por ejemplo, la nitración del fluorene con ácido nítrico en medio acético a 60°-70°, conduce a los derivados -2- en su mayor parte y -4- nitrados, derivados correspondientes a los obtenidos en la nitración del bifénilo aunque, en este caso, operando con ácido de $d=1,52$:

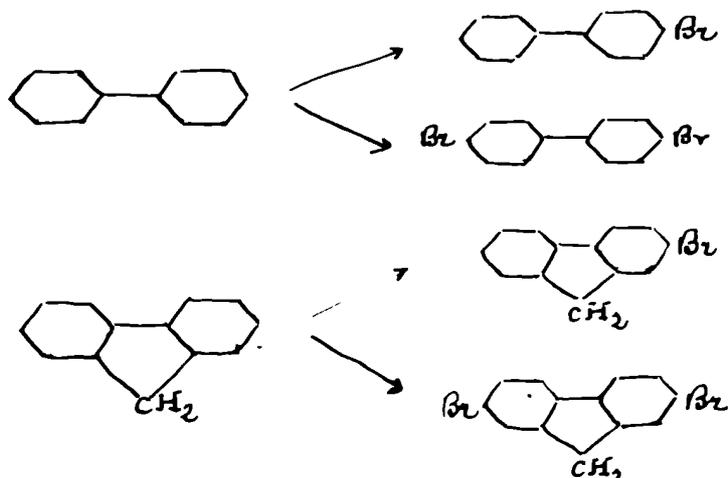


El grupo fenilene del fluorene, orienta como el fenilo del bifenilo.-

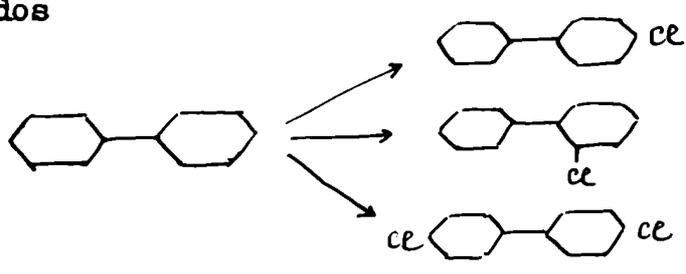
La analogía se mantiene en la dinitración. El fluorene da sobre todo 2-7 dinitro y algo de 2-5 y el bifenilo da 4-4' dinitro y algo de 2-4' y 2-2' (Bell y Kenyon J.Ch.Soc., t.129, p.2705).-



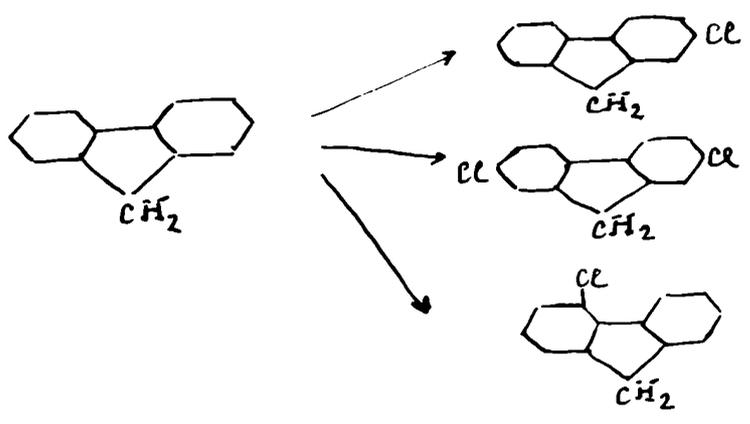
En la bromuración directa de ambos hidrocarburos, se observa iguales analogías. Así el bifenilo da el 4-bromo y el 4-4'-dibromoderivados y el fluorene el 2-bromo y el 2-7-dibromo derivados:



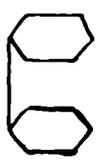
En la cloruración directa se obtiene, con el bifenilo, 2-cloro, 4-cloro y 4-4'dicloro derivados



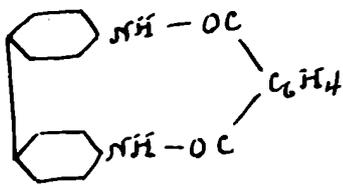
y en la del fluorene, 2-cloro, 2-7 dicloro y, muy probablemente, 4-cloro (o 5-cloro) derivados:



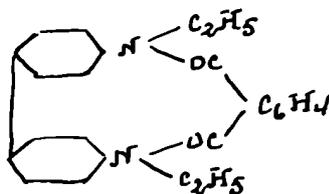
ESTRUCTURA ESTÉRICA. Es sabido que Kaufler (A.1907, t.351,p.151, B.,1907,t.40 p.3250) emitió la hipótesis de que los anillos del bifenilo no son coplanares, admitiendo un plegamiento de los mismos forzados por la atracción recíproca de los sistemas cíclicos de valencias parciales. Sin sentar con ello que ambos ciclos lleguen a encontrarse en dos planos paralelos, podemos dar el siguiente esquema del bifenilo, según Kaufler:



Con ésta estructura explica la ciclación de la molécula de bencidina mediante el ácido ftálico (Koller, B.,1904, t.37, p.2882; Schiff y Vanni, A.,1890,t.258, p.363).

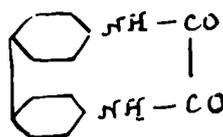
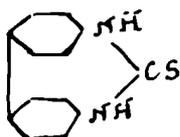
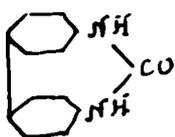


fthalil-benzidina



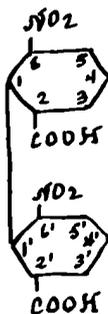
di-etil-fthalil-benzidina

ya sea por pasaje a carbonilbenzidina (Michler y Zimmermann, B.(1881), t.14, p. 2178) y tiocarbonilbenzidina (Borodin, Jahresb. (1860), p.356; Strakosch, B., (1872), t.5, p.240), ya sea por la obtención de la oxalilbenzidina (Borodin, Z. Ch. Pharm. (1860), 641).-

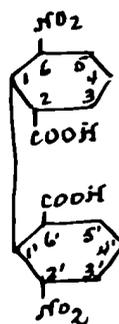


puesto que los NH₂ en 4 y 4' se encuentran en posición favorable, como en las o.diaminas.-

Se explicaría también mediante esa estructura, la obtención de ácidos 6-6' dinitro-bifenil-2-2'-carbónico y 6-2'-dinitro-bifenil 2-6' carbónico (Kenner y Stubbings, Ch.Soc. (1921), t.119, p.593; Kenner y Cristie, Ch.Soc (1922), t.121, p.614 y (1923), t.123, p.779), uno de los cuales, el segundo, ha sido desdoblado en sus antípodos ópticos:

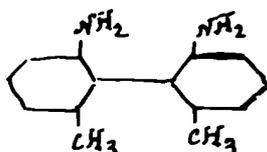


Forma cis, posee plano de simetría.

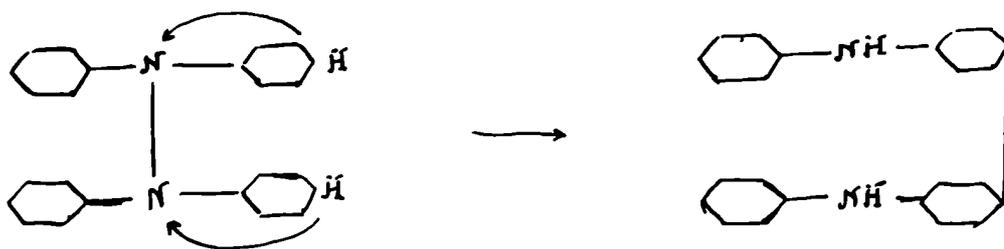


Forma trans, sin plano de simetría.

Explicaría así mismo el caso del 2-2'-dimetil-6-6'-diaminobifenilo que Meisenheimer y Horing, (B., t.60, p.1425), han separado en sus enantiomorfos.



Wieland explica también, mediante la hipótesis de Kauffler, la transposición bencídica, por migración de dos hidrógenos en para posición:



Tetrafenilhidrazina

Difenil-bencídina sim.

Esta teoría ha sido extendida, por su autor, al bifenilmetano:



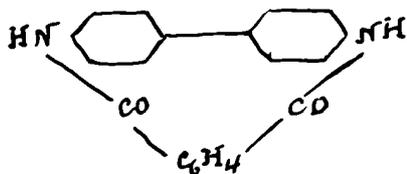
y al naftalene:



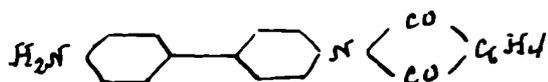
explicando con ella la fuerte influencia recíproca de los sustituyentes en 2-7. Así la condensación de la 2-7 naftil-diamina con el ácido ftálico, sería de fácil explicación.-

El mismo Kauffler cree posible extender esta hipótesis al antraceno.-

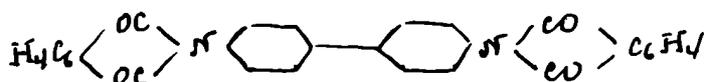
Pero la teoría de Kauffler, basada, sobre todo, en la obtención de productos de condensación de la bencídina con estructura cíclica, ha sido fuertemente atacada. Sus detractores y en particular Turner y Le Fèvre, (Ch.Soc. y Sircar y Sen Gupta (J.Indian Ch. Soc., (1928), t.5, p.397), han demostrado ~~nt~~ que no hay tal ciclación, poniendo en evidencia que, por ejemplo, el producto formado por acción del anhídrido ftálico sobre la bencídina no tiene la constitución:



Admitida por Kauffler, sino la siguiente:



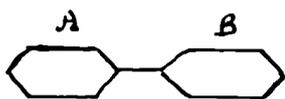
que comprueban por diazoción del NH₂ libre y por condensación con diversas aldehídes, así como por la obtención del conjunto compuesto:



Sin embargo otros investigadores, siguen sosteniendo la estructura de Kaufler. Así, G. Spacu (Bull. Soc. Sc. de Cluj, t. 2, p. 187; t. 3, p. 285) la acepta como probada en base a sus trabajos sobre derivados metálicos de la bencidina; Kuhn y Abrecht, (A., t. 455, p. 272, (1927)) admiten que los derivados del bifenilo no pueden explicarse mediante una sola fórmula espacial sino solo aceptando una coplanar y otra tipo Kaufler; Williams y Weissberger (Ann. Ch. Soc., (1928), t. 50, p. 2332) por medidas de momentos eléctricos deducen que en el caso de amino derivados 4-4' del bifenilo, los dos anillos no son coplanares.-

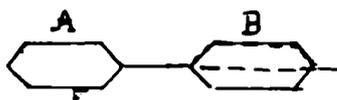
Wieland y Krause (A., (1925), t. 443, p. 129), discutiendo la estructura espacial del bifenilo, consideran posibles dos hipótesis para la interpretación de los casos de isomería en el mismo:

1°) Los dos anillos tienen un eje común alrededor del cual no pueden girar, pudiéndose hallar los anillos en un mismo plano o un plano que forma ángulos variables entre ellos.



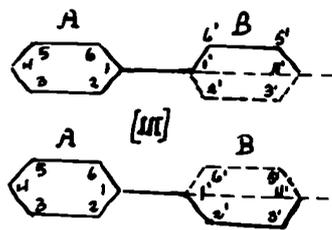
[I]

Ambos núcleos en el plano del papel.-



[II]

Núcleo A en el plano del papel. Núcleo B en un plano perpendicular al del papel.

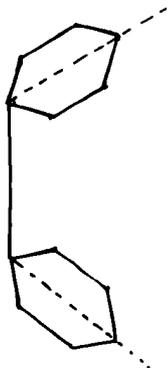


[III']

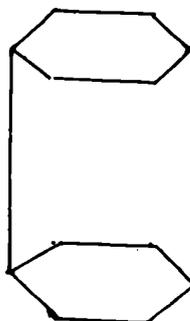
Núcleo A en el plano del papel. Núcleo B formando un ángulo 90° con el plano del papel. En III las posiciones 2'-3' están detrás del plano del papel. En III' están hacia adelante.-

De acuerdo con los esquemas, un isómero podría tener, por ejemplo, la estructura I y el otro la II ó la III. En éste último caso, debería ser desdoblable en dos antípodas ópticas III y III'.-

2°) Los dos anillos se encuentran desviados, simétricamente del eje común, formando con él ángulos iguales, siendo posibles todas las posiciones desde I hasta II



[I]



[II]

cayendo así, en la hipótesis de Kaufler.-

De las dos hipótesis la primera explica perfectamente las isomerías del tipo de los ácidos nitrodifénicos, en los cuales, grupos sustituyentes en orto posición impiden la libre rotación de los anillos del núcleo bifenílico. En cuanto a la causa de este impedimento, permanece oscura.-

Wills (Ch.Ind.,(1926), t.45, p.883 y 905) lo atribuye a un impedimento espacial, así como Meisenheimer y Höring (B.(1927), t.60, p.1425). En cambio Turner y Le Fèvre (Ch.Ind.1926, t.45, p.831) consideran el problema desde el punto de vista de las afinidades residuales de cada anillo y la influencia de la naturaleza eléctrica de los grupos sustituyentes en orto.

Así ciertos grupos X y X' en orto posición, impedirían la libre rotación:



quedando la molécula alabeada. Si a ellos se agregan otros que hacen asimétricos los anillos:*



se tendrían compuestos capaces de resolución. Ahora si la imposibilidad de libre rotación es debida a impedimento espacial de los sustituyentes iguales en orto, la molécula es resoluble en antípodas cosa que no sucedería si el impedimento fuese de naturaleza eléctrica pues los anillos podrían asumir una posición coplanar. Sobre este asunto estan haciendo actualmente estudios Hyde y Adams (Ann.Ch.,1928, t.50, p.2499).-

La segunda explicación ~~no satisfaría~~ satisfaría no sólo éstos isómeros, sino también el comportamiento o-diamínico de las bencidinas, pues si bien los investigadores más arriba citados lo rebaten, los reactivos enérgicos que ~~ponen~~ ^{ponen} en obra, pueden hacer pensar que, de existir los núcleos del tipo monoftalilbencidina, su resistencia a ellos no sea lo suficiente para conservar esa estructura.

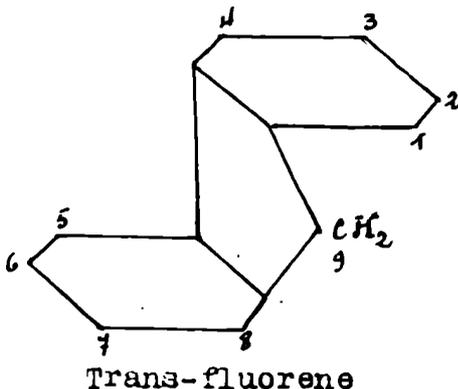
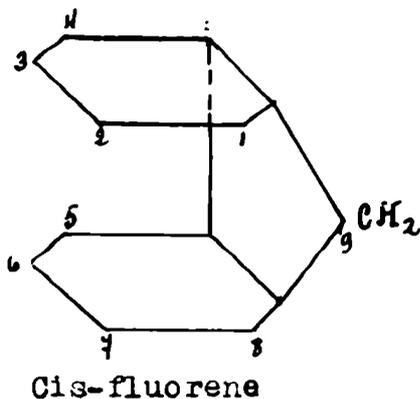
Lowry partiendo de la hipótesis de un átomo de hidrógeno, puede ser atraído simultaneamente por dos oxígenos, hipótesis utilizada anteriormente por Pfeiffer (A.(1913), t.398, p.152),- al caso de las o-hidroxi-antraquinonas y por Hantzsch (B.(1917), t.50 p.1422) al caso de los ácidos carboxílicos al atribuirles la fórmula simétrica $R - C \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \} H$, ha estudiado lo que él llama coordinación del

hidrógeno. (Lowry y Burgess, Ch.Soc.(1923), t.123, p.2111). Admitiendo la atracción de un núcleo de hidrógeno ya unido a un carbono, por un doblete de electrones sobre un átomo de nitrógeno, de oxígeno o de halógeno, se explicaría en muchos casos la afinidad residual que se observe en los compuestos orgánicos y con ello la ausencia de rotación libre,-ya que las posiciones quedarían fijadas por esos enlaces,-en los ácidos nitrodifénicos y por lo tanto la posibilidad de isomería (para más detalles ver Lowry, Bull.Soc.Ch.(4),(1924),t.25,p.823).

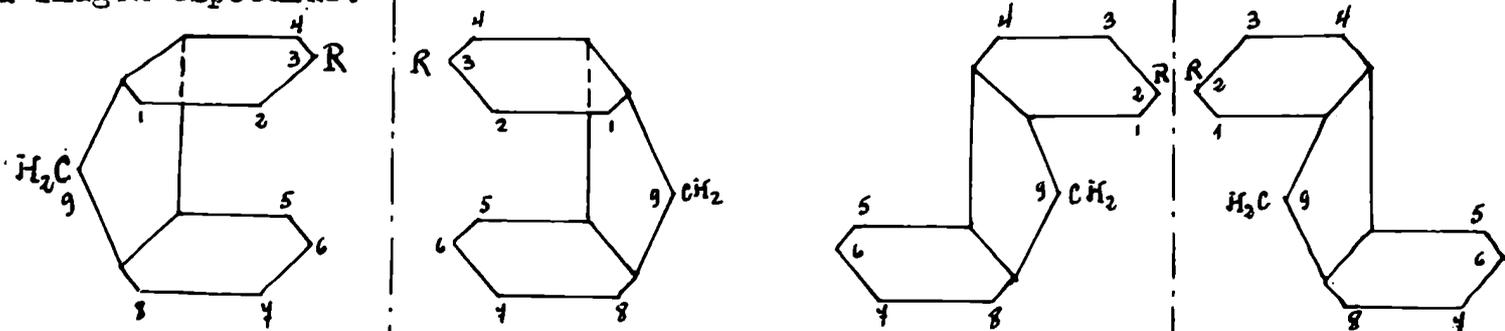
Un análisis de las isomerías del difenilo ha sido hecho, recientemente, por Mascarelli, Atti Ac.Lincei, (6),t.6,p.60 (1927). y por Kuhn y Albrecht (A.,(1927) t.455,p.272).

Pasando al fluorene, Kuhn y Jacob, (B.,(1925),t.58, p.1432) han estudiado el caso desde el punto de vista de Kaufler.-

Desde luego, dos estructuras serían posibles:

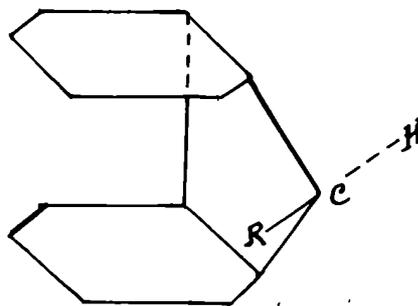
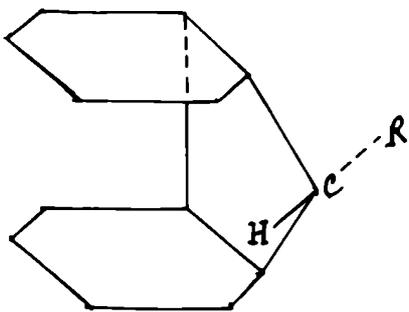


De acuerdo con éstas estructuras, los derivados monosustituídos deben ser desdoblables en ~~estíon~~ antípodas ópticas, ya que ninguno de ellos es superponible a su imagen especular:

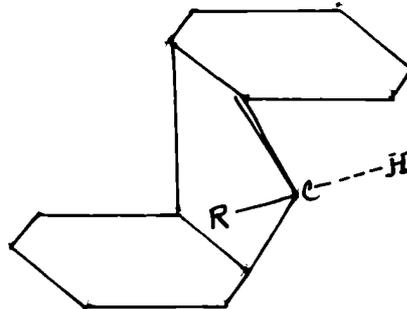
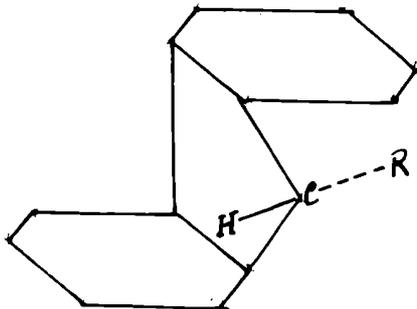


En cambio, derivados bisustituídos con restos iguales en 1-8, 2-7, 3-6 y 4-5 son superponibles con sus imágenes y lo mismo sucede con los tetra, exa y octo derivados con sustituyentes iguales. Si éstos no son iguales, no hay posibilidad de coincidencia.-

Un caso especial es el del monoderivado en posición 9. En el cis-fluorene, se obtienen, según la orientación del sustituyente, dos derivados superponibles.



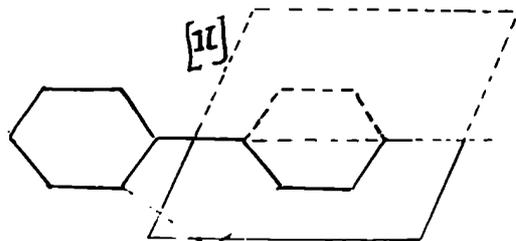
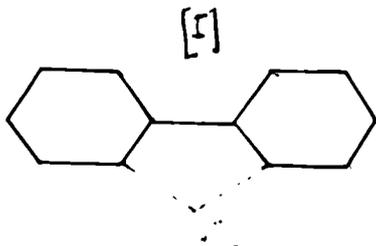
En cambio, en el trans-fluorene, se obtiene un sólo derivado:



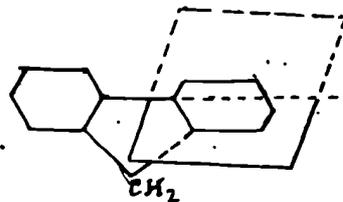
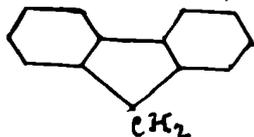
pero este derivado, no siendo superponible a su imagen especular, deberá ser desdoblable.-

Así pues, en total, son cinco los derivados en posición 9, teóricamente posibles; dos cis indesdoblables, dos trans activos y uno racémico.

Wieland y Krause (loc.cit.) partiendo, de las consideraciones hechas ^{sobre} la ~~este-~~ estructura del bifenilo y que se han indicado anteriormente, toman como punto de partida los esquemas del bifenilo I, II, III y III' y tratan de hacerlos extensivos al caso del fluorene. Claro que con ellos a cualquier esquema del fluorene que se derive, correspondería un aumento de tensiones con relación a la constitución plana. Partiendo de los esquemas I y II:



Cabría admitir que un determinado derivado del fluorene tuviese la constitución plana y su isómero la alabeada,



siendo ésta, teóricamente desdoblable en antípodas ópticos.-

El mismo fluorene podría presentar dos isómeros (caso del cis y trans, según el esquema de Kaufler), según que las posiciones 3-4, por ejemplo, esten hacia el observador o detrás del plano del papel.

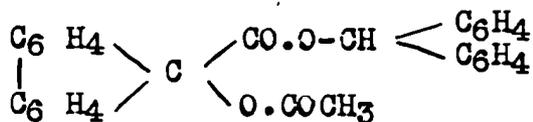


Todas estas consideraciones, son exclusivamente geométricas y no sería lógico pensar que en el terreno experimental, todas esas posibilidades de isomería se realizasen, dado que siempre es necesario tener en cuenta la naturaleza de los sustituyentes que, según ^{sea} ella, pueden o no modificar el juego de los enlaces dobles así como también la estructura espacial de la molécula. Es así posible que algunos lleguen a estabilizar los núcleos condensados en posiciones distintas a la normal, -normal en el sentido de nuestros actuales esquemas basados en los actuales conocimientos-, que conducen a la asimetría. Así por ejemplo, los casos de derivados estereoisómeros del bifenilo que hasta hoy se conocen, parecen requerir para su existencia la presencia de ciertos grupos γ en posición 2-2' -6-6'.

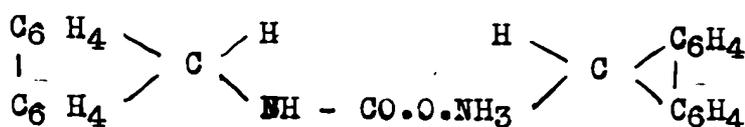
En el terreno experimental, todos los casos de isomería en el fluorene que se han indicado hasta 1927, han sido comprobados erróneos. Así ha sucedido con la isomería del 9-acetoxifluorene de Schmidt y Mezger (Ber. (1906) t. 39 p. 3895) que creyeron haber aislado una forma alfa y otra beta, representables así:



y de las cuales la beta, según estudios ulteriores de Kliegel, Wuensch y Weigle, no es sino el éter fluorénico del ácido orto acetyl difenilenglicólico.

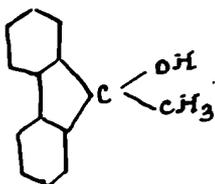


En cuanto a los 9-amino-fluorenes alfa y beta de Schmidt y Suetzel (Ber. (1908) t. 41, p. 1243) de nuevo estudiados por Kuhn y Jacob, (loc.cit.), resultaron ser dos cuerpos distintos: uno, de fusión 61°5 era realmente 9-aminofluorene y el otro, de F. 161°, era la sal amino fluorénica del ácido carbámico correspondiente al 9-aminofluorene.

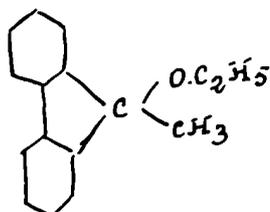


En cuanto al gama-9-aminofluorene, que Kuhn y Jacob (loc.cit.) obtuvieron al hidrolizar el compuesto anteriormente formulado, resultó ser, de acuerdo con recientes trabajos de Kliegel, Wuenach y Weigele, el mismo 9-amino-fluorene de F.=61°5.-

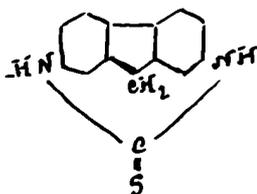
Finalmente la isomería del 9-metilfluorene, estudiada por Wieland y Krause (A., t.443, p.129, (1925)).-



ha sido demostrada inexistente por Cerezo⁽¹⁾ (Anal.Soc.Quim.Fis.Esp.) comprobando que el pretendido isómero no era sino el éter ~~ma~~ etílico del metilfluorenol.-



Pero una serie de nuevos hechos debidos a Schlenk, Bergmann y sus numerosos colaboradores (A.(1928), t.463) ponen en evidencia y en una forma indudable, que las ideas de Kaufler al admitir una estructura alabeada para diversos derivados de núcleos condensados y que Kuhn y Jacobs introdujeron en el campo de los compuestos fluorénicos y Guglielmelli y sus colaboradores pusieron de manifiesto con la obtención de una nueva tiourea cíclica del 2-7 diaminofluorene



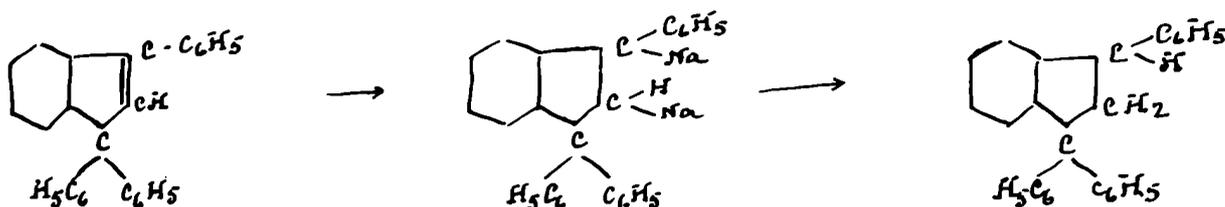
se muestran indispensables para explicar la posibilidad de una serie de compuestos obtenidos por Schlenk y Bergmann.-

Claro que con ello no se quiere afirmar que deba existir un fluorene cis y otro trans, por ejemplo, sino que, bajo la influencia de ciertos sustituyentes, el núcleo fluorénico (y lo mismo el antracénico, el indénico, el naftalénico), sufre un cambio espacial en la distribución de sus núcleos constituyentes, cambio que se traduce por una asimetría que los esquemas de Kaufler explican satisfactoriamente.-

(1) Estos datos son sacados de la citada memoria de Cerezo.

Los hechos experimentales establecidos por los investigadores citados son de tal naturaleza que les permite afirmar en forma absoluta la existencia de estructuras alabeadas en el indene, antracene, y fluorene (dass die Frage ob auch in diesen Ringsystemen Ringneigung vorhanden ist, bestimmt zu bejahen; loc.cit. p.128).-

Las investigaciones de Schlenk en el campo de los derivados alcalinos y en particular sódicos y líticos de diversos hidrocarburos cíclicos y alicíclicos lo han conducido a la obtención de diversos derivados indénicos, antracénicos y fluorénicos isómeros. Así en el grupo del indene, ha preparado partiendo del 1-1-3 trifenilindene, por adición de sodio y consecutiva hidrólisis un 1-1-3 trifenilhidro indene,



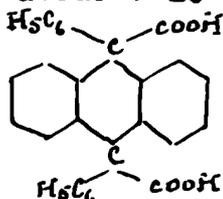
distinto al que se obtiene por hidrogenación mediante fósforo rojo y ácido iodhídrico o por hidrogenación catalítica; uno funde a 112° y el otro a 133°.

Una sola explicación cabe para este hecho y es ^{la} que se admite que el plano del ciclo pentagonal, ^{forma,} en el espacio, un ángulo menor de 180° con el plano del núcleo exagonal. En esas condiciones uno de los derivados sería el I y el otro el II.

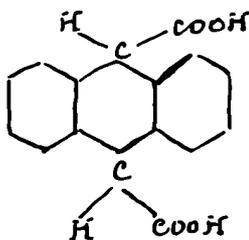


En el grupo del antracene ha preparado:

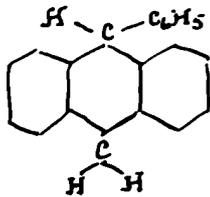
1°) Tres estereoisómeros del ácido 9-10 dihidro-9-10-difenil-antracene-9-10-dicarbónico.



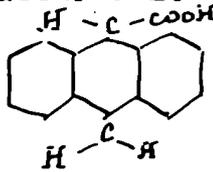
2°) Tres estereoisómeros del ácido 9-10-dihidroantracene-9-10-dicarbónico



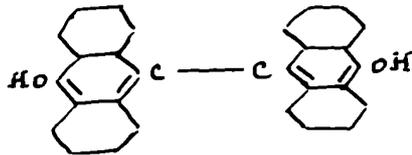
3°) Dos estereoisómeros del 9-fenil-9-10-dihidro-antracene.-



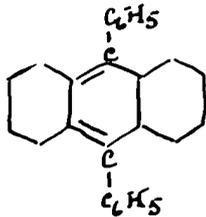
4°) Dos estereoisómeros del ácido 9-10-dihidroantracene-9-carbónico.-



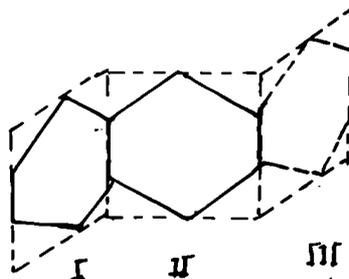
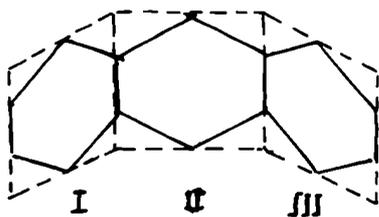
5°) Dos estereoisómeros del 9-9'-biantrilo.-



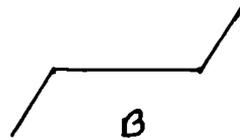
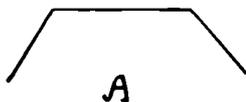
6°) Dos estereoisómeros del 9-10-difenilantracene.-



Estas isomerías sólo encuentran una explicación aceptando una estructura alabeada para el núcleo antracénico.



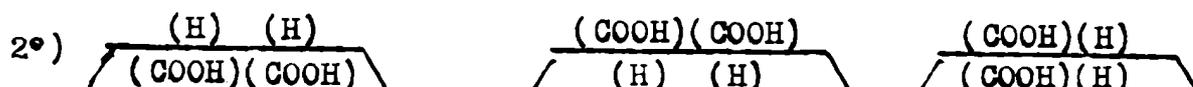
En proyección

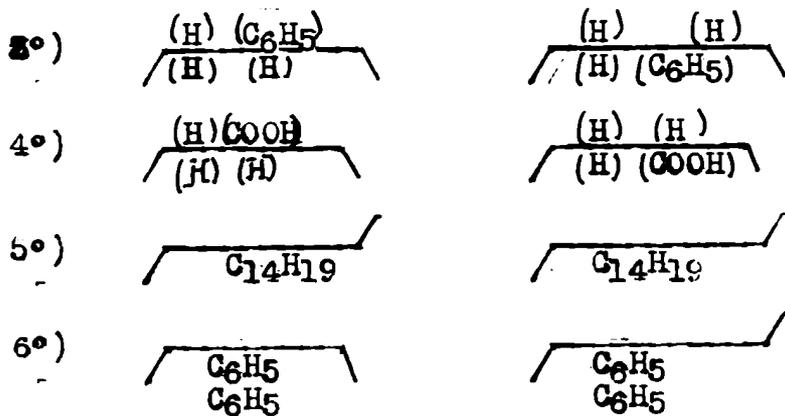


En A los núcleos I y III están, doblados hacia adelante del plano del papel, en el que se encuentra el núcleo III.-

En B, el núcleo I está doblado hacia adelante del plano del papel, en el que se encuentra el núcleo II, mientras que el III lo está hacia atrás.-

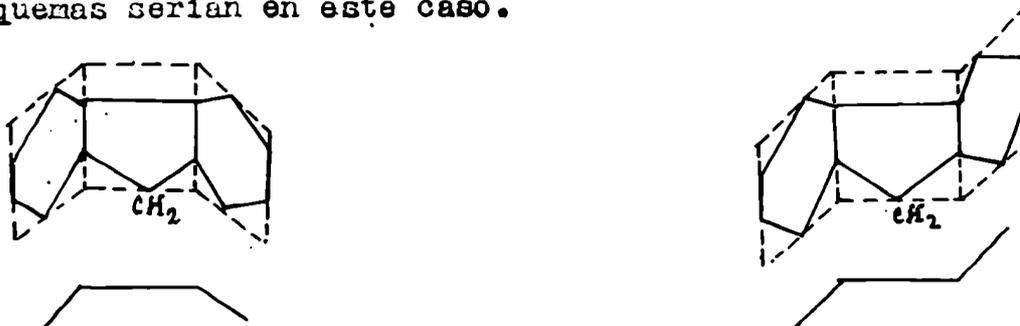
En B, el núcleo I está doblado hacia adelante del plano del papel, en el que se encuentra el núcleo II, mientras que el III lo está hacia atrás.-
En estas condiciones, los isómeros tendrían las siguientes estructuras:





En el caso de derivados fluorénicos es, también necesario, como ya se ha dicho, aceptar en forma absoluta la estructura alabeada para dar cuenta de los isómeros hallados por Schlenk, Bergmann y sus colaboradores.-

Los esquemas serían en este caso:



con una explicación análoga a la dada por el antraceno.-

Los autores han obtenido, por acción del anhídrido carbónico sobre el fluorene sódico o lítico, un ácido fluorene-9-carbónico distinto al obtenido por Weisgerber.-

El ácido de Weisgerber, al que llaman ácido alfa, cristaliza en tablas que funden a 222° y es más soluble en benceno que el obtenido por ellos, -ácido beta-, en agujas largas fusibles a 232° con escaso desprendimiento gaseoso al contrario de lo que sucede en la forma alfa.-

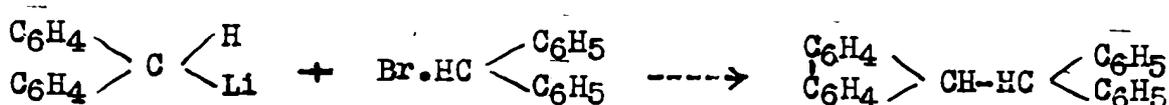
De la misma manera que el ácido alfa, (Wislicenus y Ruthing, B., t.46, p.2770) el beta, calentado largo tiempo en baño de agua, elimina el grupo carboxilo dando fluorene, lo que comprueba que ese grupo está en posición -9-.-

La estructura de ambos ácidos sería:

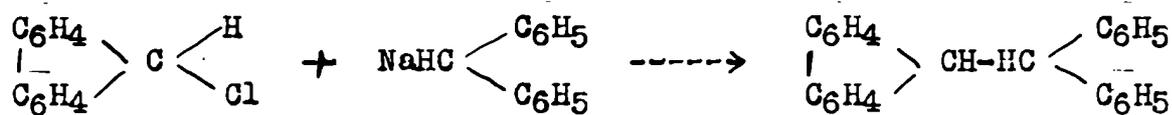


La esterificación del ácido beta lo isomeriza en ácido alfa.-

Por acción del bromodifenil metano sobre el fluorene lítico, han obtenido el 9-benzhidrilfluorene.



que difiere del obtenido por acción del 9-clorofluorene con el difenilmetano sódico:

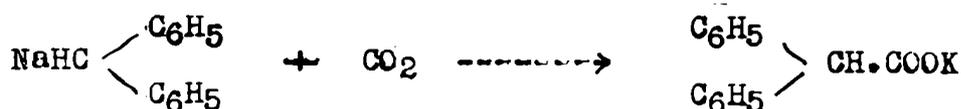


El primero ha sido preparado por Kauffmann (B., t.29, p.75; ver también Klinger y Lonnes, B., t.29, p.739) por reducción del difenildibenzofulvene por amalgama de sodio en alcohol amílico. Funde a 217°.-

El segundo funde a 187° y su constitución queda demostrada por el hecho de que con potasio, da fluorene-potásico, el cual, bajo la acción del anhídrido carbónico, origina ácido fluorene-9-carbónico:



y el difenilmetano sódico da, así mismo

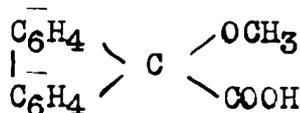


Además del distinto punto de fusión, la coloración de la luminiscencia bajo la influencia de rayos catódicos, es, en ambos derivados, distinta.-

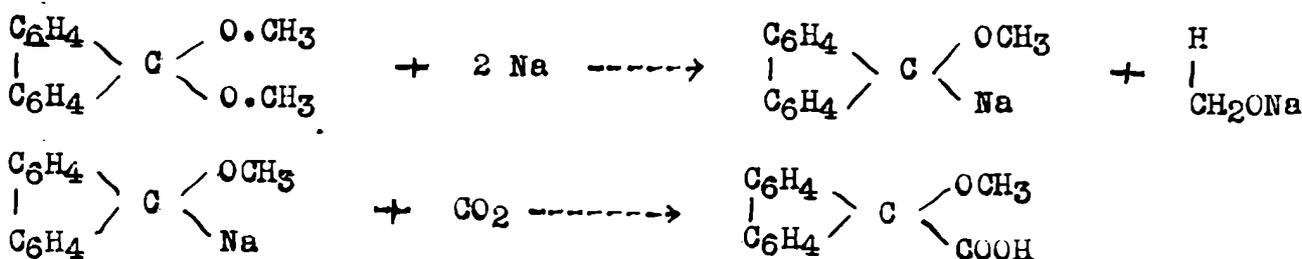
La estructura de ambos sería:



Klinger (A., t.390, p.372) preparó un ácido 9-metoxifluorene-9-carbónico, que funde a 182° con desprendimiento gaseoso.



Schlenk y sus colaboradores, haciendo actuar sodio y luego anhídrido carbónico sobre el dimetilacetal de la fluorenona, obtiene un ácido 9-metoxi-9-carbónico que difiere del de Klinger, pues funde a 172°; sin mayor desprendimiento gaseoso.-

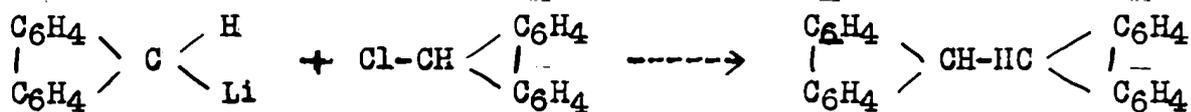


El ácido de Schlenk, esterificado con diazometano, da un éster de igual punto de fusión que el obtenido con el ácido de Klinger y posiblemente es idéntico. Por saponificación origina el ácido de Klinger.-

Las dos formas serían:.

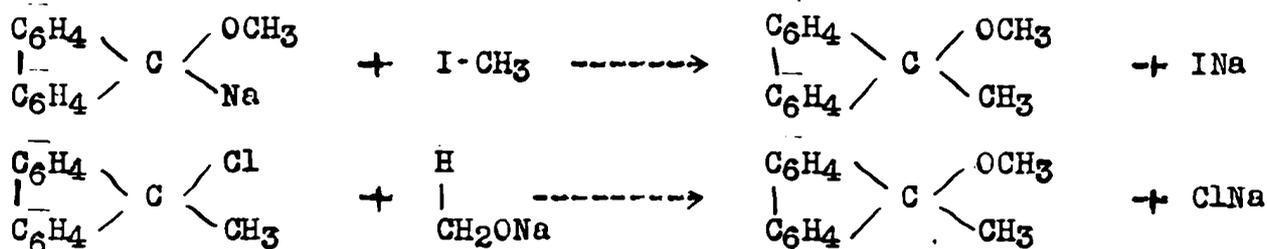


Los ensayos realizados para obtener isómeros del di-bifenileno-etano por acción del fluoreno lítico sobre el 9-clorofluoreno o por acción del iodo sobre el fluoreno lítico, no dieron un producto distinto al conocido de fusión 188°

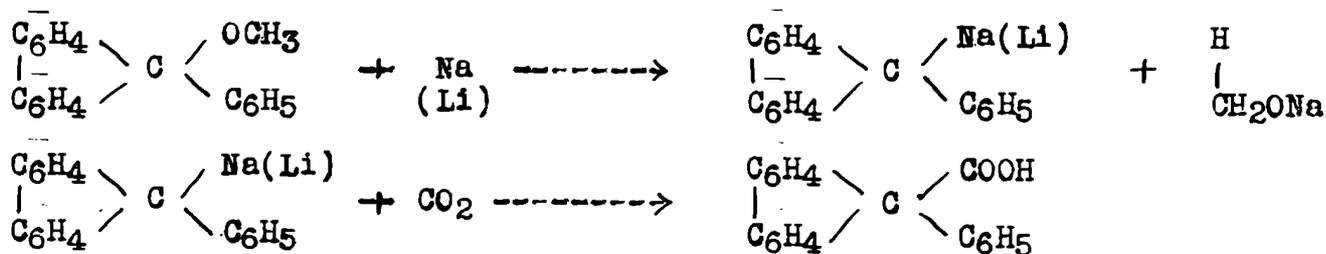


(A., t.376, p.271; B., t.25, p.3140; A., t.290, p.328, t.291, p.1).-

La acción del ioduro de metilo sobre el 9-metoxi-9-sódico ^{fluoreno} condujo, así mismo, al 9-metil-9-metoxi-fluoreno que Wieland y Krause (A., t.443, p.136) obtuvieron por acción del metilato de sodio sobre el 9-cloro-9-metilfluoreno.

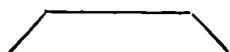


Tampoco pudieron obtener dos isómeros del ácido 9-fenilfluoreno-9-carbónico partiendo del 9-fenil-9-metoxifluoreno tratado ya sea por sodio ya sea por litio, teniendo en cuenta que, en muchos casos (ver la memoria de los investigadores citados) los derivados sódicos y líticos, son anhídrido carbónico, conducen a distintos isómeros:



Estas faltas de isómeros, que, teóricamente, la estructura del fluoreno acepta como posibles, la atribuyen ya sea a que la formación de uno de ellos es favorecida o bien a que uno de los isómeros es fácil y rápidamente transformado en el otro, como sucede con muchas formas tautómeras.-

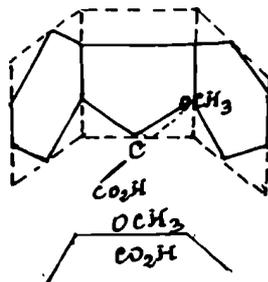
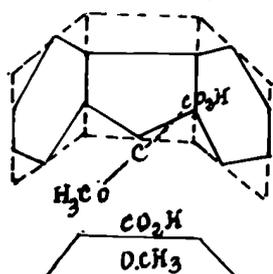
Hemos visto hasta ahora, isómeros de derivados fluorénicos cuya isomería se explica con la estructura



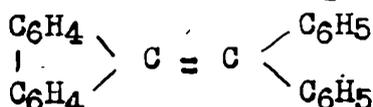
en proyección

Con los dos núcleos exagonales orientados en un mismo sentido (adelante o atrás) con respecto al grupo pentagonal sin prejuzgar respecto a los ángulos que con él forman.-

Así por ejemplo, los dos ácidos 9-metoxifluorene-9-carbónico serían

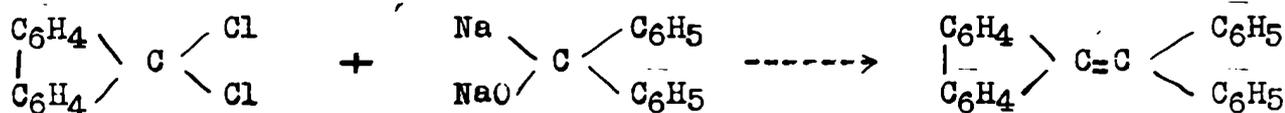


Pero es necesario también aceptar la otra estructura con un exágono hacia adelante y el otro hacia atrás del plano del núcleo pentagonal, sin tampoco prejuzgar respecto a los ángulos formados, para explicar la existencia de dos isómeros del bifenileno-difenil etileno

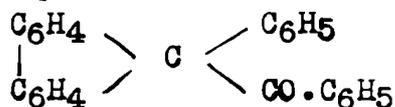


ya que con la forma anterior es del todo imposible encontrar la explicación.-

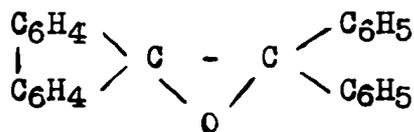
Haciendo actuar el 9-9-diclorofluorene sobre benzofenona disódica, Schlenk y sus colaboradoras obtienen los dos isómeros que separan por su distinta solubilidad.-



además de algo de 9-fenil-9-benzoilfluorenona.

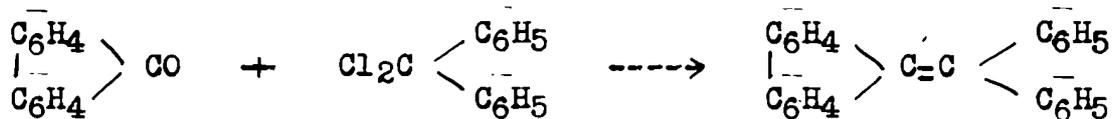


proveniente de la isomerización de



producto intermediario de la reacción.-

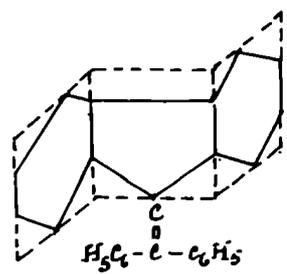
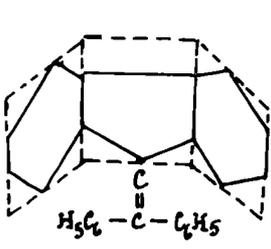
Uno de ellos funde a 225° y es análogo al obtenido anteriormente por Kaufmann (B., t.29, p.75) por acción de la diclorobenzofenona sobre la fluorenona.-



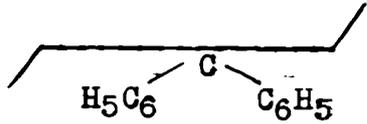
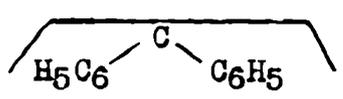
y el otro a 225°.-

Ambos derivados, por reducción con sodio en alcohol amílico dan el mismo 9-benzhidrilfluorene, que funde a 214°.-

Las estructuras serían;



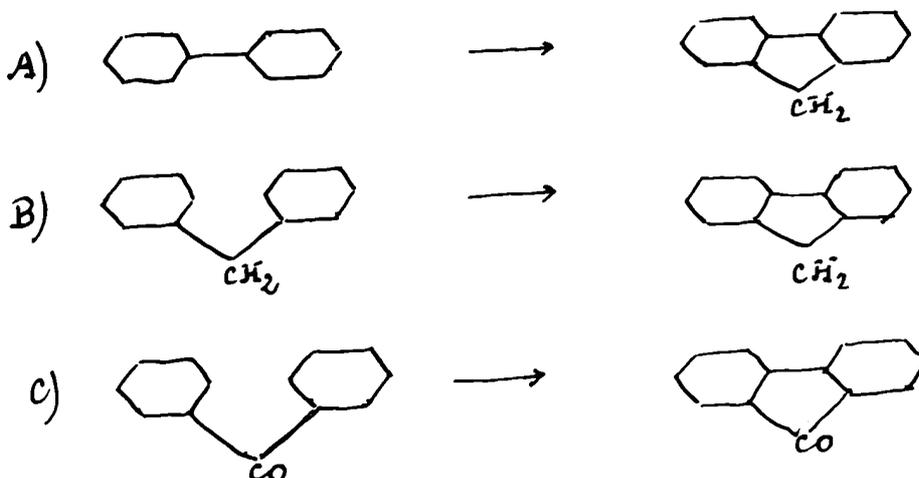
en proyección;



CAPITULO II

Sumario; Síntesis diversas del núcleo fluorénico. Constantes físicas. Propiedades químicas.-

SINTESIS DEL NUCLEO FLUORENICO. Son numerosas las síntesis que conducen al núcleo fluorénico, pudiéndoselas agrupar en diversos tipos que pasaremos en revista y que, en general, consisten: A) en cerrar en o-o', mediante el grupo metileno, compuestos con dos núcleos bencénicos unidos entre sí, -bifenilo y derivados-, ó B) provocar el cierre en o-o' de compuestos con dos núcleos bencénicos unidos entre sí mediante un CH₂- caso del bifenilmetano, -ó C) mediante un -CO- caso de la benzofenona y sus derivados



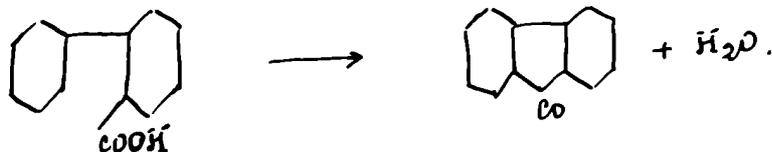
D) Un último tipo de síntesis consiste en construir totalmente el núcleo fluorénico, partiendo del benceno o de algunos derivados del mismo.-

A) Síntesis a partir del bifenilo o derivados del mismo.

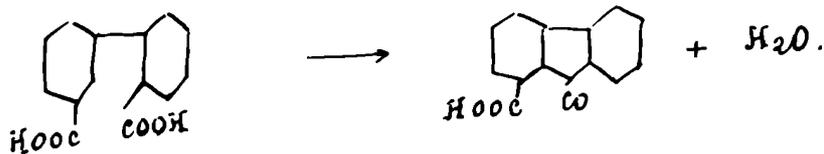
Adams, (Ann.Ch. et Phys.(6), t.15,p.235) vertiendo gota a gota 10 partes de cloruro de metileno en una mezcla de 15 partes de bifenilo y 1 parte de cloruro de aluminio, obtiene el fluorene



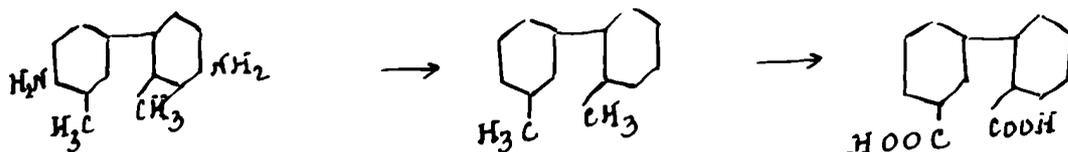
Todas las otras síntesis consistentes en el cierre del núcleo del bifenilo en 2-2' (o-o'), utilizan, como punto de partida, diversos ácidos carbónicos bifenílicos, con, por lo menos, un carboxilo en posición 2 ó 2'. Mediante reactivos apropiados se elimina un oxhidrilo del carboxilo en 2 ó 2' con un hidrógeno 2' ó 2, cerrándose así el ciclo pentagonal con un carbonilo y obteniéndose la fluorenona correspondiente.-



Así Mayer y Freitag (B., t.54, p.347) y Ullman y Bleier (B., t.35, p.4273) obtuvieron el ácido fluorenona 1-carbónico tratando el ácido bifénilo 2-3' dicarbónico con ácido sulfúrico concentrado



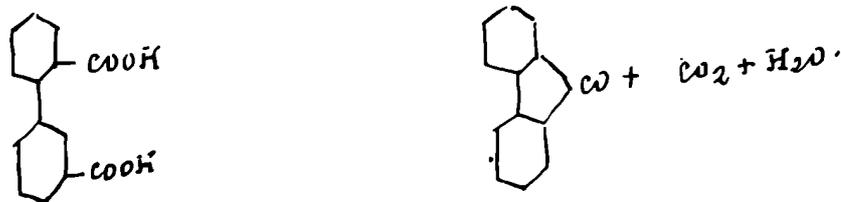
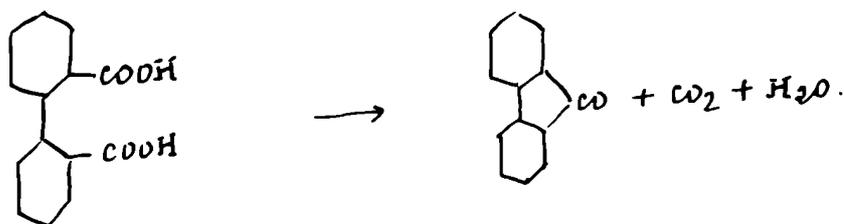
El ácido bifénilo-2-3'-dicarbónico lo obtuvieron del 4-4' diamino-2-3'-dimetildifenilo mediante eliminación de los dos aminogrupos por diazotación y ulterior oxidación de los metilos por permanganato de potasio.



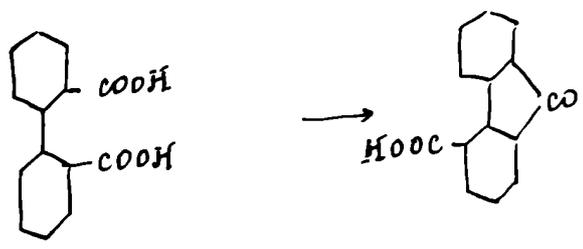
Graebe y Aubin, (B., t.20, p.845), Weger y Döring, (B., t.36, p.881). Fittig y Ostermayer (A., t.166, p.373), tratando el ácido bifénilo 2-carbónico con pentacloruro de fósforo o calentándolo con ácido sulfúrico a 100° o con óxido de calcio a temperatura más elevada, obtuvieron la fluorenona:



Kerp, (B., t.29, p.228), Fittig y Ostermayer (A., t.166, p.373) y Fittig y Schmitz (A., t.193, p.115-194) partiendo de los ácidos difénicos (ácido bifénilo 2-2' dicarbónico) e iso-difénico (ácido bifénilo 2-3'-dicarbónico) obtuvieron por destilación sobre cal sodada, fluorenona.



Tratando el ácido difénico con cloruro de zinc, ácido sulfúrico concentrado y oxiclорuro de fósforo, Graebe y Aubin (B., t.20 p.845; A., t.247, p.257) obtuvieron el ácido fluorenona 4-carbónico.-



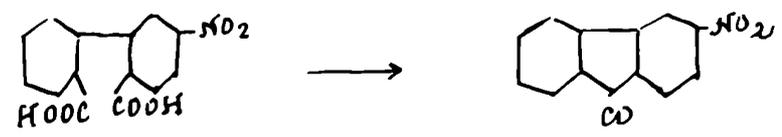
En esta reacción no cabe sino admitir una rotación de 180° de uno de los dos núcleos del bifenilo con respecto al otro.-

El mismo producto se obtiene por calentamiento del ácido difénico o de su anhídrido con cloruro de aluminio en benceno o tolueno formándose, además, benzil-fluorenona (C.1902,(I), p.875).-

Hegl, (B., t.31, p.3033; J.prakt.Ch.(2), t.59, p.434) tratando con ácido sulfúrico el ácido o-fenil-salicílico (ácido 3-hidroxi-bifenilo-2-carbónico) obtiene la 1-hidroxi-fluorenona:



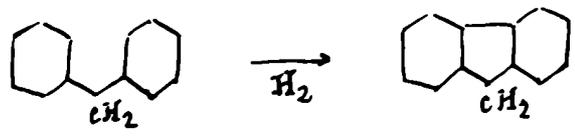
Bell y Robinson (J.Ch.Soc.(1927), p.2234) por acción del ácido sulfúrico sobre el ácido 5-nitro-bifenilo 2-2' dicarbónico, obtienen 3-nitrofluorenona.



En cambio, no ha sido posible transformar, ni a 160°, el ácido 4-6-4' trinitrobifenilo 2-2' dicarbónico en la correspondiente dinitrofluorenona (Bell y Robinson, loc.cit.) ni tampoco el ácido 4-4' dinitrobifenilo 2-2' dicarbónico (Underwod y Kochmann, J.Ch.Soc.,(1924), t.26, p.2069).-

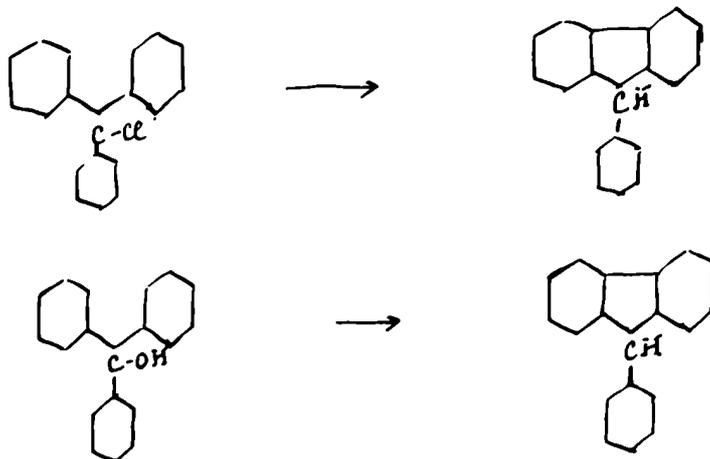
E) Síntesis a partir del bifenilmetano o de sus derivados.

Graebe, (B., t.7, p.1624; A., t.174, p.194) por pasaje del bifenilmetano por un tubo calentado al rojo, obtuvo pequeñas cantidades de fluorene:

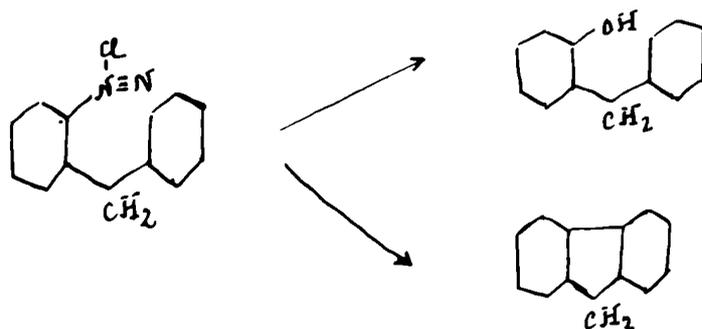


La deshidrogenación catalítica del dicitclohexilmetane sobre platino a 300° da fluorene (Zelinsky, Titz y Gaverdouskaja (Ber.59,p.2590).-

Kliegel, (B.,t.38,p.284) por acción del calor sobre el trifenilclorometane o sobre el trifenilmetane potásico, obtuvo 9-fenilfluorene. Lo mismo sucede con el trifenilcarbinol, operando en presencia de ácido fosfórico cristalizado.



C.Fischer y Schmidt (B.,t.27,p.2787) descomponiendo por agua, en caliente, el diazoico del 2-aminobifenilmetane, obtuvieron fluorene junto con 2-oxibifenilmetane:



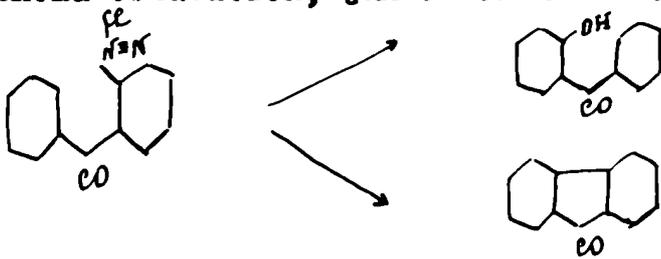
Esta síntesis se presta para la obtención de numerosos derivados del fluorene.-

C) Síntesis a partir de la benzofenona y sus derivados.

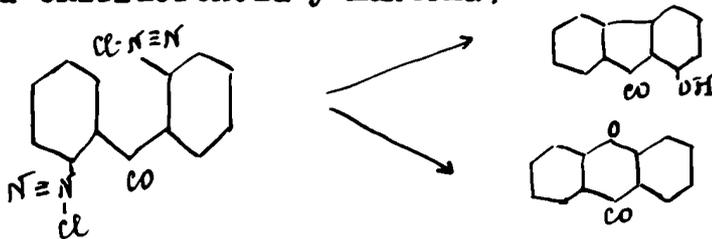
La obtención del núcleo fluorénico a partir de la benzofenona ha sido realizada por dos vías; a) por eliminación de nitrógeno en las sales de diazonio de la benzofenona en posición 2 ó 2'; b) por eliminación de halógeno - bromo en los casos estudiados- en esa misma posición. En ambos casos, el núcleo pentagonal del fluorene, se forma por unión en 2-2'.-

El primer caso es análogo al procedimiento de Fischer y Schmidt (loc.cit.) para obtener el fluorene a partir del cloruro de 2-bifenilmetane diazonio.-

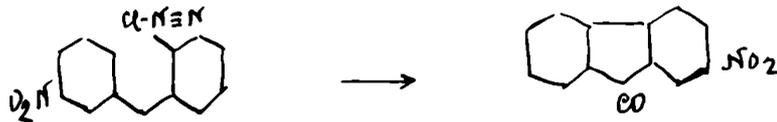
Graebe y Ullmann (B., t.27, p.3484) y Staedel (B., t.27, p.3363; t.28, p.113) tratando por agua a la ebullición la sal de diazonio correspondiente a la 2-aminobenzofenona obtuvieron, junto con 2-hidroxibenzofenona, fluorenona:



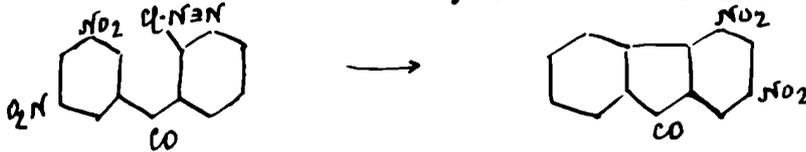
Staedel (loc.cit.) y Hegl (B., t.31, p.3033; J.prakt.Ch.(2), t.59, p.434) tratando con agua a la ebullición el cloruro de benzofenona 2-2'-bis-diazonio obtuvieron 1-oxifluorenona y xantona:



Si se opera con 2-amino-3'-nitrobenzofenona, se llega a la 2-nitrofluorenona (Ullmann y Mallet, B., t.31, p.1694).



y con 3-5 dinitro-2-aminobenzofenona, 2-4-dinitrofluorenona:



Sieglitz

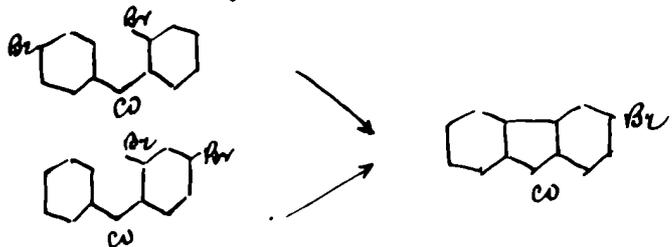
~~Ullmann y Bleier~~ (B., t.57, p.316) diazoando ácido 2-aminobenzofenona 2'-carbónico en ácido sulfúrico, obtiene ácido fluorenona-1-carbónico.



Ullmann y Bleier (B., t.35, p.4273) obtienen 3-metoxifluorenona por calentamiento en su punto de fusión, durante algún tiempo, de la 2-amino-4-metoxibenzofenona:



Montagne y Moll van Charente (Rec.t.32,p.164) por calentamiento de 2-4' ó 2-4 dibromobenzofenona, obtienen 3-bromofluorenona:



Montagne (Rec.,t.28, p.449) obtiene también así la 1-3 dibromofluorenona de la 2-4-6 tribromobenzofenona



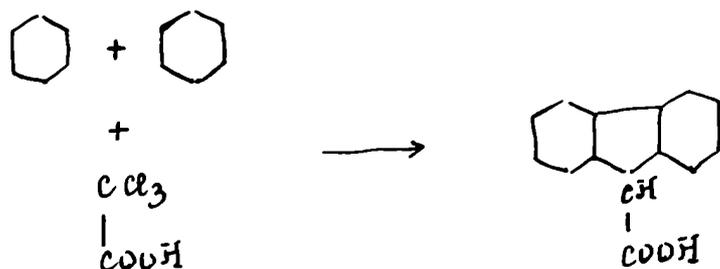
y Montagne y Moll van Charente (Rec.t.32,p.164) con el mismo procedimiento, preparan la 1-bromofluorenona partiendo de la 2-6-dibromobenzofenona:



Además la hidrogenación catalítica de la benzofenona así como de la dicitclohexilcetona con platino a 300°, da fluorene (Zelinsky, Zita y Gaverdowskaja B.,t.59,p.2590).-

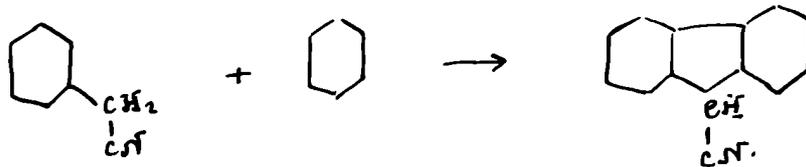
D) Síntesis a partir del bencene o sus derivados.

Delacre (Bull.(3),t.27,p.875) condensando el ácido tricloroacético con bencene, en presencia de cloruro de aluminio, obtuvo el ácido fluorene-9-carbónico.-

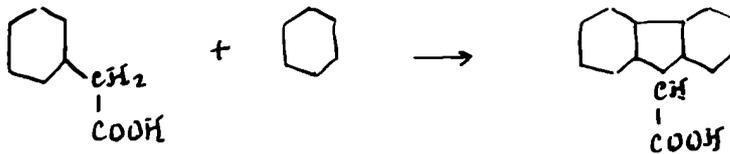


usando el éster cloroacético, obtuvo el ácido fluorene-9-hidroxi-9-carbónico.

Vorländer (B.,t.44,p.2455), condensado ~~con~~ cianuro de bencilo con bencene en presencia de cloruro de aluminio, preparó el 9-ciano-fluorene:



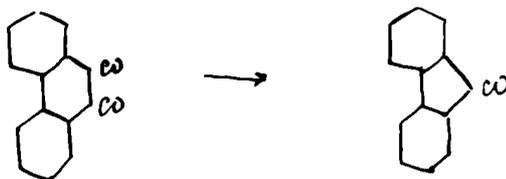
Con la misma reacción, usando ácido benzoico, Verländer y Pritzscher (B., t.46, p.1793), obtuvieron el ácido fluorene-9-carbónico.



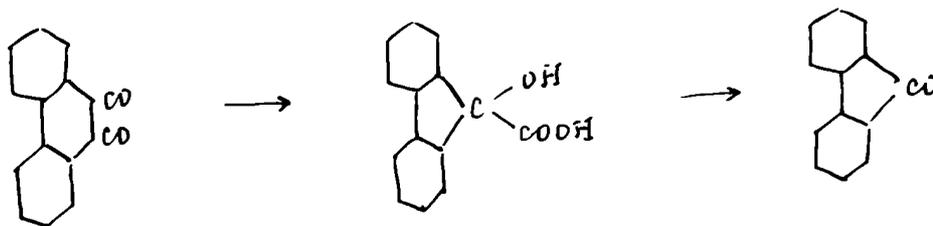
F) Síntesis varias.

Como procedimientos de obtención del núcleo fluorénico por degradación de núcleos más complejos, ha sido muy utilizada la oxidación de la fenantrenquina o de sus derivados.-

Así la fenantraquinona destilada con óxido de calcio, da fluorene, (Schultz, A., t.196, p.44).



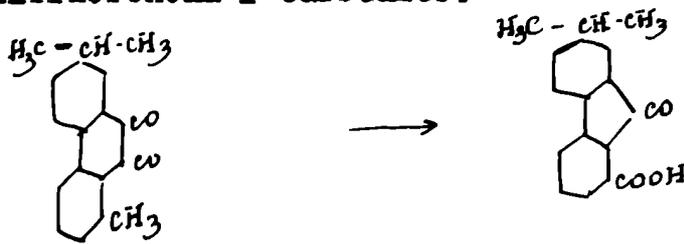
Igualmente da fluorenona cuando se la oxida con solución de permanganato de potasio o cuando se calienta con solución de hidrato de sodio o potasio (Anschütz y Japp, B., t.11, p.212).



Mediante este procedimiento, Schmidt y Bauer (B., t.38, p.3751) han preparado diversos derivados de la fluorenona; 2-bromofluorenona a partir de 2-bromofenantraquinona, 2-7-dibromofluorenona a partir de la 2-7-dibromofenantraquinona y 2-bromo-7-nitrofluorenona a partir de 2-bromo-7-nitrofenantraquinona.-

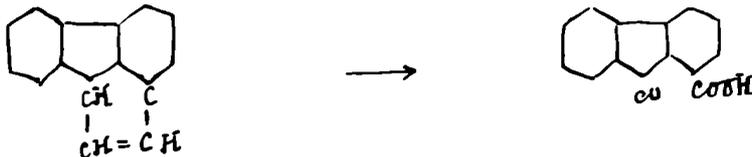
Wegerhoff (B., t.21, p.2355) mediante la acción del ácido sulfúrico sobre la fenantraquinona ^{oxima} y 2-bromo-7-nitrofluorenona a partir de 2-bromo-7-nitrofenantraquinona.- obtuvo la amida del ácido fluorenona-4-carbónico.

La retenquinona (8-metil-2-isopropil fenantraquinona), oxidada con permanganato de potasio alcalino ha dado a Bamberger y Hocker (B., t.18, p.1024) ácido 7-isopropilfluorenona-1-carbónico.

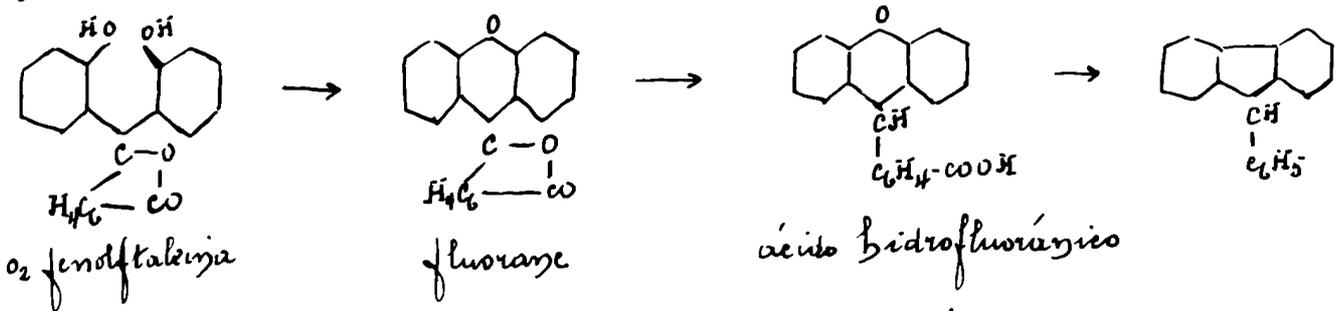


Una oxidación más energética oxida también el isopropilo, dando ácido fluorenona-1-7-dicarbónico (Lux, M., t.29, p.763; Bamberger y Hocker, loc.cit.).-

Así también la oxidación del ácido alocrisocetona-carbónico con permanganato de potasio, conduce al ácido fluorenona tricarbónico (Bucher, J. Am. Soc., t.30, p.1244) y la oxidación crómica del fluoranteno, da ácido fluorenona 1-carbónico (Fittig y Gebhard, A., t.193, p.142; Fittig y Lipmann, A., t.200, p.1).-



El fluorano, anhidrido de la O₂ fenolftaleína, da por reducción el ácido hidrofluoránico, el cual por destilación sobre cal sodada, da el 9-fenil-fluoreno:



Por oxidación del dibenzofulvene, Sieglitz y Jassoy (B., t.55, p.2032) obtuvieron fluorenona.



F) Datos complementarios.

Algunos otros investigadores han conseguido derivados del fluoreno como producto de diversas reacciones.-

Wegmann (B., t.18, p.1024)

Así por ejemplo, Errera y La Spada (Gazz., t.35 (II), p.539) por acción de solución de hidrato de potasio al 25% sobre el éster metílico del ácido indanediona-metencil-acetil-acético, han obtenido el ácido 3-hidroxifluorene 2-carbónico.-

Bart y Goldschmidt (B., t.11, p.846) han obtenido fluorene calentando ácido elágico con exceso, de zinc en polvo, al rojo, en atmósfera de hidrógeno.

A.G.Perkin (J.Ch.Soc., (1926), p.252) obtuvo fluorene en pequeñas cantidades por destilación, con polvo de zinc, de un producto de oxidación del ácido gálico.-

Harrig, Tscherne y Epstein, (M., t.29, p.286) destilando resoflavina con zinc en polvo, obtuvieron también fluorene.-

CONSTANTES FISICAS. El fluorene cristaliza de sus soluciones alcohólicas o acéticas en laminillas blancas, brillantes. Cuando no es puro, posee una fluorescencia violeta que desaparece por purificación.-

Es fácilmente sublimable; su velocidad de sublimación ha sido estudiada por Kempf (J.pr.Ch.(2), t.78, p.235-256). Es arrastrable por vapor de agua.-

Para su punto de fusión Berthelot (An.de Chim.Phys., (4), t.12, p.223) ha hallado 113°. Weissgerber (B., t.34, p.1660) ha dado 114°; Delacre (Bull.(3), t.27, p.878) 115°; Fittig (B.t.6 p.187) 113°-114°; Mortimer y Murphy (Ind.Eng.Ch.t.15 p.1140) 114°2; Weger y Döring (B., t.36, p.878) 113°5-114°5.-

Para su punto de ebullición Barbier (loc.cit.) da 305°; Weissgerber da 290° 292° (loc.cit.), Mortimer y Murphy (loc.cit.) dan 298° y Fittig y Schmitz (A., t.193, p.136) dan 293°-295°(corregido).-

La determinación de la presión de sus vapores a diversas temperaturas ha sido hecha por Mortimer y Murphy (loc.cit.) desde 150°- a 300°.-

Es difícilmente soluble en alcohol etílico frío; soluble en alcohol etílico caliente, ácido acético glacial caliente, en benceno, sulfuro de carbono y algo menos en cloroformo. Sobre solubilidades se puede consultar Fittig y Schmitz (loc.cit.) y Hodgkinson y Matthews (J.Chem.Soc., t.43, p.170). El poder refrigerante ha sido estudiado por Chilesotti (Gaz., t.30 (I), p.160) y por Armstrong y Robertson (J.Ch.Soc.t.87, p.1293). Estos últimos (loc.cit.) han estudiado, así mismo, su rotación magnética en solución bencénica.-

Baly y Tuck (J.Ch.Soc.t.93,p.1909) y luego Auwers y Krollpfeiffer (A.,t.430 p.230) han estudiado el espectro de absorción del fluorene, pero queda mucho que dilucidar sobre este punto.-

S.Menczel, (Zeit.physik Ch.,t.125,p.161), ha estudiado el espectro ultravioleta del fluorene en solución en hexane y en alcohol, en concentraciones comprendidas entre 0,1 y 0,0005 n, obteniendo espectros iguales. Llega a la conclusión de que su espectro es intermediario entre el del naftalene y el del difenilmetane y muy distinto del del carbazol.-

Pochettino (Rend.Ac.Linc.(5),t.18(2),p.360) ha estudiado la luminiscencia del fluorene en tubo catódico.-

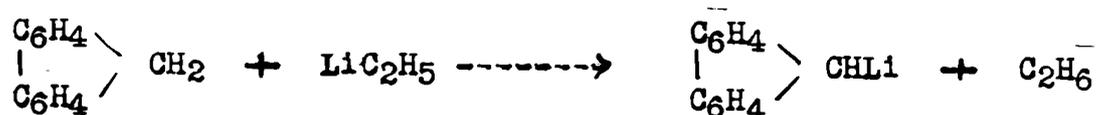
PROPIEDADES QUIMICAS. A) Reacciones de sustitución en -CH₂.

Uno de los átomos de hidrógeno del grupo metilénico del fluorene es bastante móvil, aunque menos que el del ciclopentadiene y del indene.-

Ya se ha indicado, al hablar de la preparación, la sustitución de un hidrógeno del grupo metilénico, por potasio o sodio con formación de fluorene potásico o sódico y la regeneración del fluorene por acción del agua.

Sobre la influencia de la introducción de funciones negativas sobre la formación del derivado potásico, ver Stahrfoos, Bull.,t.29,p.142.-

Schlenk y Bergmann, (A.,t.463p.192) por acción del litio etilo sobre fluorene, obtienen, por doble descomposición, el fluorene litio

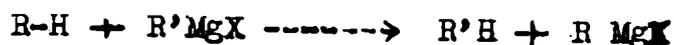


que se presenta en masas cristalinas anaranjadas.-

Operando con trifenilmetane sodado, obtienen el correspondiente derivado sódico:



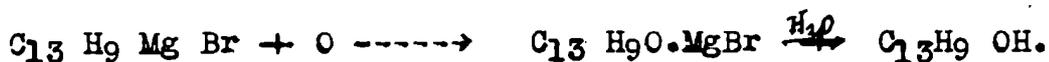
Basándose en esa movilidad del hidrógeno metilénico, Courtot y Grignard (C.R.,t.152,p.272 y 1493; t.154,p.361;t.158,p.1763;t.160,p.500),- han preparado su magnesiano. El fluorene, como todos los cuerpos que poseen un hidrógeno móvil, unido directamente a un carbono, reacciona, aunque con cierta dificultad, con ^morganomagnesiano, según ^eel esquema:



para engendrar un nuevo magnesiano con todas las propiedades corrientes de

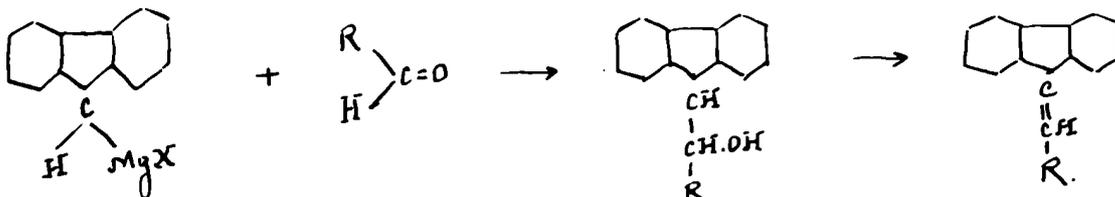
los mismos. Con el fluorene, la reacción de doble descomposición sólo se efectúa a 135°, de modo que es necesario operar en xileno.-

Por oxidación directa con oxígeno, el magnesiano del fluorene da fluorenol.

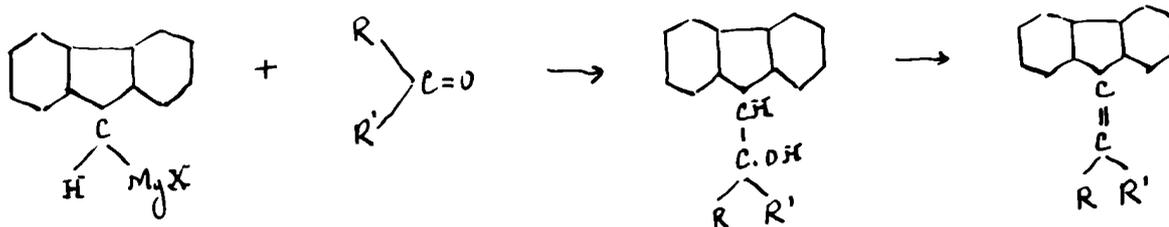


(Grignard y Courtot, E.R., t.152 p.272 y 1493).-

Con aldehidos y cetonas Grignard y Courtot (C.R., t.152, p.272 y 1493; Ann. Ch.(9), t.4, p.58; t.5, p.52) obtienen alcoholes secundarios (con aldehidos) o terciarios (con cetonas) que, deshidratados, originan fulvenes. Con aldehidos:

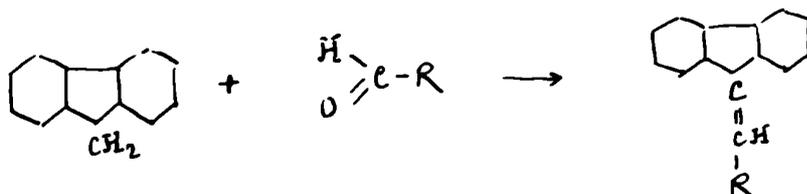


y con cetonas:



Con anhídrido carbónico da el correspondiente ácido 9-carbónico (Courtot tesis, p.29).-

El fluorene, cuando se opera en presencia de etilato de sodio, se condensa con numerosos aldehidos (Thiele, B., t.33, p.851 y Thiele y Heule, A., t.347 p.290).-



En presencia de ácido sulfúrico concentrado, se obtienen coloraciones variables que desaparecen por dilución con agua. En base de esto, Guglielmelli y Delmon (An.As.Quim.Arg.t.5, p.124 y 169), operando con solución alcohólica de fluorene y ácido sulfúrico concentrado y De Fazzi (Gazz., t.46 (I), p.334; Rend. Acc.Lincei, t.33 (II), p.97) operando en presencia de etilato de sodio y ácido sulfúrico han ~~obtenido~~ estudiado una serie de reacciones con diversos aldehidos y con sustancias capaces de originarlos (azúcares, glucósidos, etc.).-

Sieglitz (B., t.52, p.1413; t.53, p.1232; t.53, p.2241), Sieglitz y Jassoy (B., t.55, p.2032) y Sieglitz y Schatzkes, (B., t.54, p.2072) han estudiado numerosos derivados del fluorene y del 2-7 diclorofluorene, con aldehidos cíclicos.-

Con el cloruro de bencilo, con éter oxálico, con ésterfórmico, con nitrito y nitrato de etilo hay igualmente sustitución de hidrógeno metilénico con formación, respectivamente, de dibenzil-fluorene, éster fluorene-oxálico, formil-fluorene, fluorenona-oxima, y 9-nitrofluorenona, operando, en unos casos, en presencia de potasa cáustica y en otros, de etilato de sodio. (B., t.43, p.2719; A., t.347, p.290; B., t.33, p.852; t.41, p.3334).-

B) Derivados de adición. El fluorene da, con ácido pícrico un picrato $C_{13}H_{10}O_6$ $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, en agujas rojas que funden a $80^{\circ}-82^{\circ}$ (Barbier, C.R., t.77, p.442; Fittig y Schmitz A., t.193, p.134, Efemorf, J.Soc.Ch.Phys. Russe, t.50 p.164).-

Con el trinitrobenceno simétrico aqun compuesto de adición con tres moléculas de fluorene para dos de derivado nitrado; se presenta en láminas, amarillo oro (Sudborough, J.Ch.Soc. (1926), p.1344).-

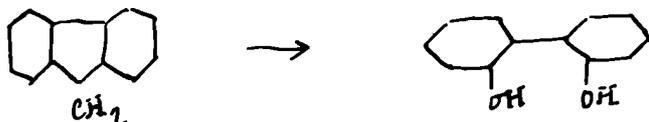
Con la 2-4-6 trinitroresorcina (ácido stífnico) da, así mismo, un compuesto de adición (Efemorf, loc.cit.). Con el cloruro de picrilo da el compuesto $C_{13}H_{10}C_6H_2Cl(NO_2)_3$, agujas amarillo naranjas, fusibles a $69^{\circ}-70^{\circ}$ (Liebermann y Palm, B., t.8, p.378; Efemorf, loc.cit.).-

Con los dinitrobencenos, con 2-4-dinitrotoluene, con el 2-4-dinitrofenol, no de producto de adición (Kremann, M., t.32, p.609), lo que está de acuerdo con el hecho de observación, de que los productos de adición de hidrocarburos con derivados nitrados exigen la presencia de tres nitrogrupos en la molécula y hasta en un sólo núcleo (Guglielmelli, comunicación privada).-

Con el 1-3-6-8-tetranitronaftalene se obtiene un producto de adición en agujas amarillo pardo, fusibles a $154^{\circ}-155^{\circ}$ (Ostromisolensky, J.prack.Ch. (II) t.84, p.495).-

C) Oxidación. El ácido crómico oxida al fluorene dando la cetona correspondiente: fluorenona, que a su vez regenera el fluorene por reducción ya sea con fósforo rojo y ácido iohídrico a 160° , ya sea por destilación con polvo de zinc.-

Fundido con hidrato de potasio el grupo metilénico es eliminado y dos grupos hidroxilo ocupan su lugar, originándose así el 2-2'-dihydroxidifenilo.



(Hodgkinson y Matthews, J.Ch.Soc., (1883), p.166; Courtot y Geoffroy, C.R., t.180 p.1165).-

D) Hidrogenación. El estudio de la hidrogenación del fluorene requiere confirmación.-

Liebermann y Spiegel, (B.t.22,p.779) describen un compuesto líquido, incoloro que hierve a 230°, de fórmula $C_{13}H_{22}$, al que designan como perhidro-fluorene.-

Guye (Bull. (3), t.4,p.266) por reducción del fluorene con fósforo rojo y ácido iodhídrico, obtienen un decahidroderivado, $C_{13}H_{20}$, que hierve a 254°-256° a 727 mm. y funde a 73°, así como un octohidro que hierve a 272°-275°.-

Schmidt y Mezger, (B.,t.40,p.4566) con el mismo método y con el de hidrogenación catalítica de Sabatier y Senderens obtienen el decahidro, que hierve a 258° a 757 mm. y que consideran corresponde al perhidro de Liebermann y Spiegel, cosa que este último niega (B.,t.41,p.884).-

Los últimos trabajos de Schmidt y Fischer (B.,t.41 p.4227) y de Spiegel (B.,t.42,p.916) no terminan la discusión.-

Sin embargo, Ipatieff (B.,t.42 p.2092), se pronuncia en favor de la no identidad del decahidrofluorene con el perhidro. Un hexahidrofluorene ha sido extraído del alquitrán de hulla mediante extracción con benceno y por destilación al vacío (B.,t.44,p.2486).-

E) Sulfonación. Cuando el ácido sulfúrico reacciona sobre el fluorene en solución acética en frío, se sulfona en posición 2 (Barbier, Ann. de Ch. et Phys. (5),t.7,p.472; Wedeking y Stusser, B.,t.51,p.1557).-

Empleando ácido clorosulfónico en frío, la sulfonación se hace en la misma posición (Hodgkinson y Matthews, J.Ch.Soc., (1883), p.166; Courtot y Geoffroy, C.R. t.178,p.222). Una sulfonación a 95°, origina el ácido 2-7 disulfónico (Schmidt Retzlaff y Haid, A.,t.390,p.210, Courtot y Geoffroy loc.cit.).-

F) Nitración. Por acción directa del ácido nítrico de $d=1,40-1,42$ en medio acético a 60°-70°, el fluorene se nitra en posición -2- (Barbier, Ann.Ch. et Phys. (5),t.7,p.472; Strassburger, B.t.16, p.2346; t.17,p.107; Hodgkinson

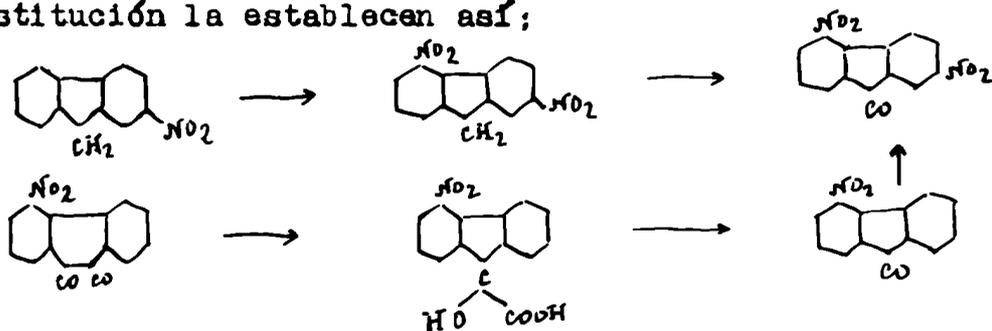
J.Ch.Soc., años 1884 y 1885; Diels, B., t.34, p.1758; Morgan y Thomason, J.Ch.Soc. t.129, p.269).-

El 2-nitrofluorene se presenta en prismas amarillo claro, fusibles a 154° (Strassburger) 151° (Hodgkinson). Por oxidación da la correspondiente fluorenona. Es poco soluble en alcohol caliente y en ácido acético glacial caliente.

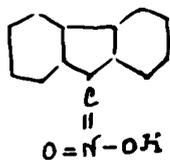
Operando con ácido nítrico d=1,52, se obtiene, principalmente, derivado 2-7 (Fittig y Schmitz A., t.193, p.134; Emde, Apoth Zeit., t.30, p.293; Barbier, loc.cit. Morgan y Thomason, loc.cit.; patente inglesa 7284; patente alemana 39756). Se presenta en agujas ligeramente amarillas de ácido acético glacial, fusibles a 198°-200° (Morgan y Thomason loc.cit.) muy poco soluble ~~en~~ tanto en ácido acético glacial como en alcohol, calientes.-

Junto al derivado 2-7 que constituye el 85% del producto de nitración del 2-nitrofluorene según Morgan y Thomason, (loc.cit.) estos investigadores han separado una pequeña cantidad de 2-5 dinitro, agujas amarillas (de ácido acético glacial), fusibles a 207° que se descomponen a 269°.-

Su constitución la establecen así;



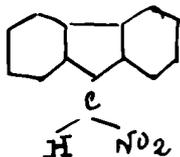
Wislicenus y Waldmüller, (B., t.41, p.3334), por acción del nitrato de etilo sobre el fluorene, operando en presencia de etilato de potasio, obtienen iso o aci 9-nitrofluorene



al estado de sal potásica, agujas amarillas. El ácido libre se presenta en agujas amarillo verdoso, fusibles 132°-135°. Su sal sódica se presenta en laminillas amarillas y su sal de amonio, en cristales amarillos que se descomponen a 146°-148°.-

Operando en presencia de etilato de sodio, no se obtiene la reacción (Thiele y Henle, Wieland).-

Calentando la solución alcohólica de este derivado aci-nitrado y dejándola luego un tiempo, se obtienen tablas fusibles a 181°-182°, insolubles en álcalis cáusticos, que constituyen la forma normal



la que vuelve a la forma aci por disolución en etilato de sodio o potasio.-

Ambas formas, calentadas cuidadosamente, dan fluorenona.-

CAPITULO III

DERIVADOS HALOGENADOS DEL FLUORENE. Pocos son los derivados halogenados conocidos y de los conocidos, son varios los de constitución no estudiada.-

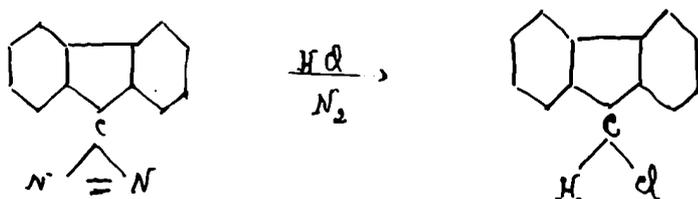
Existe una marcada diferencia en el comportamiento química de éstos derivados halogenados, según que el halógeno esté fijado en el CH₂ o en cualquier otra posición, cosa que está, por lo demás, perfectamente de acuerdo con la constitución del núcleo ~~fluorénico~~ fluorénico. Los halógenos en CH₂ reaccionan como halógenos unidos a un carbono acíclico; los otros son halógenos nucleares.-

Cloroderivados.

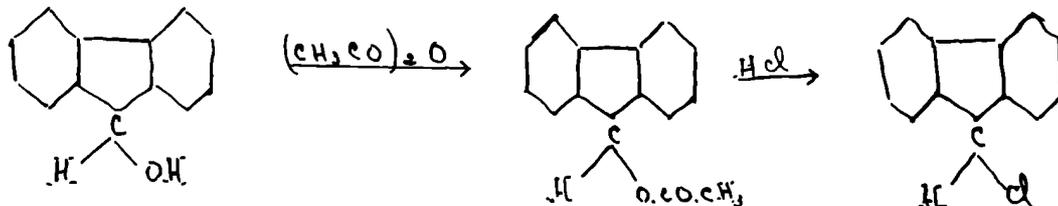
De los monocloroderivados posibles, únicamente se conoce el 9-clorofluorene. Ha sido preparado por Werner y Grob, (B., t.37, p.2896) por acción del pentacloruro de fósforo sobre el 9-hidroxi-fluorene, operando en benceno



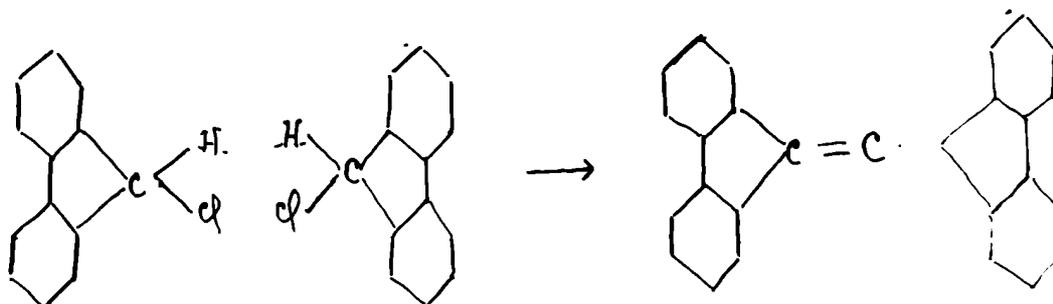
Staudinger (B., t.39, p.3061) lo ha preparado por acción del ácido clorhídrico seco sobre el 9-hidroxi-fluorene en solución ácido acético glacial. Ulteriormente Staudinger y Gaule (B., t.49, p.195) lo obtuvieron por acción del ácido clorhídrico sobre el difenilendiazometano.



Finalmente, Kuhn y Wassermann (B., t.58, p.2230) haciendo actuar el anhídrido acético sobre el 9-hidroxi-fluorene en solución pirídica obtienen el 9-acetoxi-fluorene, el cual, con ácido clorhídrico concentrado, da el derivado 9-monoclorado.-



Su punto de fusión es de 90° según Werner y Grob y de 91°5 según Kuhn y Wassermann, presentándose cristalizado del alcohol acuoso en agujas fácilmente solubles en alcohol caliente. En solución etérea seca Staudinger (loc.cit.) lo ha reducido con amalgama de zinc a bis-difenilen-eteno.-

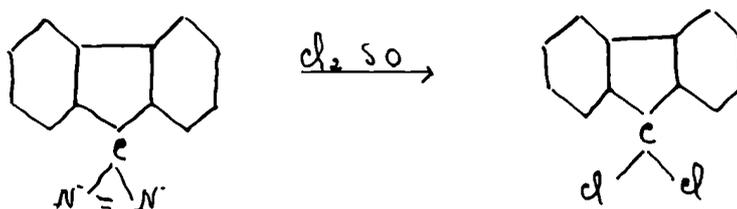


De los dicloroderivados dos solamente son conocidos.-

El 9-9'-diclorofluorene ha sido obtenido por Smedly (J.Ch.Soc.(1905), t.87, p. 1251) haciendo actuar un ligero exceso de pentacloruro de fósforo sobre la fluorenona, en caliente. El mismo procedimiento ha sido empleado por Schmidt y Wagner, (B., t.43, p.1796).



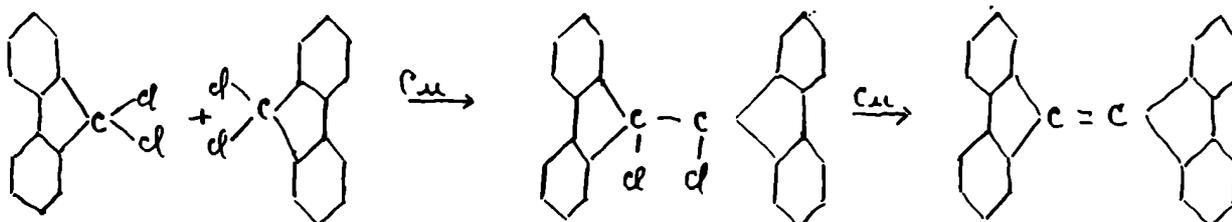
Ulteriormente Staudinger y Gaule (B., t.49, p.1981) lo han preparado mediante la acción del cloruro de sulfurilo sobre el difenilendiazometano.

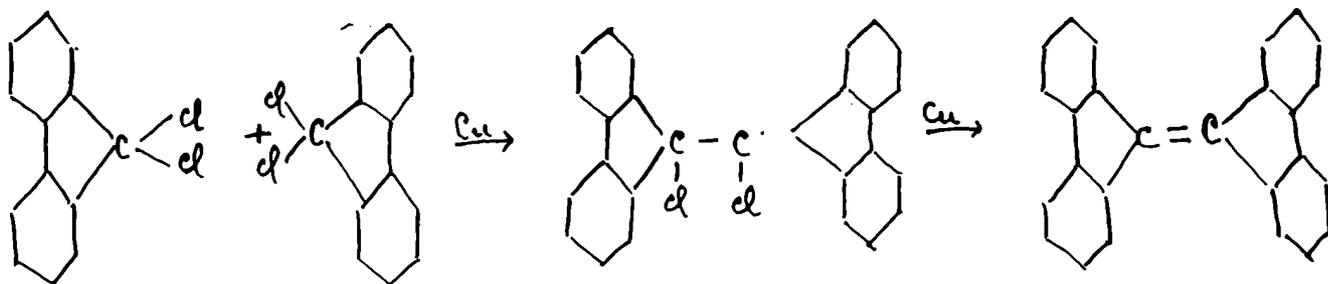


Se presenta cristalizado del benceno, en prismas incoloros de punto de fusión 103° (Smedly), 99° (Schmidt y Wagner), 102-102°5 (Straus y Dutzmann, J.prak.Ch. t.103, p.1). En sus reacciones se asemeja a $\text{CH}_3 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH}_3$ y más aún a $\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_5$. Reacciona lentamente con agua fría y rápidamente en caliente descomponiéndose. Según Schlenk y Herzenstein (A., t.375, p.28) se disuelve en ácido sulfúrico concentrado caliente, dando despues de un rato coloración violeta oscuro. Por dilución con agua, la solución se vuelve incolora y se separa fluorenona.-

Con hidroxilamina, fenilhidrazina y p.nitrofenilhidrazina, reacciona vivamente, dando respectivamente la oxima, la fenil y la p.nitrofenilhidrazonas de la fluorenona.-

Con cobre en polvo el cloro es eliminado en dos etapas, con formación de un compuesto bimolecular. Primero se forma s-dicloro-bi-difenilen-etane, incoloro y luego como producto final, bidifenilenetene, rojo oscuro.





Smedly (loc.cit.), por acción del sulfuro o del sulfhidrato de potasio sobre el 9-9-diclorofluorene, llega también a obtener el bidifenilene.

El ~~fluoreno~~ 2-7-dicloro-fluorene, cuya constitución fué establecida por Sieglitz Schatzkes (B., t.54, p.2072) al transformarlo en la 2-7-diclorofluorenona conocida, fué obtenida por diversos investigadores; Hodgkinson y Matthews (J. Ch. Soc., t.43, p.170), Graebe y Von Mantz (A., t.290, p.245), Holm (B., t.16, p.1108) pero sin establecer su constitución.-

Graebe y Von Mantz lo prepararon por acción del cloro sobre el fluorene a 120°. A mayor temperatura el cloro sustituye hidrógeno del grupo metilénico.

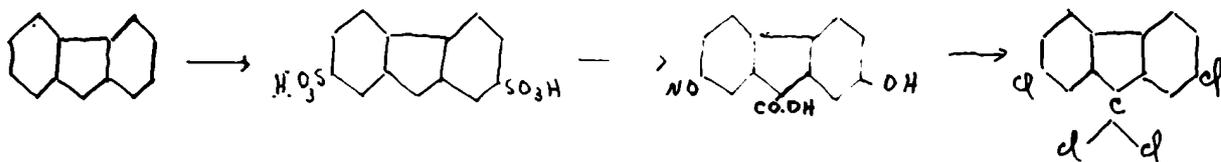
Se presenta en cristales tabulares de punto de fusión 128°, que subliman sin descomposición.-

De este compuesto Sieglitz y Schatzkes (loc.cit.) han preparado una larga serie de derivados por condensación con diversos aldehidos cíclicos en medio alcohólico, utilizando el etilato de sodio como agente condensador y demostrando que su grupo metilénico reacciona más fácilmente que el del fluorene.-

De los posibles tricloroderivados sólo se conoce uno, preparado por Holm (B., t.16, p.1082) por la acción prolongada de una corriente de cloro sobre una solución de fluorene en sulfuro de carbono. Cristaliza en laminillas incoloras de punto de fusión 147°, difícilmente solubles en alcohol y en éter. En cuanto a su constitución no ha sido determinada.

De los tetracloroderivados es conocido el 2-7-9-9 tetraclorofluorene. Ha sido obtenido por Schmidt y Wagner (A., t.387, p.147), por acción del pentacloruro de fósforo sobre la 2-7-dinitrofluorenona y sobre la fluorenona. Schmidt, Retzlaff y Haid (A., t.390, p.210) haciendo actuar el pentacloruro de fósforo sobre el producto obtenido por fusión alcalina del ácido 2-7-fluoren-disulfónico, producto éste que los investigadores citados creían fuese el 2-7-9-9 tetrahidroxifluorene obtuvieron ese mismo derivado. Ulteriormente Courtot y Geoffroy (C.R., t.180, p.1665) demostraron que el 2-7-9-9 tetrahidroxifluorene no es tal cuerpo, sino

el ácido 4-4'-dihidroxi-bifenil-2-carboxílico, de modo que las reacciones que llevan al derivado tetracolorado serían:

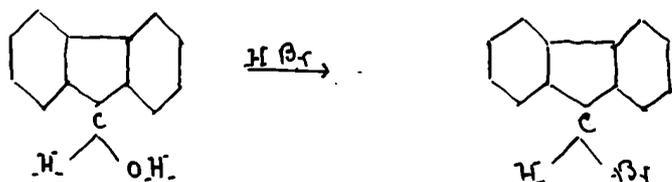


Se presenta en agujas incoloras fusibles a 215°. Hervido con agua se transforma en 2-7-dicloro-fluorenona.-

Finalmente, para terminar con los cloroderivados del fluorene conocidos, sólo falta citar un heptacloro fluorene obtenido por Holm (B., t.16, p.1103) y por Hodgkinson y Matthews, (J.Ch.Soc., t.43, p.170). Estos últimos lo han preparado por cloración ulterior del 2-7 dicloro en solución en tetracoloruro de carbono y en presencia de iodo como catalizador. Cristaliza del alcohol en largas agujas de fusión 104°. Por fusión con álcalis reacciona con explosión, pero con solución alcohólica de hidrato de potasio, da un producto menos clorado, rojo, que funde a 110°. Hodgkinson y Matthews consideran este heptacloro derivado como un dicloruro de pentaclorofluorene (?) de pureza dudosa.-

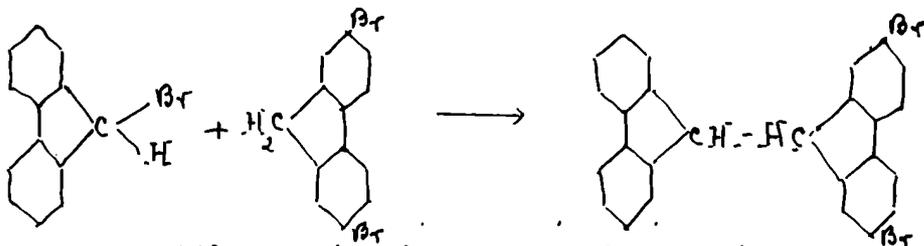
Bromoderivados.

El 9-bromofluorene ha sido preparado por Staudinger (B., t.39, p.3061) tratando el 9-hidroxifluorene, en solución en ácido acético glacial, por ácido bromhídrico.



Cristaliza de la ligroína dando un producto de fusión 104°.-

Sieglitz (B., t.53, p.2241) por condensación de este compuesto por 2-7-dibromofluorene, obtiene el 2-7-dibromo-9-9'-difluorenilo.



Hodgkinson y Matthews (J.Ch.Soc., t.43, p.165) y luego Hodgkinson (J.Ch.Soc., t.45, p.273), los primeros por adición de bromo, gota a gota, en solución fuertemente enfriada de fluorene en cloroformo y cristalización en alcohol del producto obtenido y el segundo por acción del bromo y potasa sobre fluorene, obtienen

un producto que funde entre 101° y 104°, cristalizado en agujas fácilmente solubles en cloroformo, cuya constitución no establecen, aunque si demuestran que el bromo no está, en -9-, pues por oxidación consiguen una bromofluorenona de fusión 104°, y que debe ser, casi seguramente el 2-bromofluorene impurificado por 2-7 dibromofluorene.-

Graebe y Von Mantz (A., t.290, p.238), por pasaje de una corriente de vapores de bromo en fluorene calentado a 113°-115°, empleando dos átomos de bromo, obtienen un monobromoderivado, cuya constitución no estudian.-

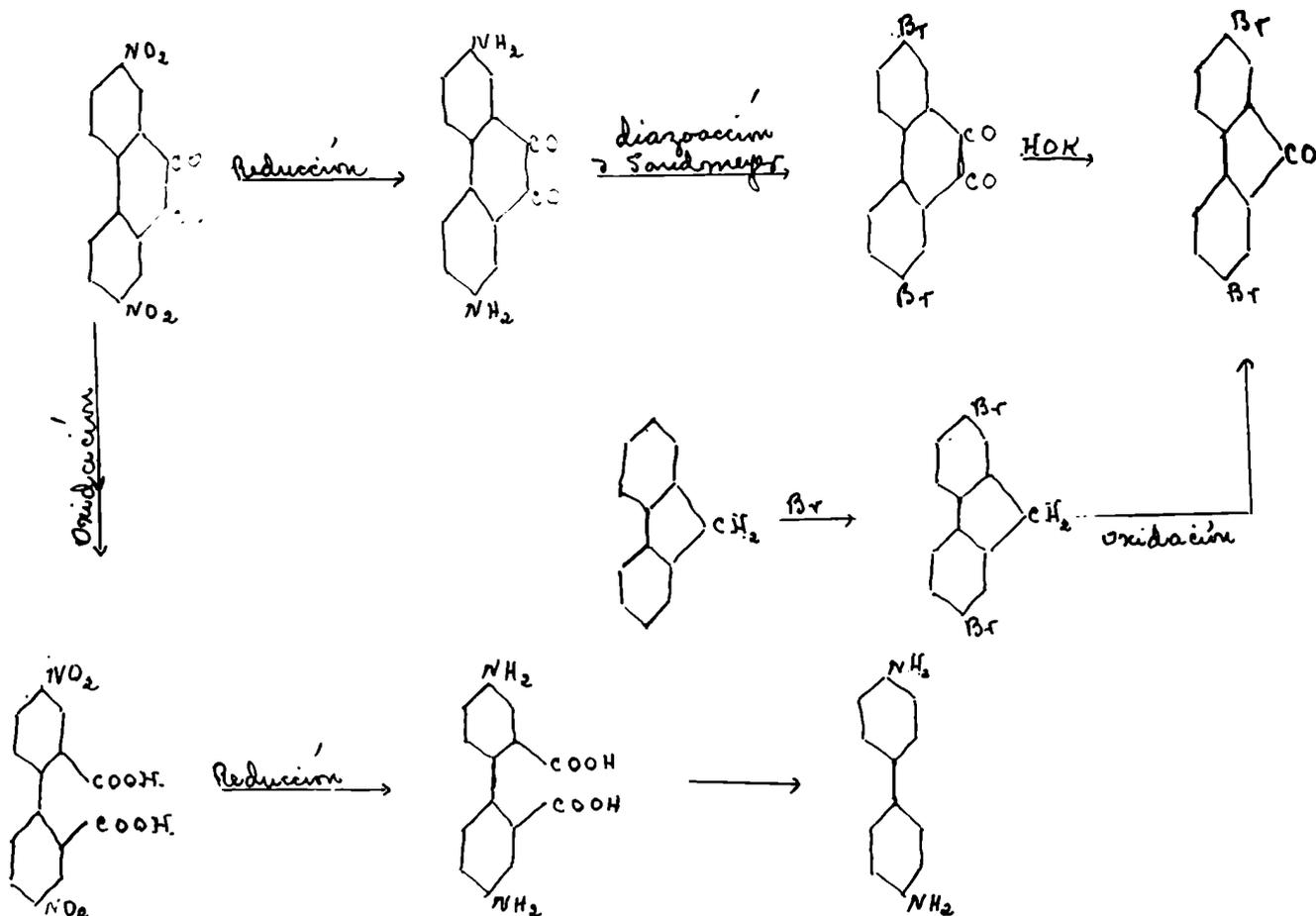
De los dibromoderivados se ha preparado el 2-7-dibromofluorene.

Barbier (C.R., t.77, p.442 y A.Ch. et Phys. (5), t.7, p.492), haciendo actuar el bromo sobre una solución de fluorene en sulfuro de carbono obtuvo un derivado dihalogenado cuya constitución no estableció. Fittig y Schmitz (A., t.193, p.137) obtuvieron el mismo producto de un modo semejante así como Holm. (B.t.16 p.108, y 1103), Werner y Egger, (B., t.37, p.3029) y Hodgkinson y Matthews, (J.Ch.Soc. t.43, p.165). Estos últimos usaron cloroformo en lugar de sulfuro de carbono como disolvente, operando a la ebullición.-

La constitución de éste compuesto fué establecida por Schmidt y Bauer (B., t.38, p.3753). En efecto, partiendo de la 2-7-dibromofenantrenquinona y calentándola con una solución acuosa de hidrato de potasio, obtuvieron la 2-7 dibromofluorenona, producto idéntico a la dibromofluorenona que los diversos investigadores antes citados obtuvieron por oxidación crómica del dibromofluorene por ellos obtenidos y análoga también a la que ellos mismos (loc.cit.p. 3765) obtuvieron, por bromuración del fluorene con la cantidad teórica de bromo.-

En cuanto a la constitución de la 2-7-dibromofenantrenquinona, ella ha sido establecida por Schmidt y Junghaus (B., t.37, p.3568) dado que la obtuvieron por intermedio de la diamina proveniente de la reducción de la 2-7-dinitrofenantrenquinona cuyos grupos nitrados han sido determinados en su posición por Scultz (A., t.196, p.31) por transformación de la dinitrofenantrenquinona en ácido dinitrobifenil dicarboxílico y la de éste en la correspondiente diamina la cual, por acción del hidrato de calcio conduce a la bencidina. Por lo tanto, en la dinitrofenantrenquinona, los átomos de bromo están uno en cada núcleo, en para con respecto a la ligadura bifenílica y lo estarán por lo tanto

en la dibromofenantrenquinona y por ende, en la dibromofluorenona que de ella deriva y en el dibromofluorene correspondiente.



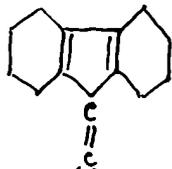
El 2-7 dibromofluorene cristaliza de sulfuro de carbono, de cloroformo, de tetracloruro de carbono o de ácido acético glacial, en prismas monoclinicos (Arsuni, A., t.193, p.138) incoloros, de fusión 164° (Schmidt y Bauer loc.cit.; Sieglitz, B., t.53, p.1232). Es casi insoluble en alcohol frío, algo soluble en éter, fácilmente soluble en alcohol hirviente, en benceno, en sulfuro de carbono y en tetracloruro de carbono.-

Oxidán con ácido crómico en medio acético, da la correspondiente fluorenona; calentando al rojo con óxido de calcio da bifenilo.

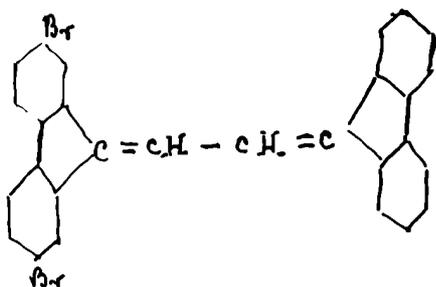
Reacciona con el ácido clorosulfúrico para dar ácido 2-7-dibromofluorene-x-sulfónico, cristales incoloros de fusión 142°, cuya sal de bario cristaliza en 8 moléculas de agua.

Sieglitz (Loc.cit.) observa que los hidrógenos metilénicos del 2-7-dibromofluorene son notablemente activos con respecto a los aldehidos aromáticos pero no con los alifáticos y con las cetonas.

Los productos de condensación que él obtiene, usando el etilato de sodio como agente de condensación y operando en medio alcohólico a la ebullición, son derivados del dibenzofulvene.

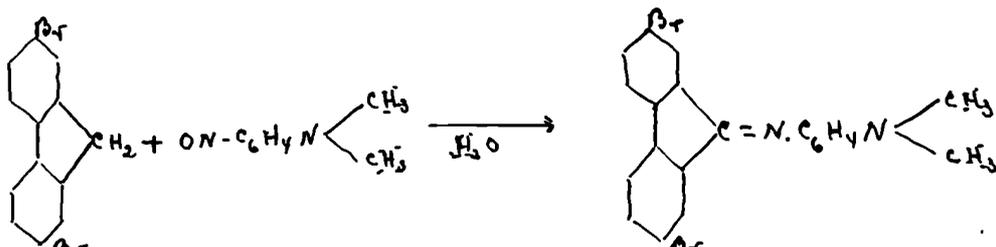


En todos los casos en que se pasa del compuesto fluorénico al respectivo fulvene, hay una coloración marcada y aparece además algo de 2-2'-7-7' tetrabromo- α - δ -dibifenilene $\Delta^{\alpha\gamma}$ butadiene.



agujas rojas que no funden a 320° y que anteriormente obtuvo Stahrross (Bull. (4), t.29, p.142), por acción del hidrato de sodio alcohólico sobre el 2-7-dibromofluorene.-

La actividad de los hidrógenos metilénicos del 2-7-dibromofluorene se manifiesta también en la facilidad con que dá, por acción de la p-nitroso dimetil-anilina y compuestos análogos, azometinos (Novelli, An. As.Quim.Arg., t.



De los derivados tri y tetrabromados, se conoce muy poco. Barbier, (Ann., Ch. et Phys.(5), t.7, p.494) por lento pasaje de vapores de bromo diluidos con aire, en una solución de fluorene en sulfuro de carbono obtiene un producto tribromado, en agujas sedosas, amarillas, que se transforman fácilmente con pérdida de ácido bromhídrico, en dibromofluorene. También obtiene (loc.cit.) p.492 un tribromofluorene por acción de un exceso de bromo sobre el fluorene así como un tetrabromo. Ninguno de ellos ha sido mayormente estudiados.

Schmidt y Bauer (B., t.38, p.3765) haciendo actuar bromo sobre el fluorene en solución clorofórmica y a la ebullición, bajo la acción directa de la luz solar, obtienen un producto tribromado que cristaliza de alcohol en agujas de fusión 200°. Oxidado con ácido crómico en solución acética en caliente, se transforma en una tribromofluorenona idéntica a la obtenida por acción del bromo sobre la 2-7 dibromofluorenona. Debe ser, por lo tanto un 2-7-X-tribro-

DERIVADOS FLUORADOS Y IODADOS.

Respecto a los derivados iodados sólo se encuentran citados de ellos el 9-iodofluorene, obtenido por acción del ioduro de sodio sobre el 9-bromo en solución en acetona. Funde a 98° con descomposición y se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con coloración azul (A. Wanscheidt, J.Soc.Ch. Rusa, t.58, p. 39;1926).

De los posibles derivados fluorados, ninguno ha sido preparado.

Finalmente cabe citar los productos obtenidos por acción del pentacloruro de fósforo sobre la 2-bromo y la 2-7-dibromofluorena.

Son ellos el 2-bromo-9-9-diclorofluorena, agujas incoloras fusibles a 178° y el 2-7-dibromo-9-9-diclorofluorene, agujas incoloras fusibles a 260°. Tratados con cobre en polvo, en medio bencénico, dan el primero-, 2-2'-dibromo-bi-bifenilen-etena, cristales rojos fusibles a 312° y el segundo 2-2'-7-7'-tetra bromo-bi-bifenilen-etene cristales rojos, fusibles a 364°.



CAPITULO IV

FLUORENONA

Sumario: Obtención. Constantes físicas. Propiedades químicas.-

OBTENCION. La fluorenona y difenilacetona ha sido preparada y descrita por diversos investigadores, como ya se ha indicado al estudiar el fluorene, su constitución y su síntesis. Allí se ha indicado una serie de reacciones que conducen a esta cetona y establecen su constitución. Aquí señalaremos sucintamente la bibliografía.-

Por oxidación del fluorene mediante la acción del bicromato de sodio en medio acético, en caliente, ha sido obtenida por Berthelot (Ann. Ch. et Phys.(4), t.12 p.222) y por Graebe y Ratenau, (A.t.279,p.258). Fausto, (Monats. t.19,p.584) opera en la misma forma, en presencia de 10% de ácido sulfúrico. Barbier (Ann. Ch. et Phys., (5), t.7, p.504), oxida el fluorenol (9-hidroxi fluorene). Weiss y Downs (U.S.P. 1374695) aconsejan oxidar el fluorene al estado de vapor con aire, usando óxidos metálicos como catalizadores y operando a más de 300° pero sin pasar de 700°.-

Wislicenus y Waldmüller (B., t.41, p.3339) la obtienen por calentamiento, sobre su punto de fusión, de 9-nitro o 9-bromo-9-nitrofluorene. En iguales condiciones Wieland y Reisenegger (A., t.401, p.244) observan su formación a partir del 9-9-dinitrofluorene y por oxidación del 9-isonitrofluorene potásico en solución alcohólica por pasaje de aire, Wislicenus y Waldmüller (loc.cit.) también la obtienen.-

Graebe y von Mantz (A., t.290, p.244) la obtienen oxidando con mezcla crómica el α - β -bis difenilen-eteno:



Staudinger llega a la fluorenona por oxidación del difenilen-ceteno con oxígeno. (B., t.39, p.3065).-

Baeyer, (B., t.10, p.127), Friedländer, (B., t.10 p.535) observan su formación cuando se oxida con mezcla crómica, diluida el ácido difenilen glicólico.

Diversos ácidos fluorenona carbónicos dan fluorenona, ya sea por calentamiento del ácido libre o de ^{su}sal de plata. Tales son el ácido fluorenona-1-carbónico (Fittig y Gebhard, A., t.193, p.154), el ácido fluorenona-4-carbónico (Graebe y Meusching, B., t.13, p.1303, Graebe y Aubin, B., t.20, p.845), la sal de plata del ácido fluorenona 1-7 dicarbónico (Bamberger y Hooker, A., t.229, p.156). El ácido fluorene-9-carbónico, en solución alcalina, por acción de oxígeno (Wislicenus y Ruthing, B., t.46, p.2770) y el ácido libre por acción del agua oxigenada (A., t.436, p.1) dan fluorenona.-

De la fenantraquinona ha sido obtenida por Anschütz y Schiltz (B., t.9, p.1402 A., t.196, p.44) por destilación con óxido de calcio; por Anschütz y Japp (B., t.11, p.212) por oxidación con una solución alcalina de permanganato de potasio o por calentamiento prolongado con solución de hidrato de sodio en presencia de aire; por Wittenberg y V.Meyer (B., t.16, p.502) por pasaje de sus vapores sobre óxido de plomo calentado.-

Diversos ácidos bifenilcarbónicos han sido transformados en fluorenona: Graebe y Aubin (B., t.20, p.845) y Weger y Döring, (B., t.36, p.881) transforman el ácido bifenil-2-carbónico por disolución en ácido sulfúrico y Fittig y Ostermayer (A., t.166, p.3763), lo hacen por calentamiento con óxido de calcio. Estos mismos, así como Kerp, (B., t.29, p.228) destilando ácido difénico (ácido bifenil-2-2'-dicarbónico) con óxido de calcio, al rojo, obtienen fluorenona y R. y W. Meyer y Taeger (Bull., t.30, p.89) la obtienen a partir del ácido bifenil 2-6 2'-6' tetracarbónico.-

La oxidación del dibenzofulvene le ha dado a Sieglitz y Jassoy (B., t.55, p.8032), fluorenona.-

La descomposición del diazofco de la 2-amino-benzofenona por ebullición con agua ha conducido a la fluorenona (Graebe y Ullmann, B., t.27, p.3484; Staedel B., t.28, p.113, t.27, p.3363).-

La oxidación del fluorene mediante el bicromato de sodio, en caliente, en medio acético glacial, es el procedimiento más adecuado para la obtención de la fluorenona.-

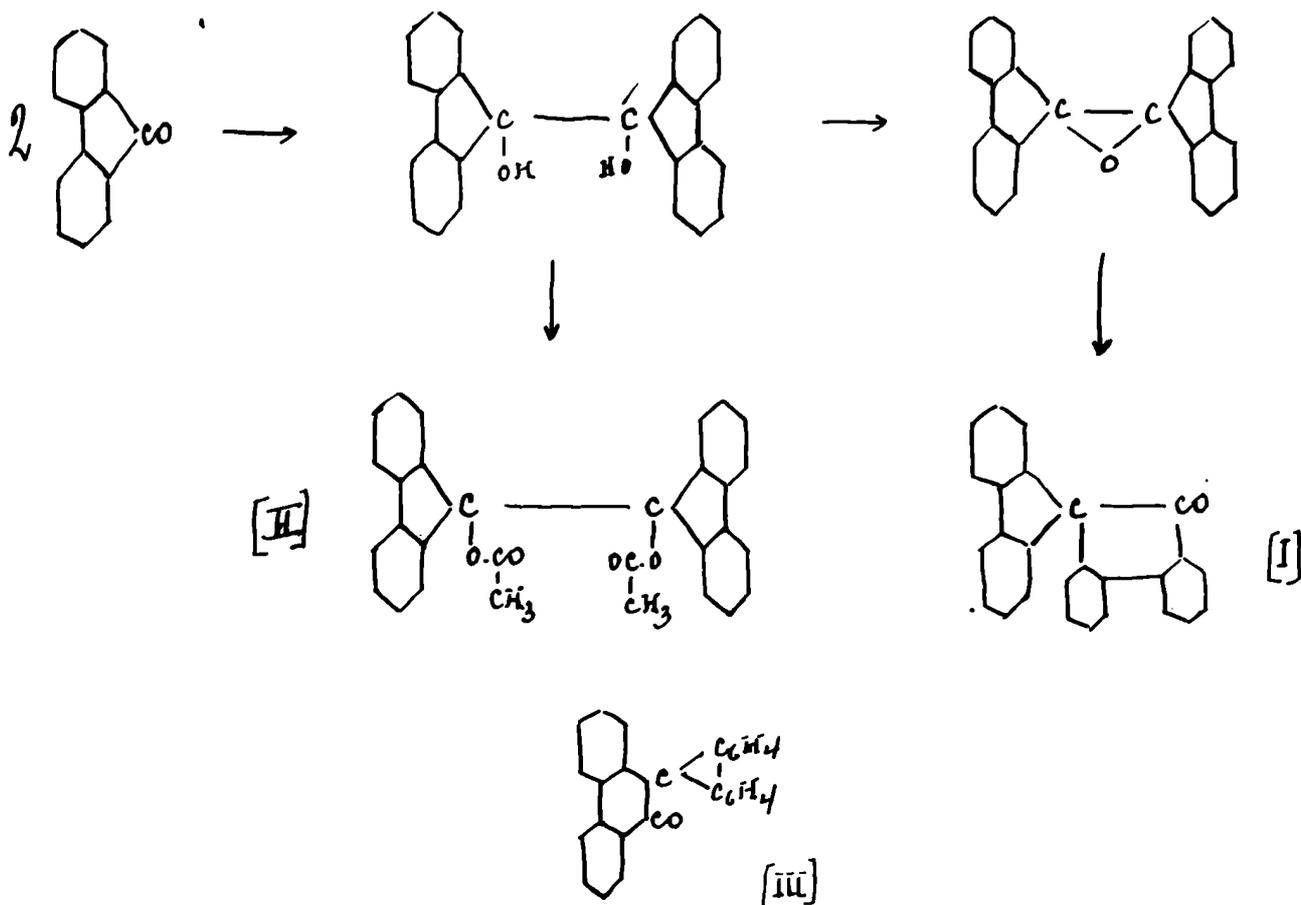
CONSTANTES FISICAS. La fluorenona cristaliza del alcohol en láminas amarillas claro, rómbico-bipiramidales (Vog Reusch, A., t.193 p.118), fusibles a 83°5-84° según Fittig y Ostermayer (A., t.166m, p.374) y a 82°-83° según Wislicenus y Waldmüller (B., t.41, p.3339).-

Según Kerp (B., t.29, p.228) existe una pseudo-forma, en cristales rojos-oscuros, fusibles a 85°. Así mismo Stolbe, (B., t.44, p.1481) admite las dos formas.-

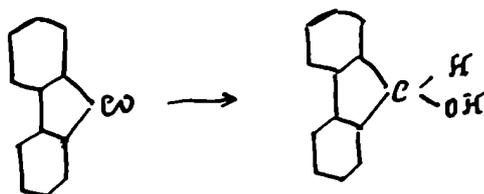
La fluorenona hierve a 341°5 (corregido) a 760 mm., según Graebe y Ratenau (A., t.279, p.258). Es lentamente arrastrable con vapor de agua (Fittig y Ostermayer, loc.cit.). Insoluble en agua, es muy soluble en alcohol y en éter (Fittig y Ostermayer, loc.cit.). Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado dando coloración violeta que desaparece por dilución con agua (Wislicenus y Waldmüller, loc.cit.). Sobre el estado de ^{la}fluorenona en esa solución, han hecho estudios Oddo y Casalino (Gazz., t.47 (II) p.232-43).-

PROPIEDADES QUIMICAS.

A) Reducción. La reducción de la fluorenona en medio etéreo con cloruro de acetilo y zinc en polvo ha sido estudiada por Klinger y Lonnes (B., t.29, p.2154) y su origen, como principal producto, a la β-tetrafenilen-pinacolina (I), láminas incolores (de benceno), fusibles a 258°. Se forma, además, di-acetato de tetrafenilen-pinacona, hojuelas fusibles a 270°, y muy poco 9-9 bifenilen-10-fenantrona (III) (10-oxo-9-bifenilen-dihidro-fenantreno), tablas prismáticas fusibles a 258° (Graebe y Stindt, A., t.291, p.5, Schlenk y Bergmann A., t.463 p.210).



Una reducción más enérgica, mediante el empleo de amalgama de sodio (Barbier *A.Ch.Phys.*, (5), t.7, p.504) o bien con ácido acético y zinc en polvo (Kerp, *Ber.* t.29, p.230) o con amoníaco o potasa alcohólica y zinc en polvo (Werner y Grob *Ber.*, t.37, p.2896) conduce al fluoreno.



Finalmente por reducción con ácido iodhídrico y fósforo rojo (Graebe, *B.*, t.7, p.1625) o con zinc en polvo al rojo, (Fittig, *B.*, t.6, p.187; Fittig y Schmitz *A.*, t.193, p.135) se obtiene fluorene.-



Sobre reducción fotoquímica en presencia de diversos alcoholes ha hecho estudios Cohen (*Bull.*, t.27, p.876).

B) Oxidación. La mezcla crómica transforma la fluorenona en anhídrido carbónico y agua (Fittig y Schmitz, *A.*, t.193, p.119). La solución alcalina de permanganato de potasio la oxida lentamente dando ácido ftálico (Anschütz y Japp., *B.*, t.11 p.213)

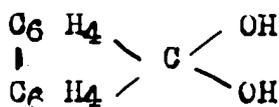


Fundida con hidrato de potasio, da ácido difenil-2-carbónico (Fittig y Ostermayer, *A.*, t.166, p.374).



Hidratos - Productos de adición - Sales.

Calentando 9-acetoxifluorene con ácido clorhídrico concentrado, Schmidt y Mezger (*B.*, t.39, p.3900) obtienen un compuesto al que atribuyen la fórmula:



Se presenta en hojuelas (de alcohol) de fusión 94°, muy soluble en ácido sulfúrico concentrado caliente con coloración azul de acero y en frío con coloración

ción azul verdosa. Diluyendo estas soluciones con agua y saturando con hidrato de sodio, la coloración desaparece. Calentado con anhídrido acético se obtiene fluorenona. No se ha conseguido obtener ni acetyl, ni benzoyl derivado, ni tampoco metil-éster.-

Schmidt y Bauer, (B., t.38, p.3759), por acción del ácido nítrico de $d_{20} = 1,45$ sobre la fluorenona, a 0° , obtienen un compuesto $C_{13} H_8 O + NO_2 H$, en agujas rojo naranja, que se descompone al aire o por acción del agua en sus componentes.-

La fluorenona da compuestos de adición con diversas sales metálicas, fenoles, etc., compuestos que según Mayer (B., t.43, p.157) pueden ser agrupados en dos tipos: unos violetas y los otros en distintos tonos del naranja.-

Se pueden citar:

Tricloroacetato, agujas naranjas F. 58° (A., t.388, p.165).

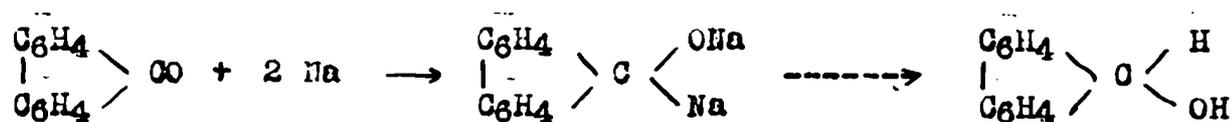
Mercurio cloruro, cristales amarillo pardo (A., loc.cit.).-

Aluminio bromuro, agujas rojo muy oscuro (A., loc.cit.).-

Con alfa naftol da un producto de adición en agujas naranjas, de fusión 66° a 67° y otros con mayor proporción de alfa naftol, en cristales rojos, fusibles a 89° .-

Da también derivados con otros fenoles.-

Otras propiedades químicas. Con sodio metálico, en medio etéreo y por agitación prolongada, da un derivado disódico (Schlenk y Bergmann, A., t.463, p.208) que por hidrólisis con alcohol origina fluorenol.-

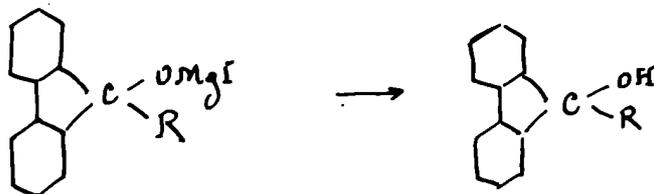


Con amido de sodio, en caliente, da un compuesto que el agua descompone dando la amida del ácido difenil-2-carbónico (Haller y Bauer, C.R., t.147, p.826).-



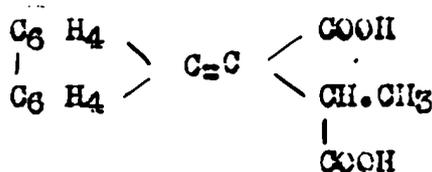
Como cetona que se reacciona con bromuros y yoduros de alquil magnesio dando alcoholes terciarios. Ullmann y Wurstenberger (B., t.37, p.73; t.38, p.4105), Kliegl, (B., t.38, p.284), Schlenk y Bergmann, (A., t.463, p.214), Ferrer (An.Soc. Esp. Quim. y Fis., 1922, p.459), Gomberg y Nishida (Am.Ch.Soc., t.45, p.190) han pro-

parado así 9-hidroxi-9-fenil, 9-hidroxi-9-metil, 9-hidroxi-9-etil, 9-hidroxi-9-benzil, 9-hidroxi-9-alfanaftil, 9-hidroxi-9-isopropil-fluorene, es decir, en general, 9-alquil o aril-difenilén-carbinoles.



Grignard y Courtot, (C. R., t.152, p.272) operando con bromuro de magnesio indenoilo han obtenido el indenil-difenilén-carbinol.-

La fluorenona, con éster etílico del ácido pirotárrico y etilato de sodio, da ácido metil-difenilén-itacónico (Stobbe, Gollücke, B., t.39, p.1068).



Según Schlenk (A., t.368, p.286) con p.fenilendiamina, en alcohol, se combina dando una quinhidrona $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$.

Por substitución del oxígeno de $\text{C}=\text{O}$ por $=\text{NR}$, y por doble descomposición del resto amino de los anillos con amoníaco y aminas o hidrazonas, Reddelien (B., t.43, p.2478; t.46, p.2718; t.47, p.1355; t.54, p.3121 y 3132; J.prakt.Ch., (II), t.91, p.213) ha obtenido una serie de derivados: fluorenona-anilo $(\text{C}_6\text{H}_4)_2=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ agujas amarillo oro F.89°, fluorenona-p.toluidina $(\text{C}_6\text{H}_4)_2=\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, agujas de color oro; fluorenona p-aminodifenilo, E. 186°, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$; fluorenona anilo p.carbónico E.253° $(\text{C}_6\text{H}_4)_2=\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$; fluorenona-imida $(\text{C}_6\text{H}_4)_2=\text{C}=\text{NH}$ del anilo con amoníaco, F.124°, fluorenona metil-imida, del anilo con metil-amina, F.110°-111°; fluorenona-benzoil-hidrazona, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2=\text{C}=\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, F.171° de fluorenona-anilo y benzoilhidrazina.

DERIVADOS CARACTERÍSTICOS - OXIMA .

Ha sido preparada por Spiegler (M., t.6, p.195) por acción del clorhidrato de hidroxilamina en medio alcohólico. Por un procedimiento prácticamente análogo, la han obtenido Schmidt y Söll (B., t.40, p.4258).

Wislicenus y Waldmüller (B., t.41, p.3385) tratan, para obtenerla, la fluorenona en solución alcohólica-etérea con nitrito de etilo o de amilo en solución de éter, en presencia de etilato de sodio y descomponen con agua la sal potásica formada.-

Cristaliza de cloroformo o de éter de petróleo en agujas amarillo claro, fusibles a 192° (Spiegler, loc.cit.), 193°-194° (Schmidt y Söll, loc.cit., Wegerhoff, A., t.252, p.36), 195° (Wislicenus y Waldmüller, loc.cit.).-

Con ácido acético y zinc en polvo se reduce a 9-aminofluoreno (Wegerhoff, loc.cit., Kerp., B., t.29, p.261; Schmidt y Stützel, B., t.41, p.1246).-



Reducida con estaño y ácido clorhídrico fuente de 9-aminofluoreno, 9-oxi-fluoreno y un compuesto en prismas rojos, fusibles a 254°-255° de fórmula $C_{26}H_{18}O$ (Schmidt y Stützel, A., t.370, p.4). Calentada con cloruro de zinc a 275° da fenantridona (Pictet y Gosset, C., 1897 (I), p.413). A igual resultado se llega con pentacloruro de fósforo (Wegerhoff, loc.cit.).-

Por pasaje de ácido clorhídrico seco en una solución etérea de la oxima se obtiene clorhidrato $(C_6H_4)_2C=N.OH.HCl$, agujitas anaranjadas (éter acético) (Wegerhoff, loc.cit.).-

Por dilución de la oxima en solución de hidrato de sodio se obtiene la sal sódica, laminillas amarillo claro, que se descomponen a 250°, sin fundir, solubles en agua, insolubles en éter (Wegerhoff, loc.cit.). $(C_6H_4)_2C=N.ONa$.-

La sal potásica $(C_6H_4)_2C=NOK$ se presenta en agujitas blanco amarillento estables al aire, descomponibles a 210°-220°, dando con agua hidrato de potasio y la oxima (Wislicenus y Waldmüller, loc.cit.).-

Calentado con anhídrido acético se obtiene el acetato (Wegerhoff, loc.cit.) Schmidt y Söll, loc.cit.) $(C_6H_4)_2C=N.O.CC-CH_3$ que se presenta en agujas amarillito claro (alcohol) fusibles a 76°-79°, muy soluble en benceno y en cloroformo, soluble en alcohol y en éter.-

Con cloruro de benzilo da el benzoil derivado $(C_6H_4)_2C=N.O.C.C_6H_5$, cristales de color amarillo brillante (Schmidt y Söll, loc.cit.).-

Con sulfato dimetílico, en solución de hidrato de sodio da el éter metílico $(C_6H_4)_2C=N.OCH_3$, agujas rojo-amarillo (alcohol) de fusión 145°-146° (Schmidt y Söll, loc.cit.).-

HIDRAZONAS. La hidrazona $(C_6H_4)_2=C=N.NH_2$, ha sido obtenida por Staudinger y Gaule (B., t.49, p.1951). Se presenta en láminas amarillas fusibles a 149°. De ella han obtenido el difenilenediazometano $(C_6H_4)_2=C < \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}$ y por oxidación Wieland y Rosen (A., t.381, p.229) han preparado la fluorenona cetazina; agujas rojo oscuro, fusibles a 259°.-

La fenilhidrazona, fusible a 151°-151°5. $(C_6H_4)_2=C=N.NH-C_6H_5$

La p.nitrofenilhidrazona, fusible a 269°. $(C_6H_4)_2=C=N.NH-C_6H_4-NO_2$

La difenil hidrazona, fusible a 149°. $(C_6H_4)_2=C=N-N-(C_6H_5)_2$

SEMICARBAZONA fusible a 222°. $(C_6H_4)_2=C=N-NH-CO.NH_2$

NITRACION DE LA FLUORENONA. Por nitración de la fluorenona con ácido nítrico concentrado, en frío, Schultz (A., t.203, p.103), obtienen 2-nitrofluorenona, obtenida luego por síntesis por Ullmann y Mallet (B., t.31, p.1694) a partir de la nitroaminobenzofenona y por Diels por oxidación del 2-nitrofluorene.

Nitrando la 2-nitrofluorenona, se obtiene la 2-5-dinitrofluorenona (Schultz A., t.203, p.103).-

Por nitración enérgica de la fluorenona, se obtienen 2-5-7 trinitrofluorenona y 2-3-6-7 tetranitrofluorenona (Schmidt, B., t.38, p.3758 y A., t.390, p.210)

DERIVADOS CLORADOS DE LA FLUORENONA.

Goldschmidt y Schranzhofer, por pasaje de cloro por una solución cloroformica de fluorenona, en presencia de un poco de iodo, obtienen agujas amarillas, (de alcohol diluido) fusibles a 115°, de una x-clorofluorenona, que da una fenilhidrazona fusible a 139°-141°.-

Debe tratarse de una mezcla de 2-cloro, 2-7-dicloro y quizás 5-clorofluorenona.-

Los mismo investigadores, separan, además, otro producto que cristaliza en agujas amarillas, de fusión 188°-189° y que probablemente, debe ser 2-7-diclorofluorenona.-

Hodgkinson y Matthews, (J.Ch.Soc., t.43, p.170) por oxidación con ácido crómico del diclorofluorene, -seguramente 2-7 impuro-, por ellos obtenido, preparan una x-x' diclorofluorenona, cristales amarillo claro, de fusión 152°, que destila sin descomposición.-

Schmidt y Wagner (A., t.387, p.147) por calentamiento de la 2-7-dinitrofluorenona con pentacloruro de fósforo, obtienen 2-7-9-9 tetraclorofluorene que hervido con agua da 2-7-diclorofluorenona.

Cristaliza de alcohol en agujas largas, amarillas, fusibles a 186°-187°. Con cobre en polvo da 2-2'-7-7' tetracloro bis bifenileno etileno, fusible arriba de 280°.

Obtiene de ella un fenilhidrazona fusible con descomposición a 186°-187°, una semicarbazona que se descompone a 245° y una oxima que se descompone a 243°.-

CAPITULO V

DERIVADOS BROMADOS DE LA FLUORENONA

Schmidt y Bauer (B., t.38, p.3766) preparan, por adición de bromo a baja temperatura sobre fluorenona, un dibromuro de fluorenona, $C_{12}H_8CO.Br_2$ pero no aseguran su pureza.-

Montagne y Moll van Charente (R., t.32, p.164), por acción del calor sobre la 2-6-dibromobenzofenona, obtienen la 1-bromofluorenona, fusible a 138° y que hierve a 385° con descomposición.

Schmidt y Bauer, (B., t.38, p.3767) por calentamiento de la fluorenona con agua y bromo, en tubo cerrado, a 100°, obtienen la 2-bromofluorenona, análoga a la que obtienen por calentamiento de 2-bromofenantraquinona con solución al 10% de hidrato de potasio.-

Se presenta en agujas amarillas (de ácido acético) fusibles a 134°, poco solubles en éter, alcohol metílico y etílico, y en ácido acético, muy solubles en cloroformo y benceno. Su solución en ácido sulfúrico es de color pardo y éste se hace más intenso por calentamiento.-

Schmidt y Bauer (loc.cit.) han preparado su fenilhidrazona, agujas rojas, fusibles a 148°, su oxima agujas amarillas, fusibles a 194°-195° y su semicarbazona copos amarillos fusibles más o menos a 235°. La oxima ha sido obtenida también por Schmidt y Junghaus (B., t.37, p.3558 y 3568).-

Hodgkinson y Matthews (J.Ch.Soc., t.43, p.165) por oxidación de bromo fluoreno por ellos obtenido, con anhídrido crómico y ácido acético, obtienen una monobromofluorenona en agujas rojo oscuro, fusibles a 104°. Al mismo resultado llegan Graebe y Hantz, (A., t.290, p.238).-

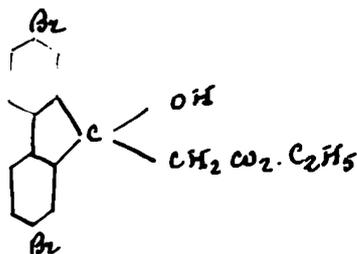
Claus y Erler (B., t.19, p.3155) por calentamiento de un ácido x-bromodifenil-2-2'-dicarbónico, obtienen una x-bromofluorenona que cristaliza del alcohol en laminillas amarillo claro, fusibles a 222°, que subliman sin descomposición, solubles en éter y en benceno, poco solubles en alcohol frío. Con zinc en polvo, al rojo, da fluoreno.-

Montagne y Moll van Charente (R., t.32, p.164), por acción del calor sobre la 2-4 o 2-4' dibromobenzofenona a 400°-410°, obtienen la 1-3-dibromofluorenona, cristales amarillos (de alcohol) fusibles a 225° y que hierven a 430°, descomponiéndose.-

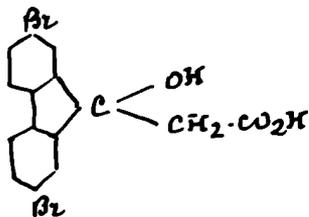
La 2-7-dibromofluorenona ha sido obtenida por diversos investigadores ya sea por acción directa del bromo sobre la fluorenona (Goldschmidt y Schranzhofer, M., t.16, p.812), ya sea por calentamiento de la fluorenona, bromo y agua en tubo cerrado a 150°-160° (Schmidt y Bauer, B., t.38, p.3753) ya sea por oxidación con dicromato de sodio en medio acético glacial y en caliente, del dibromofluorene (Holm, B., t.16, p.1081; Hodgkinson y Matthews, J.Ch.Soc. t.43, p.165; Werner y Egger, B., t.37, p.3029), ya sea por destilación con óxido de calcio del ácido 4-4' dibromo-difenil-2-2'-dicarbónico (Stahrfoss, Bull., t.29, p.144). Su constitución ha sido establecida por Schmidt y Bauer (loc.cit.) al obtenerla por calentamiento de la 2-7-dibromofenantraquinona con solución al 10% de hidrato de potasio.-

Se presenta en agujas amarillo claro (por sublimación) fusibles a 197°-198° (Holm., loc.cit.) o a 202° (Werner y Egger, loc.cit.; Schmidt y Bauer, loc.cit.) Es soluble en alcohol, en benceno y en éter calientes. Tratado por bromo y agua en tubo cerrado da 2-3-(?)-7-tribromofluorenona (Schmidt y Bauer, loc.cit.) Fundida con hidrato de potasio, da ácido 4-4' dibromo-difenil-2-carbónico (Holm, loc.cit.)-

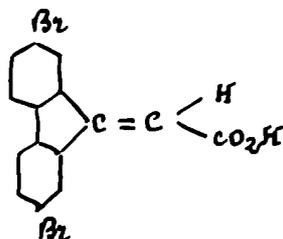
Reducida con fósforo rojo y ácido iodhídrico da 2-7-dibromofluoreno. Con el éster etílico del ácido bromacético y zinc, en presencia de ácido bromhídrico en solución en benceno, se obtiene el éster etílico del ácido 2-7-dibromofluorena-9-oxi-acético (Sieglitz y Jassay, B., t.55, p.2032).



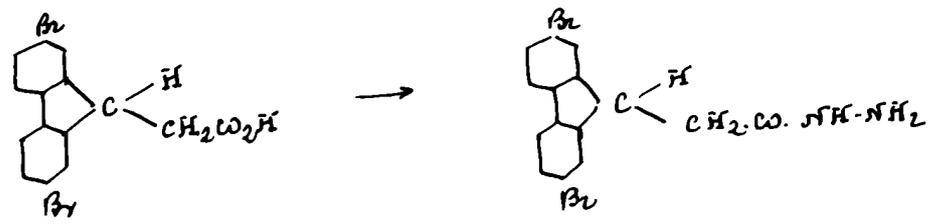
del que pasa luego al ácido correspondiente por saponificación con hidrato de potasio:



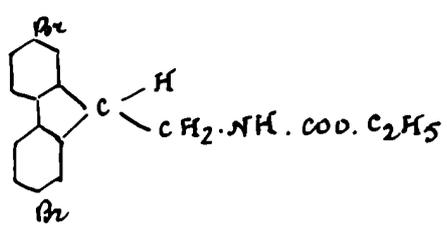
y de éste al ácido dibromo-dibenzofulvene carbónico por acción de ácido sulfúrico concentrado:



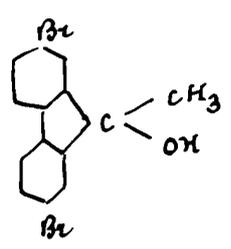
El hidrazido del ácido 2-7-dibromo-9-fluoreno-9-acético:



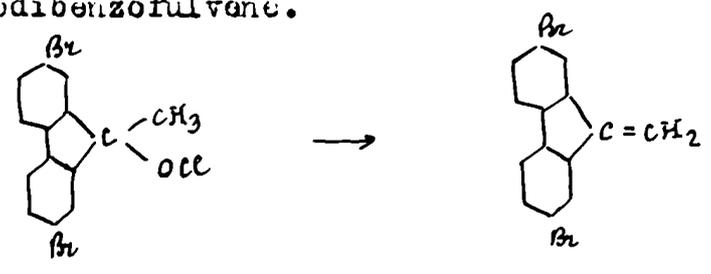
(proveniente de este último se la acción del zinc en polvo y ácido acético y color ídrico a la ebullición sobre el éter etílico del ácido 2-7-dibromo-9-hidroxi-9-fluoreno-9-acético) de el 2-7-dibromo-9-fluoreno-9-acetil-uretano:



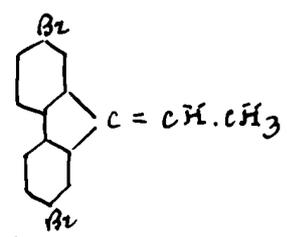
Así mismo la 2-7-dibromo-9-fluoreno-9-acetil-uretano reacciona con el yoduro de metilmagnesio dando 2-7-dibromo-9-hidroxi-9-acetilfluoreno:



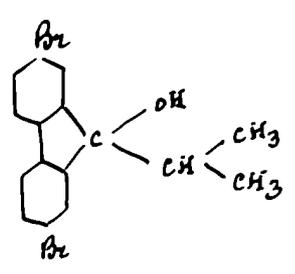
El derivado ciclado de este compuesto origina, por ebullición en ácido acético, el 2-7-dibromodibenzofulvene:



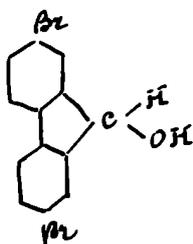
Por un proceso análogo obtienen 2-7-dibromo-9-acetil-9-metil-dibenzofulvene:



Con el yoduro de n-propil magnesio consiguen el 2-7-dibromo-9-n-propil-9-hidroxi-9-fluoreno:



Pro reducción de la 2-7-dibromofluorenona, pasan al fluorenol:



Schmidt y Bauer (loc.cit.) han preparado la semicarbazona, agujitas amarillo claro, descomponible a 240°, la fenilhidrazona, agujas rojo naranja brillantes, fusibles a 192°-193°, la oxima, agujitas amarillo claro, fusible con descomposición a 235°.-

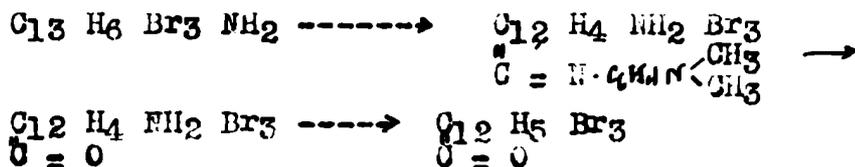
Se han preparado otras dibromofluorenonas, de constitución no estudiadas.

Así Goldschmidt y Schranzhofer (M., t.16, p.820) y Claus y Erler (B., t.19 p.3156) por destilación de un ácido x-x' dibromodifenil-2-2'-dicarbónico con cal obtienen, junto con 2-7-dibromofluorenona, un compuesto que cristaliza de alcohol en laminillas amarillo claro, fusibles a 133°, sublimable fácilmente en largas agujas y a la que suponen ser una dibromofluorenona isómero y que designan como gama-dibromofluorenona de la cual Goldschmidt y Schranzhofer obtienen la fenilhidrazona de fusión 252°. Finalmente, éstos mismos investigadores (loc.cit.) obtienen un tercer dibromofluorenona, delta-dibromofluorenona, por calentamiento del ácido difenil-2-2'-dicarbónico con bromo a 200°. Se presenta en agujas lanosas, amarillo claro, fusibles a 262° y sublimables.-

Schmidt y Bauer, (B., t.38, p.3766) por calentamiento de la 2-7-dibromofluorenona con agua y bromo en tubo cerrado a 160°-170° obtienen un derivado tribromado, agujas amarillo claro (de ácido acético) fusibles a 180°-181°, muy solubles en benceno y en cloroformo, soluble en ácido acético, en éter, en alcohol etílico y metílico. Su solución en ácido sulfúrico concentrado es parda. La consideran como 2-3-7-tribromofluorenona.

Da una fenilhidrazona, agujitas amarillo naranjas, fusibles a 227° con descomposición, una oxima, agujitas amarillo claro, fusibles a 243° con descomposición y una semicarbazona, agujitas amarillo claro, ~~funden a 350°~~ que no funden a 350°.-

Ecker y Langecker, (J.prak.Ch.,t.118,p.276) por acción del bromo sobre 2-aminofluorene obtienen un 2-aminotribromofluorene, el cual transformado en el correspondiente azometino con p.nitrosodimetilanilina, da, por hidrólisis de éste con HCl, la tribromoaminofluorenona correspondiente. Se presenta en agujas de color rojo, fusibles a 279°. Eliminado luego el aminogruo por diazotación en ácido sulfúrico concentrado, hirviendo el diazoico con alcohol y óxido ~~cuproso~~ cuproso, obtienen la correspondiente tribromofluorenona, que cristaliza del tolueno en agujas amarillas fusibles a 267°-268°.-



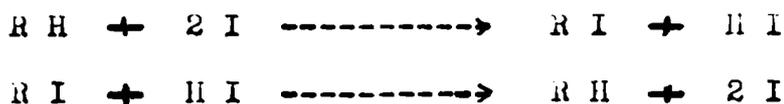
Su punto de fusión demuestra que es distinta a la tribromofluorenona de Schmidt y Bauer.-

PARTE EXPERIMENTAL (1)

IODODERIVADOS.

De todos los moniododerivados del fluorene posibles, sólo uno es conocido: el 9-iodofluorene, que, como se ha indicado en la parte teórica, ha sido obtenido por A. Manscheidt (J. Soc. Chim. Russe, t.58, p.39 (1926)).-

Dado que uno de los núcleos del fluorene parece orientar un sustituyente en el segundo núcleo y normalmente en posición -2-, era lógico intentar ensayar la ioduración directa, operando, claro está, en condiciones de evitar que el ácido iodhídrico formado, impida la ioduración por deshalogenación inmediata del derivado producido:



Como es sabido, se recurre para ello al empleo de oxidantes capaces de transformar el ácido iodhídrico en iodo o bien se fija el ácido iodhídrico mediante la lejía ~~de soda~~ alcalinas o carbonatos alcalinos.

Para la sustitución de hidrógeno cíclico por iodo se recurre ya sea al empleo de ácido iódico (Kekulé, A., t.137, p.162), o también al óxido mercuríco (Föhl, Ber. t.25, p.1522) o el ácido sulfúrico fumante (Javalta, patente alemana 50177), o, finalmente, el ácido nítrico (Datta y Chatterjee, J. Ch. Soc., t.39, p.440). Los ensayos efectuados empleando éstos oxidantes no han dado resultado.

Así, el fluorene, en solución en ácido acético cristalizabile, hervido a reflujo con iodo y ácido iódico quedó inatacado. Igualmente el fluorene, en solución alcohólica, hervido a reflujo, con iodo y óxido mercuríco, no sufre alteración.

Con ácido sulfúrico fumante no se ha ensayado, dado que de acuerdo con Courtot y Geoffroy hay fácil disulfonación. Finalmente, el ensayo hecho de acuerdo con el procedimiento de Datta y Chatterjee, operando en una solución ^{en} tetracloruro de carbono, da, sobre todo, derivados nitrados del fluorene y fluorenona.

Ulteriormente a estos ensayos, Korozinski, Karłowska y Kierzek, (Bull, (4), t. 41, p.65), han repetido los ensayos de ioduración directa del fluorene, con resultados siempre nulos.-

(1) En todas las experiencias realizadas se ha utilizado fluorene Kalbaum, de fusión 113°.

En vista de éstos fracasos, por lo demás fáciles de prever, dado que la ioduración directa, de hidrocarburos aromáticos constituye un proceso poco práctico en la mayoría de los casos, se recurrió al camino lógico que conduce normalmente a los derivados iodados en el núcleo: empleo de la reacción diazoica.

Seguendo las indicaciones de Diels (B. (1901), p.1759), se preparó el 2-nitrofluoreno mediante ~~el~~ ácido nítrico de densidad 1,40, operando a 60°-70° en medio acético glacial. El derivado nitrado obtenido se redujo a 2-aminofluoreno empleando como reductor estaño y ácido clorhídrico en medio acuoso alcohólico y descomponiendo la sal doble de aminofluoreno y cloruro estañoso con exceso de solución concentrada de hidrato de sodio.

El 2-aminofluoreno así preparado se diazotó siguiendo las directivas dadas por Diels y se empleó la solución de clorhidrato de 2-fluoreno-diazonio para la obtención del 2-iodofluoreno.-

Posteriormente Korczynski, Karlowska y Kierzek (loc.cit.) ensayaron preparar el 2-iodofluoreno siguiendo el método indicado a objeto de obtener, mediante la reacción de Ullmann con cobre en polvo, la unión de dos núcleos fluorénicos en posición 2-2', - pero no consiguieron ni el 2-iodofluoreno ni ninguno de los 2-halógenofluorenos, explicando este fracaso por la excesiva estabilidad de las sales del 2-fluorendiazonio.-

No hay duda de que estos compuestos son, comparados con los derivados diazonio del benceno, por ejemplo, sumamente estables, tanto que la diazoación se hace corrientemente a 40° y que la sensibilidad de las sales sólidas al calor y al choque es incomparablemente menor que la de los compuestos diazonio conocidos estando su manejo exento de los inconvenientes que presentan otros derivados del mismo tipo.-

Pero esta estabilidad no es óbice para que, en condiciones adecuadas de tiempo y temperatura se llegase a transformarlos en derivados halogenados mediante la ya clásica reacción de Sandmeyer. Su mayor estabilidad no les quita pues, las propiedades normales de los diazoicos.

Por lo demás, el método utilizado por los autores citados no creo reporte mayores beneficios puesto que si bien la transformación del clorhidrato de fluorenil-2-hidracina en 2-iodofluoreno se hace con buenos rendimientos (la memoria no indica el porcentaje), la obtención de esta fluorenilhídracina, preparada por Diels, no tiene un rendimiento muy aceptable.-

Comentarios semejantes han sido hechos en el trabajo de Korczynski, Karlowa-
kain y Kierzek por Courtot y Vignati en C.R. t.184, p.607, quienes prepararon
con excelente resultado el 2-iodofluorene, mediante la transformación del clo-
rhidrato de 2-fluorenediazonio con ioduro de potasio.

El método de preparación que se ha seguido en más o menos el mismo que uti-
lizó Schlenk para obtener el 4-iodobifenilo (A., t.368, p.304) sustituyendo la
destilación a presión reducida, por un arrastre con vapor de agua sobrecalen-
tado. Se ha ensayado así mismo el procedimiento de Schwalbe y Wolff (B., t.44
p.234), aplicado por Tucker (J.Ch.Soc., t.125, p.1144) para preparar el 3-iodo
carbazol, por descomposición del correspondiente ioduro de carbazol-diazonio
seco, con acetona. Los rendimientos ~~obtenidos~~ obtenidos con éste proce-
dimiento han sido sensiblemente menores y además son muy molestos los produc-
tos secundarios (iodoacetona probablemente) fuertemente lacrimógenos que se for-
man.-

El 2-iodofluorene obtenido se presenta cristalizado de alcohol etílico o
de ácido acético glacial en pequeñas escamas blancas, brillantes, fusibles a
128°, que calentadas subliman dando un ligero olor aromático. Destila sin des-
composición.-

Es poco soluble en alcohol metílico y etílico fríos, lo mismo que en ácido
acético frío; en estos disolventes a la ebullición, se disuelve bien, separán-
dose cristalino por enfriamiento. En tetracloruro de carbono, en cloroformo
en éter, en piridina, en benceno y sobre todo en acetona, es fácilmente solu-
ble. En ácido sulfúrico concentrado se disuelve sin coloración.-

Tratado en solución en ácido acético glacial, a la ebullición y gota a gota
en ácido nítrico de densidad 1,40, se obtiene, por enfriamiento, un derivado
nitroado, probablemente el 2-iodo-4-nitrofluorene cristalizado en pequeñas
agujas amarillas fusibles 240°-245°, poco solubles en alcohol etílico y en á-
cido acético glacial a la ebullición. Su constitución queda por establecerse.
Oxidado con bicromato de sodio en solución en ácido acético glacial, a la ebu-
llición, se transforma en la correspondiente fluorenona que cristalizada de al-
cohol etílico hirviendo, se presenta en agujas amarillo intenso, brillantes,
fusibles a 146°-147°.-

Es poco soluble en alcohol etílico y metílico y en ácido acético fríos, bas-

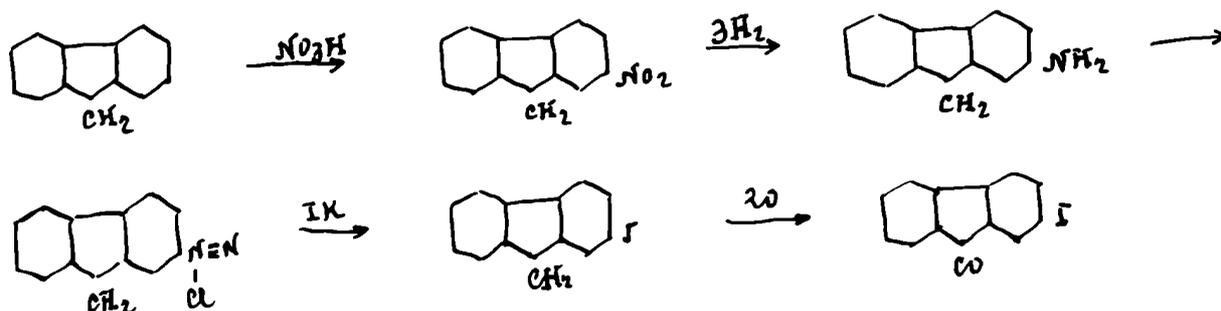
tante soluble en esos disolventes a la ebullición, de los que se separa, por enfriamiento, bien cristalizada. Es igualmente soluble en cloroformo y menos en benceno. Todas sus soluciones son amarillas.-

En ácido sulfúrico concentrado se disuelve con coloración violeta-rojiza no muy pronunciada, que no se intensifica por calentamiento.-

Esta fluorenona da con fenilhidrazina una fenilhidrazona, que cristalizada del ácido acético se presenta en pequeñas agujas amarillas, fusibles a 149°.-

Así mismo, con clorhidrato de hidroxilamina da la correspondiente oxima que se presenta en agujas amarillo claro, afieltrados, fusibles a 180°-181°, cuando se recristaliza de alcohol diluido.

En cuanto a la constitución del 2-iodofluorene y su fluorenona obtenidos, queda perfectamente establecida por el mismo procedimiento empleando en la preparación, procedimiento que formulo a continuación:



puesto que la constitución del 2-nitrofluorene utilizado como punto de partida ha sido rigurosamente establecida por Strassburger (B., t.17, p.107).-

Con el 2-iodofluorene, se ha tratado de obtener el correspondiente magnesiano, aplicando la técnica corriente de Grignard pero sin mayor resultado, aun despues de 12 horas de ebullición en éter. La eliminación del éter y el reemplazo de éste por xilene, tampoco dió resultado, ni aún despues de 12 horas de contacto. A pesar de éste fracaso me propongo intentar de nuevo preparar el magnesiano, ensayando otras técnicas.

Por lo demás Korczynski, Karlowska y Kierzek (loc.cit.), tampoco han conseguido obtener el magnesiano, aun operando con magnesio fuertemente activado.

EXPERIENCIAS

Acción del iodo sobre el fluorene en presencia de ácido nítrico.

5 gramos de fluorene disueltos en 100 cc. de tetracloruro de carbono, se calientan a reflujo con 8 gr. de iodo pulverizado, agregando poco a poco 5 cc. (exceso) de ácido nítrico de densidad 1,40 para oxidar el ácido iodhídrico. Después de 3 horas se deja enfriar, se trata con solución de hidrato de sodio al 20% para eliminar el ácido nítrico y el iodo (una parte del iodo cristaliza por enfriamiento), lava con agua, seca con cloruro de calcio y elimina el tetracloruro de carbono. El residuo, de color amarillo anaranjado, viscoso, se hirvió con alcohol se filtró en caliente y, por enfriamiento, se obtuvo una masa viscosa que abandonada en desecador sulfúrico durante muchos días, no cristalizó.-

Sometida a un arrastre con vapor sobrecalentado, dió una pequeña cantidad de un producto blanco, que cristalizado en alcohol funde a 113°5 y no da la reacción de Beilstein.-

Acción del iodo sobre el fluorene en presencia de óxido mercuríco.

5 gr. de fluorene se hierven a reflujo con 10 gr. de óxido mercuríco, 8 gr. de iodo en 200 cc. de alcohol de 96°, durante 6 horas. Se filtra en caliente para eliminar el óxido mercuríco, se separa el alcohol por destilación, se agita el residuo con solución al 20% de hidrato de sodio para extraer el iodo, lava con agua y seca. Se cristaliza en alcohol, obteniéndose así un producto semicristalino, blanco amarillento, que funde a 113°.-

Una determinación de iodo dió 0,75%. Se trata pues de fluorene con algo de iodo, probablemente retenido como impureza.-

Acción del iodo sobre el fluorene en presencia de ácido iódico.

5 gr. de ^{fluorene} ~~fluorene~~ disueltos en 100 cc. de alcohol se hierven, a reflujo, con 8 gr. de iodo y 0,50 gr. de ácido iódico durante 5 horas.-

Como en los casos anteriores, no hay tampoco fijación de iodo.-

2-Nitrofluorene (Diels, B., t.34, p.1759).-

30 gr. de fluorene se disuelven en 250 cc. de ácido acético glacial operando en caliente. Una vez todo disuelto, se deja bajar la temperatura a 50° y se agrega gota a gota, agitando, 40 cc. de ácido nítrico de densidad 1,40 cuidando de que la temperatura no pase de 80°-85°.-

Por enfriamiento, el líquido se transforma en una papilla de finísimas agujas de color amarillo claro de 2-nitrofluorene prácticamente puro.-

El rendimiento es de 90-100% del fluoreno empleado. El producto obtenido funde a 153°. El producto ^{puro} funde a 156° (corregido).-

Notas. Conviene, en caso de que durante la nitración ^{el} ~~ese~~ producto se tome en masa, volver a disolver por cuidadoso calentamiento en baño maría, sin pasar de 80°, antes de agregar más ácido nítrico.-

Una vez frío el producto, se deja unas horas y se recoge sobre filtro, a la trompa, se agota bien y se lava dos o tres veces en 20 cc. de alcohol cada vez, de modo de eliminar una buena parte de los ácidos. Luego se deja secar a la temperatura ambiente y se completa la ^{de} ~~de~~secación en la estufa a 50°-60°. El 2-nitrofluoreno así obtenido, está en condiciones de ser empleado para preparar la correspondiente amina. El rendimiento en estas condiciones es de 85% más o menos y el producto funde a 154°.-

2-Aminofluoreno (Diels B., t. 64, p. 1759).-

30 gramos de 2-nitrofluoreno seco y finamente pulverizado se suspenden en 1000 cc. de alcohol de densidad 0,87, se agrega una solución de 10 gr. de cloruro cálcico en 15 cc. de agua y 300 gr. de zinc en polvo fino y se calienta dos horas a reflujo. Hecho esto, se filtra caliente y el filtrado se vierte en un gran exceso de agua; en seguida precipita el 2-aminofluoreno en una papilla de finísimos cristales que se recoge sobre filtro, a la trompa, lava con agua ~~ga~~ ~~ta~~ se agota perfectamente y seca.-

Rendimiento: 85% del teórico. El producto es bastante puro fundiendo a 123°, mientras que el amino recristalizado en alcohol diluido funde a 130° (corregido)

Notas. El método de Diels es cómodo, pero exige un gran consumo de zinc en polvo, bien fino. Como en un momento dado no disponíamos de este producto por haberse agotado la existencia en plaza, tratamos de prepararlo, pero como el grado de fineza del polvo obtenido dejaba mucho que desear con respecto al producto comercial, los rendimientos bajaron mucho.-

Recurrimos ^{entonces} al empleo del estaño como agente reductor siguiendo el procedimiento que a continuación se detalla y que es, en sus líneas generales, el usado por Schlenk y Weickel; (A., t. 368, p. 303) Pummerer y Binapfl (B., t., 54, p. 2779) y van Nove, (Bull., Soc. Chim. Belgique t. 32, p. 52), para preparar el 4-aminobifenilo.-

Se pulverizan finamente 15 gr. de 2-nitrofluoreno y se hace una papilla clara

con suficiente cantidad de alcohol (50-60 cc.), operando en un mortero. Se pasa todo, en un balón de un litro, se agregan 100 cc. de ácido clorhídrico de densidad 1,19 y 30 gr. de estaño en rosetas y se calienta en baño de agua hirviendo hasta que la reacción comience a producirse con cierta energía. Se retira entonces el balón del baño y cuando la reacción que continúa por sí sola, tiende a calmar, se prosigue el calentamiento hasta que haya desaparecido todo el ^{fluoreno} nitrofluoreno. Se filtra entonces en caliente y se deja enfriar, se descompone la sal doble de amina y estaño con un gran exceso de solución concentrada de hidrato de sodio ~~fluoreno~~ suficiente para disolver el hidrato. La amina se recoge luego sobre filtro, a la trompa, se lava con agua, se agota bien y se extrae el producto tres veces en 200 cc. de alcohol hirviendo cada vez. Finalmente los líquidos alcohólicos reunidos se precipitan vertiéndolos en un gran exceso de agua, se recoge la amina sobre Buchner y se seca. La desecación del 2-aminofluoreno debe ser hecha a temperatura ambiente y en lo posible, al abrigo, del aire. En caliente se oscurece alterándose. Lo más práctico es operar en secador sulfúrico y al vacío.

El producto que se obtiene es tan puro como el preparado según el método de Diels y los rendimientos son algo superiores pues se alcanza, con toda facilidad a un 90% del teórico.-

Clorhidrato de 2-fluoreno-diazonio (Diels, B., t.34, p.1761).

Se tritura cuidadosamente 15 gr. de 2-aminofluoreno con 550 cc. de agua y 20g. de ácido clorhídrico de densidad 1,19, se pasa a un balón y se lleva a la ebullición. La solución clara (filtrar si es necesario, en caliente) se enfría rápidamente a 40°, de modo que el clorhidrato se separe lo más finamente posible y se agrega una solución acuosa saturada de 6 gr. de nitrito de sodio, agitando enérgicamente. La sal desaparece y se obtiene una solución clara, amarillo parduzca de la sal de diazonio que puede emplearse, después de filtrar. Si se desea utilizar la sal sólida, basta enfriar exteriormente con hielo y sal: se separa así una papilla de cristales ánculares, amarillos que se recogen sobre Buchner. Para obtenerlos perfectamente puros, se disuelven en alcohol y se precipita con éter.-

El rendimiento es de 14-15 gr. y corresponde al 80% del teórico.

2-7-Iodofluoreno.

La solución acuosa de clorhidrato de 2-fluoreno diazonio obtenida a partir de 15 gr. de 2-aminofluoreno, se vierte, agitando, en una solución de 50 gr. de ioduro de potasio (4 moléculas aproximadamente) en 100 cc. de agua.-

Inmediatamente precipita el ioduro de 2-fluoreno-diazonio, mucho menos soluble que el cloruro, en una masa amarillo intensa y se inicia pronto el desprendimiento lento de nitrógeno. Se deja reaccionar durante 48 horas y luego

se termina la reacción en baño de agua hirviendo durante una hora. Como producto final se obtiene una masa parda que sobrenada un líquido incoloro o ligeramente amarillento. Se la recoge sobre filtro, a la trompa, se lava con solución de bisulfito de sodio para eliminar el iodo libre que puede contener y luego, en caliente, con solución de hidrato de sodio al 10% para extraer el 2-oxi-fluorene formado.-

Hecho esto, se seca el producto, se extrae con 500 cc. de alcohol hirviendo, se filtra en caliente y se decolora por calentamiento en baño de agua hirviente con 10 cc. de solución clorhídrica de cloruro estañoso al 10%. Finalmente se agrega 50 cc. de agua y se deja enfriar; prácticamente se separa todo el iodo-fluorene disuelto, obteniéndose un producto ligeramente amarillo, más o menos cristalino que se recoge sobre filtro, lava con un poco de alcohol de 80° frío y seca, para luego arrastrar con vapor de agua sobrecalentado a 250°.-

El producto de arrastre se cristaliza dos o tres veces en alcohol o en ácido acético glacial.-

Rendimiento: 10-12 gr. (40-50% del teórico).-

Dosaje de iodo.

Sustancia:	0,1645 g.	
IAg	0,1320 g.	
I% calculado para C ₁₃ H ₉ I :	43,5	g.
I% hallado	43,3	g.

Nitración del 2-iodofluorene.

5 gr. de 2-iodofluorene se disuelven en 100 cc. de ácido acético hirviendo y a esta solución se agrega, gota a gota, 6 cc. de ácido nítrico de densidad 1,40. Se produce una reacción enérgica y por enfriamiento se obtiene una masa amarilla que se recoge sobre filtro, a la trompa, lava con un poco de alcohol frío y seca. Por cristalización en alcohol hirviendo se obtienen pequeñas agujas amarillas.-

Dosaje de iodo.

Sustancia :	0,21 gr.	
IAg	0,1455 g.	
I% calculado para C ₁₃ H ₉ I NO ₂	37,68	gr.
I% hallado	37,43	gr.

2-ICDOFLUORENONA.-

10 gr. de 2-iodofluorene en polvo fino se suspenden en 200 cc. de ácido acético glacial y se agrega 34 g. de dicromato de sodio y 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Esta mezcla se calienta a suave ebullición, a reflujo, du-

rante una hora y luego se deja enfriar. La masa pastosa oscura obtenida, se vierte en un exceso de agua, se recoge la iodofluorenona en suspensión sobre filtro, a la trompa, se lava bien con agua para eliminar el dicromato de sodio y se deja secar. El producto obtenido, amarillo intenso, se cristaliza dos veces en alcohol o ácido acético glacial hirvientes.-

Rendimiento: 95% del teórico.

Dosaje de iodo.

Sustancia	0,204 g.
IAg	0,157 g.
I% calculado para C ₁₃ H ₇ O I	41,5 g.
I% encontrado	41,6 g.

FENILHIDRAZONA DE LA 2-IODOFLUORENONA.

2 g. de iodofluorenona se disuelve en 60 cc. de alcohol a la ebullición y se agrega 0,8 gr. de fenilhidrazina (lig.exceso) disueltas en 12 cc. de ácido acético al 50%. Se hierve 5 minutos y por enfriamiento se obtiene la hidrazona en masas amarillas que se recristalizan en alcohol hirviente. Funde a 148°-149°.-

Dosaje de nitrógeno (Kjeldahl)

Sustancia	0,045 g.
Hidrato de sodio N/50 gastado	11,1 cc.
N% calculado para C ₁₃ H ₁₉ N ₂ I	7,07 g.
N% encontrado	6,88 g.

OXIMA DE LA 2-IODOFLUORENONA.

Se calienta en baño de agua hirviente 3 gr. de 2-iodofluorenona con 1 g. de clorhidrato de hidroxilamina, 100 cc. de alcohol y 0,60 gr. de carbonato de bario durante 4-5 horas. Luego se filtra en caliente, lavando el residuo sobre el filtro con alcohol. Por enfriamiento cristaliza la oxima que se lava con agua para eliminar el cloruro de bario que ~~se~~ retiene.-

Por concentración de las aguas madres se obtiene algo más de oxima. Se recristaliza en alcohol diluido. Producto amarillo, que funde a 182°-183°.

Dosaje de nitrógeno (Kjeldahl)

Sustancia	0,052 gr.
HONa N/50	7,3 cc.
N% calculado para C ₁₃ H ₇ I N.CH	4,36 %
N% encontrado	3,98 %

SEMICARBAZONA DE LA 2-IODOFLUORENONA.

0,50 gr. de 2-iodofluorenona se disuelven en 40 cc. de alcohol hirviente y se agrega 0,50 gr. de clorhidrato de semicarbazina disueltos en 5 cc. de agua conjuntamente con 0,70 gr. de acetato de sodio.-

Se hierve unos minutos, se deja enfriar, y despues de 24 horas se recoge sobre filtro la semicarbazona obtenida, se seca y se recristaliza en alcohol de 80%.-

Producto amarillo, amorfo que funde a 250°-260° descomponiéndose.-

Dosaje de nitrógeno (Kjeldahl) (1)k.

Sustancia empleada	0,048 g.
Hidrato de sodio N/50 gastado	19,0 ca.
N% calculado para C ₁₄ H ₁₀ O N ₃ I	11,57 g.
N% hallado	11,00 g.

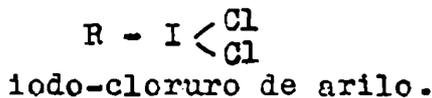
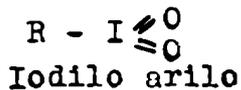
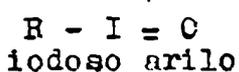
(1) Estos ensayos han sido hechos siguiendo la técnica de Levaltier y Fleury (Journ. Pharm. et Chim. (1924) (7), t.3, p.265).-

2-iodo cloruros, 2-iodoso y 2-iodilo derivados del fluorene y

. DE LA FLUORENONA.

Obtenido el 2-iodofluorene y la 2-iodofluorenona, hemos tratado de estudiar si estos compuestos se comportaban como los iodo derivados de las otras series para dar las combinaciones con iodo tri y pentavalentes, conocidas con el nombre de iodo cloruros, iodoso y iodilo derivados.-

Con estos nombres se designan un grupo interesante de compuestos iodados, que contienen en su molécula iodo tri o pentavalente, respondiendo a los esquemas:



Los primeros compuestos iodados orgánicos con iodo trivalente, fueron obtenidos por Willgerodt (J.pr.Ch.,(2),1886, t.33, p.154).-

Haciendo pasar una corriente de cloro seco en una solución clorofórmica de iodo-bencene o compuestos similares, obtuvo iodocloruros de arilo de fórmula:



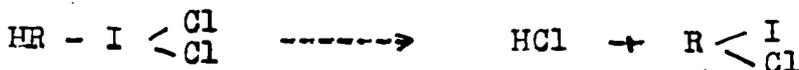
Obtuvo así el iodocloruro de fenilo, agüjas amarillas, (de cloroformo) que a 80° comienza a descomponerse en cloro y iodo-bencene por una parte y en ácido clorhídrico y p.cloriodobencene por otra; a 130° la descomposición es total (Caldwell y Werner, J.Ch.Soc.,t.91,p.529).-

Con igual método preparó el dicloruro de p.iodo-bromo-bencene, el dicloruro de tribromo-iodobencene y el dicloruro de p.iodo-nitro-bencene.-

Hoy día son muy numerosos los compuestos de este tipo en la serie del bencene y sus homólogos, del difenilo y del naftalene.-

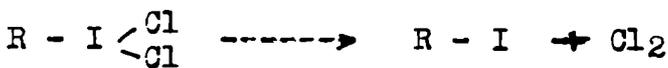
Todos ellos se caracterizan por su coloración más o menos amarilla (puede llegar al rojo pardo) y por su poca estabilidad.-

Se descomponen lentamente en la oscuridad, rápidamente la luz solar dando ácido clorhídrico y un derivado iodo-clorado en el núcleo.



generalmente en posición para si es que está libre.-

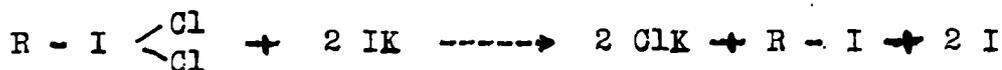
El calor también los descompone según la ecuación:



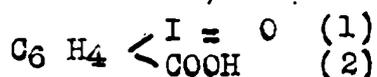
y en parte, según la ecuación anterior. Calentados con alcohol etílico, regeneran el iodo-derivado, oxidando parte del alcohol a aldehído.

Por acción del agua y de las soluciones alcalinas, dan compuestos iodoso y iodilo, por sustitución de cloro por oxígeno.-

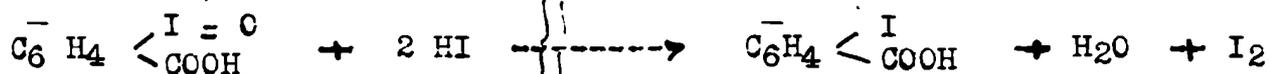
Agitadas con una solución acuosa de ioduro de potasio, separan iodo.



V. Meyer y Wachter en el año 1892 (B., t.25, p.2632), observaron el hecho importante de que el ácido orto-iodo-benzoico tratado con ácido nítrico fumante da el compuesto



que llamaron ácido iodoso benzoico. Tratado con ácido iodhídrico, se reduce a ácido iodo-benzoico.

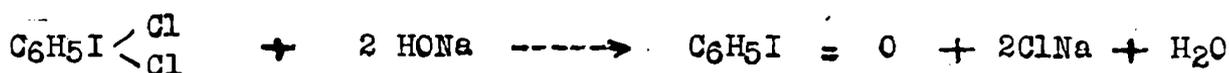


La discusión de las fórmulas de constitución posibles, les llevó a aceptar la indicada más arriba, que correspondía bien al modo de comportarse del ácido iodoso benzoico con el permanganato de potasio, que lo oxida en ácido iodilo benzoico,



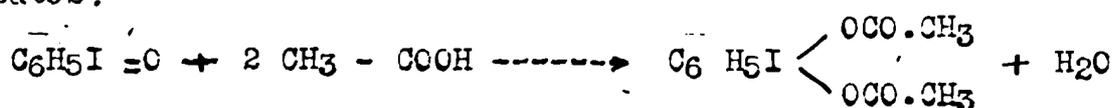
en el cual el iodo funciona como pentavalente.-

Willgerodt, estudiando los compuestos obtenidos en 1886, observó que por acción de los álcalis o del óxido de plata, se transformaban en compuestos similares a los iodoso derivados de V.Meyer y Wachter (B., t.35, p.3494).

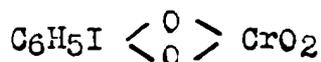


Los iodoso derivados son amorfos, amarillo claro, poco solubles o insolubles en los disolventes orgánicos usuales. Calentados, se descomponen con más o menos energía.-

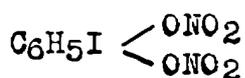
Sus soluciones acuosas, cuando son solubles en agua, son neutras, pero en los ácidos funcionan como bases, dando sales cristalizadas. Así, con ácido acético dan acetatos:



Se conocen cromatos:



y nitratos



y el mismo dicloruro puede ser considerado como la sal de ácido clorhídrico.

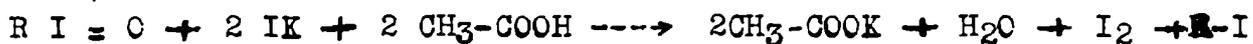
Todos se pueden hacer derivar del hidrato hipotético?



que por pérdida de agua, da el iodoso derivado.



Los iodoso derivados son energicos oxidantes; con ácido fórmico dan anhídrido carbónico y separan iodo de los ioduros alcalinos en solución ácida.



Con anilina explotan.-

Calentados a temperaturas variables, se descomponen dando una mezcla de iodo-derivado y iodilo derivado:



de modo que el grupo $-I=O$ actúa como reductor y oxidante en esta reacción que también se produce lentamente, a temperatura ordinaria.-

Como métodos de obtención de éstos compuestos se pueden citar:

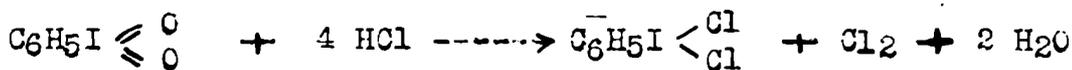
1º) Oxidación del iododerivado con ozono (Harries, B., t.36, p.2996).-

2º) Acción de lejías alcalinas de concentración variable, sobre los iodo-cloruros correspondientes (Willgerodt, B., t.25, p.3495; t.26, p.357 y 1807) Askkenazy y V.Meyer, B., t.26, p.1356; Hartmann y V.Meyer, B., t.27, p.505 etc.).

3º) A veces basta sólo la acción del agua (Willgerodt, B., t.26, p.357).

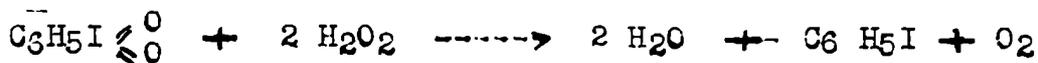
4º) Por acción del agua sobre la solución del correspondiente iodo-cloruro en piridina (Ortoleva, Gazz., t.30, (II), (1900), p.1-15).-

Los iodilo derivados son blancos, cristalinos, neutros, insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, siendo los más adecuados para cristalizarlos el agua o el ácido acético. Explotan todos por calentamiento. Poseen propiedades oxidantes energicas como peróxidos que son. Así, con HCl dan iodo-cloruro y cloro:

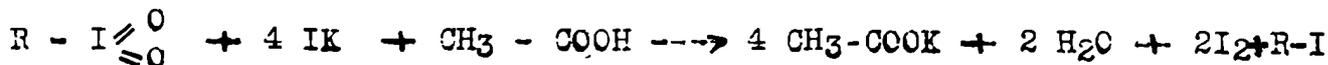


Con ácido nítrico se nitran y reducen, dando el derivado nitro-iodado, generalmente en para posición.

Con agua oxigenada se reducen según la ecuación:

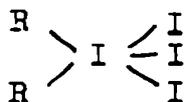


Separan iodo de las soluciones ácidas de ioduros alcalinos.-

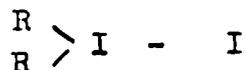


Con anhídrido sulfuroso pasan a iodo derivados.

Por largo calentamiento con soluciones concentradas de ioduro de potasio dan perioduro de diariliodonio.



Por calentamiento con agua o por vapor de agua sobrecalentado, dan iodo y yoduro de diaril-iodonio que precipita



Estos derivados puede ser obtenidos por los siguientes métodos.

1°) Dejando muchos días en contacto el iododerivado correspondiente con ácido hipocloroso o solución de hidrato de sodio y bromo (Willgerodt, B., t.29, p.1571-1572).-

2°) Por calentamiento del correspondiente iodoso derivado al aire (Willgerodt, B., t.25, p.3500; t.26, p.1806; V.Meyer y Askenasy, B., t.26, p.1356).-

3°) Por calentamiento del correspondiente iodoso-derivado con agua en presencia del aire (Willgerodt, B., t.26, p.358 y 1307).-

4°) Por calentamiento del iodocloruro correspondiente con ácido acético e hipoclorito de sodio (Willgerodt y Wiegand, B., t.42, p.3765).-

5°) Por pasaje de cloro en la solución piridínica, ligeramente acuosa, del iododerivado correspondiente (Ortoleva, Gazz., t.30, (II), p.1-15).-

6°) Por oxidación del correspondiente iododerivado con ácido de Caro (Bamberger, Hill, B., t.33, p.534).-

EXPERIENCIAS

2-IODOCLORURO DE FLUORENE.

Este nuevo derivado ha sido obtenido siguiendo el ya clásico método de Willgerodt que, como se ha indicado anteriormente, consiste en hacer pasar una corriente de cloro puro y seco, por una solución clorofórmica del iodo-derivado en este caso 2-iodofluorene.-

5 gr. de 2-iodofluorene son disueltos en 40 cc. de cloroformo previamente deshidratado con cloruro de calcio y sometidos a la acción de una corriente lenta de cloro puro y seco, enfriando exteriormente con agua.-

La absorción de cloro es casi total al principio y después de un rato de pasaje de la corriente, comienza a colorearse el cloroformo de amarillo y luego a separarse el iodocloruro cristalino, rojo-amarillo.-

Quando no se absorbe más cloro se detiene la corriente y se filtra a la trompa, lava con un poco de cloroformo y seca. Se recristaliza en cloroformo hirviente, obteniéndose así pequeños cristales rojo-amarillos. Estos, calentados en tubo capilar, se descomponen entre 70°-75°, perdiendo el color rojo-amarillo y pasando al blanco. El producto de descomposición funde luego a 118°-120° y debe estar constituido, probablemente, por una mezcla de 2-iodofluorene y 2-iodo-7-clorofluorene (por analogía a lo que sucede con todos los derivados de este tipo conocidos).-

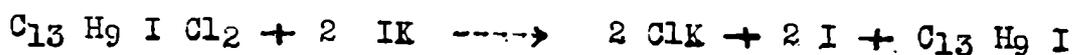
El rendimiento de la operación es casi teórico.-

Análisis.

Sustancia $G_{0,10}$; hiposulfito de sodio N/10 gastado 5 cc.
Cl activo % calculado 19,61 g.
Cl " " encontrado 19,17 g.

Este compuesto se disuelve regularmente en cloroformo caliente del que se separa por enfriamiento. En alcohol caliente, se disuelve descomponiéndose para dar 2-iodofluorene y cloro que oxida el alcohol, notándose netamente olor a acetaldehído. Es soluble en ácido acético, bencene y éter de petróleo, muy soluble en piridina.-

A la oscuridad se descompone lentamente, rápidamente a la luz solar dando ácido clorhídrico y probablemente un derivado cloroiodado de fluorene, en posición 2-7. Agitado con una solución acuosa concentrada de ioduro de potasio se separa iodo cuantitativamente:



De acuerdo con esta reacción se ha hecho el dosaje.-

Con los álcalis en solución acuosa se transforma muy lenta y parcialmente en 2-iodosofluorene.-

2-IODOSOFLUORENE.

El método clásico de Willgerodt para obtener iododerivados mediante la acción de una solución acuosa de hidrato de sodio o potasio sobre el iodocloruro correspondiente, no ha dado resultado. La transformación marcha en una forma excesivamente lenta y después de seis días de contacto con agitación, sólo una parte de iodocloruro se ha transformado (la coloración del producto es más clara), quedando el resto tal cual, lo que se comprueba recogiendo el producto sobre filtro y ensayando su acción sobre solución neutra de ioduro de potasio: hay separación de iodo, cosa que demuestra la presencia de iodo-cloruro, puesto que el iodoso derivado sólo separa iodo del ioduro de potasio en medio acético.-

En vista de esto, he recurrido al método de Ortoleva. Este método es cómodo y rápido y por más que Willgerodt haya querido demostrar (B., t.33, p.853) que este método es una variante del suyo, basado en el empleo de hidratos minerales, en realidad no son comparables: la reacción es más compleja y desempeña en ella, sin duda, un papel importante la propiedad de la piridina de adicionarse, a los iodocloruros (Ortoleva, loc.cit.). Que la piridina posee la propiedad de facilitar muchas reacciones disociando los cuerpos que disuelve lo comprueba las muchas investigaciones en las cuales ella ha sido empleada. Basta recordar la esterificación mediante el cloruro de benzoilo y el cloruro de aceto (G. Minnami, Gazz., t.22 (II), p.213; A. Sihnorn y Holland, A., t.301, p.95 Claisen, A., t.291, p.106 y 110), la ioduración del ácido cinámico (Ortoleva, Gazz. t.30, (I), p.503) la del ácido malónico (Ortoleva, Gazz. t.30 (I), p.402).

Por lo demás, los resultados obtenidos con las bases ~~orgánicas~~ inorgánicas están, a veces, en desacuerdo con los obtenidos con la piridina: Así, el cloruro de 4-iodo-metaxilo da, con el método de Willgerodt, el correspondiente iodoso compuesto, mientras que con el Ortoleva, da constantemente el iodilo derivado. Para el iodosofluorene se ha operado del siguiente modo:

2 gr. de 2-iodocloruro de fluorene se disuelven en 10 cc. de piridina y luego se agrega poco a poco, agitando siempre, 100 cc. de agua. Se separa así un producto amarillo claro, amorfo que se recoge sobre filtro, lava con abundante agua y seca en secador sulfúrico.-

Rendimiento: 80% del teórico.-

Análisis: 1°) 0,10 g. de sustancia en solución acética más un exceso de solución concentrada de ioduro de potasio, gastan 6,3 cc. de solución N/10 de hiposulfito de sodio.

Oxígeno activo calculado % 5,19 g.
Oxígeno activo encontrado % 5,04 g.

2°) 0,1005 gr. de sustancia gastan 6,1 cc. de solución N/10 de hiposulfito de sodio:

Oxígeno activo calculado % ~~5,19~~ 5,19 g.
Oxígeno activo encontrado % 4,85 g.

Es una sustancia amorfa, amarillo claro, casi insoluble en los disolventes neutros, soluble en el ácido acético que la transforma en acetato.-

Descompone el ioduro de potasio en solución ácida (acético) poniendo iodo en libertad, cuantitativamente.-

Calentado en tubo capilar se descompone a 156°-158°.-

ACETATO DE 2-IODOSOFLOURENE.

Por disolución del 2-iodosofluorene en ácido acético glacial, a ebullición y concentración de la solución, se obtiene, por enfriamiento, muy pequeñas ~~en~~ escamas blancas, que, calentadas en tubo capilar, se descomponen a 185°-188°.

2-IODILOFLOURENE.

Para la obtención de este derivado del fluorene, se han ensayado, en primer término, los métodos de Bamberger e Hill y Willgerodt.-

Para explicar el primero se ha preparado la solución de ácido de Caro con 5,4 g. de persulfato de potasio y 5,8 gr. de ácido sulfúrico que se ha mezclado poco a poco, a no más de 5° y luego se ha diluido esta mezcla ~~para~~ ~~en~~ con 9 gr. de hielo. 1 gr. de iodofluorene, agitados durante 72 horas con esta mezcla oxidante permanecen inalterados.-

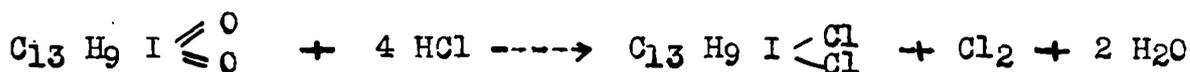
Para el segundo se ha tratado un gramo de 2-iodosofluorene con una solución de ácido hipocloroso preparada con 1,5 gr. de bicarbonato de sodio disueltos en 15 cc. de agua y tratados por cloro hasta que cesa la efervescencia. Después de 6 días de contacto no se ha podido comprobar la presencia de 2-iodilo fluorene en el producto de la reacción.-

En vista de esto, se ha empleado el método de Ortoleva, que ha dado excelente rendimiento.-

1 gr. de 2-iodofluorene, se disuelven en 15 cc. de piridina, se agrega agua hasta ligero enturbiamiento y se aclara de nuevo con cantidad suficiente de piridina. Luego se hace pasar una corriente lenta de cloro puro y seco cuidando de que no se eleve la temperatura. Se produce al poco tiempo un precipitado blanco que no es sino el 2-iodilofluorene. Se filtra a la trompa, lava con un poco de piridina, luego con agua y se seca. Se cristaliza en agua caliente o mejor en ácido acético glacial, separándose en pequeñas agujas blancas.-

El rendimiento es casi teórico.-

Calentado en tubo capilar, explota con violencia a 185°-186°. Con ácido clorhídrico se transforma en 2-iodocloruro de fluorene



El agua oxigenada lo reduce a 2-iodofluorene, como también el anhídrido sulfuroso. Con solución ácida (acético) de ioduro de potasio, separa -4- átomos de iodo.-

Análisis: 1°) 0,10 gr. de sustancia en solución acética, más un exceso de solución concentrada de ioduro de potasio, gastan 12,2 cc. de solución N/10 de hiposulfito de sodio.

Oxígeno activo calculado % 9,88 g.
Oxígeno activo encontrado % 9,76 g.

2°) 0,1012 g. gastan 12 c.c. de hiposulfito de sodio N/10.

Oxígeno activo encontrado % 9,56 g.

2-iodocloruro de fluorenona.

Siguiendo siempre la técnica de Willgerodt, se ha obtenido este derivado de la fluorenona. 2 gr. de 2-iodofluorenona se disuelven en 40 cc. de cloroformo deshidratado con cloruro de calcio, y se trata la solución por una lenta corriente de cloro puro y seco. La ^{se}paración del iodocloruro se produce bruscamente después de unos minutos de pasaje de cloro. Cuando la precipitación es total, se recoge sobre filtro, a la trompa, se lava con un poco de cloroformo y seca. Se recrystaliza en cloroformo hirviente el que es menos soluble que el correspondiente derivado del 2-iodofluorene.

El rendimiento es casi cuantitativo.

Se presenta en pequeñas agujas microscópicas amarillo naranja. Calentado con alcohol ~~hirviente~~ se disuelve, regenerando la 2-iodofluorenona y oxidando el alcohol a aldehído.-

Análisis: 0,10 g. de sustancia con solución concentrada de ioduro de potasio.
Hiposulfito de sodio N/10 gastado 5,2 cc.
Cloro activo %, calculado 19,0 g.
Cloro activo %, encontrado 18,4 g.

Calentado en tubo capilar funde a 135°, a menor temperatura debe producirse su descomposición pero como su color es muy parecido a la 2-iodofluorenona es imposible establecer esa temperatura.-

2-IODOSOFUORENONA.

Ha sido obtenida siguiendo el método ya citado de Ortoleva que es el más cómodo y práctico. 1 gr. de 2-iodocloruro de fluorenona se disuelve en 15 cc. de piridina y luego se agrega agua, gota a gota, hasta emplear 30 cc. La iodosofluorenona que se separa se recoge sobre filtro a la trompa, lava con agua y seca en secador sulfúrico.-

El rendimiento alcanza a 80% del teórico.-

Es una sustancia amorfa, de color amarillo, insoluble en los disolventes neutros usuales. En ácido acético glacial se disuelve pasando a acetato.-

En tubo capilar se ablanda y funde mal a 175°. Separa cuantitativamente iodo de una solución ácida (acético) de ioduro de potasio.-

Análisis: Sustancia empleada g. 0,10. Hiposulfito de sodio N/10 gastado 5,5cc.
Oxígeno activo, calculado % gr. 4,96
Oxígeno activo, hallado % gr. 4,40

ACETATO DE 2-IODOSOFUORENONA

Se obtiene por disolución de la 2-iodosofluorenona en ácido acético glacial a la ebullición y concentración de la solución hasta que cristalice. Se presenta como un polvo microcristalino amarillo que se descompone en tubo capilar a 175°-180°.

2-IODILOFLUORENONA.

2 grs. de 2-iodofluorenona se disuelven en 20 cc. de piridina y se tratan, como de costumbre, con agua hasta enturbiamiento y con cantidad suficiente de piridina hasta aclarar la solución. Hecho esto, se hace pasar una lenta corriente de cloro puro y seco; la reacción se hace ^{con} bastante desarrollo de calor. Se continúa pasando cloro, separándose así un producto amarillo claro que se recoge sobre filtro, a la trompa, se lava con agua, seca y cristaliza en ácido acético en el que es muy ^{pero} soluble, aún a la ebullición. Se obtiene así agujitas ~~claras~~ amarillo claro que explotan por calentamiento a 173°.

Tratado con ácido clorhídrico, regeneran el 2-iodo~~fluorenona~~ cloruro de fluorenona. Con solución ácida (acético) de ioduro de potasio concentrada se separa cuantitativamente iodo.-

Análisis: Sustancia g. 0,1032 Hiposulfito de sodio N/10 gastado 12 cc.
Oxígeno activo, calculado % 9,46 g.
Oxígeno activo, hallado % 9,30 g.

2-BROMOFLUORENE Y DERIVADOS

De los monobromoderivados del fluorene teóricamente posibles, sólo es conocido en forma precisa el 9-bromofluorene, obtenido por Staudinger y luego por Kliegl y que ha sido descrito en la parte teórica.-

En cuanto a los derivados bromados preparados por Hodgkinson y Matthews y por Graebe y von Mantz, su constitución no ha sido establecida en forma precisa, aunque todo parece demostrar que se trata de un 2-bromofluorene impurificado por fluorene no bromado y probablemente por el 2-7-dibromofluorene.-

Guiados por las indicaciones de Sieglitz y sus colaboradores, que prepararon y utilizaron el 2-7-dibromofluorene para obtener una serie de derivados, hemos tratado de aplicar el procedimiento, por lo demás clásico ya para la obtención de derivados bromados por bromuración directa, a la obtención del monobromofluorene, que dada la acción orientadora del fenilene, debe ser seguramente el 2-bromo derivado fluorénico.-

Para ello hemos tratado el fluorene en solución clorofórmica enfriada a menos de 0°, por la cantidad teórica de bromo, poco a poco y agitando. Por eliminación del disolvente y repetidas cristalizaciones del residuo en alcohol se obtiene, con malos rendimientos y excesivo trabajo, un producto que funde a 111° y contiene 32,42% de bromo. Además se aísla un producto que funde a 163°-164° y que no es sino el 2-7-dibromofluorene. Se ha ensayado la separación de ambos derivados por destilación fraccionada a presión reducida y a presión normal, pero sin resultado.

En vista de esto hemos recurrido, como en el caso de 2-iodofluorena derivado a la reacción de Sandmeyer, con bromuro cuproso, transformado el cloruro de 2-fluorenediazonio en 2-bromofluorene que funde a 111°-112° y que, mezclado con el bromofluorene obtenido por halogenación directa, no modifica su punto de fusión.-

La oxidación de ambos productos por acción del dicromato de sodio en medio acético glacial a la ebullición, conduce a la misma bromofluorenona fusible a 142°. El 2-bromofluorene cristaliza de alcohol o de ácido acético, en laminillas blancas brillantes fusibles a 111°-112°, que subliman por calentamiento, desarrollando un olor aromático suave y que destila sin descomposición.-

Es soluble en alcohol etílico y metílico y en ácido acético glacial, sobre todo a la ebullición. Se disuelve fácilmente en cloroformo, en benceno y en tetra-

cloruro de carbono y sobre todo en acetona. En ácido sulfúrico concentrado se disuelve sin coloración.

La 2-bromofluorenona se presenta en agujas (de alcohol) amarillo intenso, brillantes, fusibles a 142°. Es ~~poco~~ soluble en alcohol y ácido acético glacial a la ebullición, ~~En ácido sulfúrico concentrado es~~ poco soluble en estos disolventes en frío ^{así} como en benceno. En ácido sulfúrico concentrado se disuelve ~~con~~ coloración violeta que no se intensifica en caliente.

Esta fluorenona, como se ha indicado en la parte teórica, ha sido preparada por Schmidt y Bauer, partiendo de la 2-bromofenantraquinona y dichos investigadores han dado como punto de fusión 134°.-

Por otra parte Courtot y Vignati, (Bull. t.41,p.58,(1927)), han obtenido simultáneamente con nosotros, la 2-bromofluorenona, a la que dan como punto de fusión 142-143°, lo que comprueba que el dato de Schmidt y Bauer es erróneo. Probablemente dichos investigadores han partido de una 2-bromofenantraquinona impura.-

En definitiva el 2-bromofluorene puede obtenerse ya sea por la reacción de Sandmeyer, ya sea por bromuración directa del fluorene, pero en este último caso la formación de 2-7-dibromofluorene constituye un serio inconveniente, puesto que ~~la~~ separación de ambos ~~los~~ derivados es larga y molesta. Por eso creemos que el método de Sandmeyer es el más indicado para obtener un producto puro.-

EXPERIENCIAS

ACCION DEL BROMO SOBRE EL FLUORENE.

50 gr. de fluorene se disuelvne en 300 cc. de cloroformo y ésta solución se enfría exteriormente con hielo y sal a -5°. Se agrega entonces en 1 hora y gota a gota agitando, 48,2 g. de bromo (teórico) sacado previamente sobre ácido sulfúrico concentrado. Se desprende gran cantidad de ácido bromhídrico y después de 12 horas de reposo, se agita la solución clorofórmica con solución de hidrato de sodio al 10%, se decanta, se lava con agua, seca con ~~solu- ción de hidrato de sodio al 10%, se decanta, se lava con agua, seca con clo- ruro de calcio~~ y elimina el cloroformo por destilación.-

La masa residual, bastante blanca y semicristalina, se disuelve en caliente en 600 cc. de alcohol. Por enfriamiento, previo filtrado, cristaliza un pro- ducto blanco amarillento, brillante, que se recoge sobre filtro y seca. Su punto de fusión se extiende entre 100° y 105°. Por repetidas cristalizaciones en el mismo disolvente se obtienen unos 10 gr. de un producto que funde en- tre 110° y 111°.-

Dosaje de bromo.

Sustancia	0,264 g.	Br Ag :	0,2012 g.
Bromo % calculado para C ₁₅ H ₉ Br			32,65 g.
Bromo % hallado			32,42 g.

De las dos primeras aguas madres, por lenta evaporación, se obtienen unos 4 gra. de ^{un producto} dibromofluorene, fusible a 163°-164°, lo que corresponde al 2-7-di- bromofluorene.-

OBTENCION DEL 2-BROMOFLUORENE PARTIENDO DEL 2-AMINOFLUORENE.

15 g. de 2-aminofluorene son transformados en cloruro de 2-fluorenediazonio siguiendo la técnica de Diels, indica al tratar de la ~~misma~~ obtención del 2-iodofluorene.-

La solución de la sal de diazonio así obtenido, se vierte en 15 minutos, me- diante tubo a bromo cuya extremidad penetra en el líquido, en una solución bromhídrica de bromuro cuproso ^{contenida} en un balón de dos litros provisto de un refri- gerante a reflujo y mantenida a la ebullición.-

La solución de bromuro cuproso ha sido preparada por ebullición, hasta deco- loración, de una mezcla de 10 gr. de sulfato de cobre cristalizado, 29 gr. de bromuro de potasio, 65 cc. de agua, 16 gr. de torneaduras de cobre y 9 gr. de ácido sulfúrico concentrado. Conseguida la decoloración, se separa el exceso de cobre.-

Agregada toda la solución de diazonio, se hierve todavía unos minutos, se deja enfriar, se filtra y lava con agua clorhídrica, sobre filtro, para eliminar la sal de cobre. Se lava luego con solución caliente de hidrato de sodio al 2% para extraer el hidroxifluorene presente, se seca y se extrae con 500 cc. de alcohol hirviendo en dos veces. A la solución alcohólica filtrada en caliente, se agrega 10 cc. de solución clorhídrica de cloruro estañoso al 2% y se mantiene en baño maría hirviendo, media hora. Finalmente se agrega 30 cc. de agua y se deja enfriar. Se obtiene así una masa semicristalina, blanca amarillenta que se recoge sobre Buchner, lava con un poco de alcohol a 60°, agota bien, seca y somete a un arrastre con vapor sobrecalentado a 200°. El producto atrastrado recristalizado dos veces en alcohol funde a 110°-111°.-

Rendimiento: 11 - 12 gramos.

Dosaje de bromo

Sustancia	0,283 g.	
BrAg	0,216 g.	
Bromo % calculado para C ₁₃ H ₉ Br		32,65 g.
Bromo % hallado		32,47 g.

2-BROMOFLUORENOMA

10 gr. de 2-bromofluorene en polvo fino preparado por la reacción de Sandmeyer se suspenden en 200 cc. de ácido acético glacial, se agrega 35 gr. de bicromato de sodio y unas gotas de ácido sulfúrico concentrado y se hierve suavemente a reflujo durante una hora. Una vez frío se vierte la masa oscura en un exceso de agua, se filtra a la trompa, lava bien con agua para eliminar el exceso de ácido y de dicromato, agota y seca. El producto amarillo así obtenido se cristaliza dos veces en alcohol o en ácido acético glacial, fundiendo entonces a 142°.-

Dosaje de bromo

Sustancia	0,253 gr.	
BrAg	0,1825 gr.	
Bromo % calculado para C ₁₃ H ₇ O Br		30,88 g.
Bromo % hallado		30,71 g.

El 2-bromofluorene obtenido por bromuración directa, oxidado como anteriormente, de la misma bromofluorenona. La mezcla de ambas no modifica el punto de fusión.-

FENILHIDRAZONA DE LA 2-BROMOFLUORENONA.

0,50 gr. de cetona se disuelven, a la ebullición, en cantidad suficiente de alcohol (15-20 cc.) y se agrega 0,20 g. de fenilhidrazina disueltos en 3 cc. de ácido acético de 50%. Se hierve unos minutos y se deja enfriar. Se separa una masa cristalina amarilla que se recristaliza en ácido acético, obteniéndose así agujas amarillas y afieltradas que funden a 154°. Schmidt y Bauer indican que se presenta esta fenilhidrazona en agujas rojas fusibles a 148°.-

Dosaje de nitrógeno (Kjeldahl).

Sustancia empleada	gr.	0,0416
Solución N/50 de OHNa gastado		11,6 cc.
Nitrógeno % calculado para C ₁₉ H ₁₃ N ₂ Br		8 g.
Nitrógeno % hallado		7,8 g.

OXIMA DE LA 2-BROMOFLUORENONA.

1,25 gr. de clorhidrato de hidroxilamina se disuelven en 5 cc. de agua, se agrega 5 cc. de solución al 10% de hidrato de sodio, 0,50 gr. de bromofluorena y cantidad suficiente de alcohol para disolver en caliente. Se mantiene todo media hora en baño hirviente, se deja 24 horas, recoge sobre filtro y la oxima y recristaliza en alcohol de 70°.-

Producto amarillo fusibles a 194°-195°.

Dosaje de nitrógeno (Kjeldahl)

Sustancia empleada	0,052 gr.
Solución N/50 de hidrato de sodio gastado	8,8 cc.
Nitrógeno % calculado para C ₁₃ H ₈ N Br	5,10 gr.
Nitrógeno % hallado	4,74 gr.

SEMICARBAZONA DE LA 2-BROMOFLUORENONA.

0,50 gr. de cetona se disuelven en cantidad suficiente de alcohol hirviente y se agrega 0,50 gr. de clorhidrato de semicarbazina en 5 cc. de agua junto con 0,70 gr. de acetato de sodio. Se hierve unos minutos, se deja enfriar, se recoge, sobre filtro la semicarbazona formada, seca y recristaliza en alcohol a 80°

Producto amarillo amorfo que funde a 230°-232°

Dosaje de nitrógeno (Kjeldahl) 2'

Sustancia empleada	0,032 g.
Solución de hidrato de sodio N/50 empleada	14,6 cc.
Nitrógeno % calculado para C ₁₄ H ₁₀ O N ₃ Br	13,29 g.
Nitrógeno % hallado	12,78 g.

2-CLOROFLUORENE Y DERIVADOS

De los monocloroderivados fluorénicos posibles, sólo es conocido en forma segura el 9-clorofluorene (Werner y Grob, B., t.37, p.2896 y Staudinger B., t.39, p.3061) que ya ha sido descrito en la parte teórica.-

En vista de los resultados obtenidos por la acción directa del bromo sobre el fluorene, acción que, como ya se ha dicho anteriormente, conduce al 2-bromofluorene y al 2-7-dibromofluorene, hemos estudiado la acción directa del cloro sobre este hidrocarburo.-

Para ello hemos tratado al fluorene en solución clorofórmica a menos de 0° por la cantidad teórica de cloro seco. Por eliminación ulterior del disolvente y repetidas cristalizaciones del residuo en alcohol se ha conseguido aislar un derivado monoclorado, de punto de fusión 96°, que como luego se verá, es el 2-clorofluorene.-

La simultánea formación de otros derivados, -seguramente 2-7-dicloro y algo de 4-cloro-, difíciles de separar, tanto por cristalización como por destilación, hace que este procedimiento de preparación del 2-clorofluorene, sea poco práctico.-

En consecuencia hemos recurrido a la reacción de Sandmeyer, transformando el 2-aminofluorene en 2-cloro pasando por el cloruro de diazonio, mediante una solución clorhídrica de cloruro cuproso. Así hemos obtenido un producto que cristalizado de alcohol se presenta en laminillas blancas, brillantes, fusibles a 96°-97°, muy solubles en acetona y cloroformo, algo menos en tetracloruro de carbono, soluble en benceno, éter, menos solubles en alcohol metílico y etílico, y en ácido acético glacial fríos, muy solubles en estos mismos disolventes a la ebullición. En ácido sulfúrico concentrado se disuelve sin coloración.-

Calentado sublima, dando un olor aromático agradable. Es arrastrado lentamente por el vapor de agua.-

Mezclado con el clorofluorene obtenido por cloruración directa, no hay modificación en el punto de fusión.-

La oxidación de ambos productos con bicromato de sodio en medio acético glacial da la misma fluorenona, que se presenta de alcohol en cristales brillantes, de color amarillo canario, fusibles a 125°, solubles en alcohol y en ácido acético glacial, sobre todo en caliente. En ácido sulfúrico concentrado se disuelve con coloración violeta.-

EXPERIENCIAS

ACCION DEL CLORO SOBRE EL FLUORENE.

50 gr. de fluorene se disuelven en 300 cc. de cloroformo seco, se enfría la solución exteriormente, con hielo y sal y cuando la temperatura está por debajo de 0°, se hace pasar una corriente lenta de cloro secado mediante dos lavadores sulfúricos y obtenidos según el método de Graebe, con 19,5 g. de permanganato de potasio, que dan un poco más de la cantidad teórica de cloro (21 gr.4) necesaria para monoclorar 50 g. de fluorene.-

Terminado el pasaje de cloro se deja en reposo durante 12 horas, se lava con agua, luego con solución de hidrato de sodio al 10% y finalmente con agua, se seca con cloruro de calcio y se elimina el cloroformo. Se obtiene así 58 g. de un producto de consistencia ligeramente pastosa, untuosa, que mancha el papel con mancha aceitosa. Este producto se disolvió totalmente por ebullición con 900 cc. de alcohol de 96°, empleados en tres porciones de 300 cc. cada una.-

Por enfriamiento se separaron de la primera porción cristales blancos, fusibles a 63°-64°, de la segunda cristales fusibles a 54°-59° y de la tercera igual producto. Recristalizadas de nuevo las tres fracciones dieron un producto que fundía entre 79°-81°. Reunidas las tres fracciones se consiguió después de numerosas cristalizaciones en alcohol, obtener un producto de punto de fusión practicamente constante: 96°, pero el rendimiento no alcanzó a 8 gr.-

Dosaje de cloro.

Sustancia empleada	0,283 g.
ClAg	0,204 g.
Cloro % calculado para C ₁₃ H ₉ Cl	17,7 g.
Cloro % hallado	17,8 g.

OBTENCION DEL 2-CLOROFUORENE A PARTIR DEL 2-AMINOFUORENE.

20 gr. de 2-aminofluorene son transformados en cloruro de 2-fluorenediazonio, según la técnica de Diels ya señalada. La solución obtenida se vierte, después de filtrar, en una solución hirviente de cloruro cuproso, -120 gr. de solución al 10%, contenida en un balón provisto de refrigerante a reflujo, empleando para ello un tubo a bromo cuya extremidad sumerge en el seno del líquido.-

Hay desprendimiento de nitrógeno y separación de un líquido aceitoso, rojizo, que va al fondo.-

Terminada la adición, se hierve todavía 10 minutos y luego se deja enfriar, se filtra, lava el residuo con agua clorhídrica caliente para eliminar las sales de cobre presentes, luego con solución de hidrato de sodio al 2%, caliente, para extraer el 2-hidroxifluorene formado y finalmente con agua.-

Una vez secado el producto, se le extrae varias veces con alcohol hirviente y a la solución alcohólica filtrada en caliente se agrega 20 cc. de solución clorhídrica, al 10%, de cloruro estañoso. Se mantiene esta mezcla en baño de agua a la ebullición, hasta que el color de la misma no se atenúe más, se agrega 50 cc. de agua y se deja enfriar, recogiendo sobre Buchner la masa blanca amarillenta, semicristalina, formada, que se lava con un poco de alcohol a 70°, se agota bien, se seca y se somete a un arrastre con vapor de agua sobrecalentado a 180°-200°. El producto arrastrado, recristaliza tres veces en alcohol funde a 97°.-

Dosaje de cloro

Sustancia	0,279 g.		
ClAg	0,1980 g.		
Cl% calculado para	C ₁₃ H ₉ Cl	17,7 g.	
Cl% hallado		17,5 g.	

2-CLOROFLUORENONA.

10 gr. de 2-clorofluorene, en suspensión en 200 cc. de ácido acético glacial se calientan a reflujo con 35 g. de bicromato de sodio y unas gotas de ácido sulfúrico concentrado durante una hora. Se deja enfriar y se vierte la masa oscura obtenida en un exceso de agua. Se filtra a la trompa, lava bien con agua, agota y deja secar. El producto amarillo intenso así recogido, se recristaliza en alcohol o en ácido acético glacial. Después de dos cristalizaciones funde a 125°.-

Dosaje de cloro

	Sustancia	0,309 g.		
	ClAg	0,2015 g.		
14 cc.	Cl% calculado para	C ₁₃ H ₇ O Cl	16,55 g.	
	Cl% hallado		16,10 g.	

FENILHIDRAZONA DE LA 2-CLOROFLUORENONA.

0,50 gr. de cetona se disuelven a la ebullición en cantidad suficiente de alcohol (15 cc.) y se agrega 0,20 gr. de fenilhidrazina disueltos en 3cc. de ácido acético de 50%. Se hierve unos minutos y se deja enfriar. Se obtiene así una masa cristalina amarilla que se recristaliza en ácido acético, obteniéndose entonces agujas amarillas afieltras, muy pequeñas que funden a 148°.-

Dosaje de nitrógeno (Kjeldahl)

Sustancia empleada	0,034 g.
Solución N/50 de hidrato de sodio gastado	10,8 cc.
Nitrógeno % calculado para $C_{19} H_{13} N_2 Cl$	9,19 g.
Nitrógeno % hallado	8,9 g.

OXIMA DE LA 2-CLOROFLUORENONA

1,25 gr. de clorhidrato de hidroxilamina se disuelven en 5 cc. de agua, se agrega 5 cc. de solución al 10% de hidrato de sodio, 0,50 gr. de cetona y cantidad suficiente de alcohol para disolver en caliente. Se mantiene todo media hora en baño maría hirviente, se deja 24 horas y se recristaliza en alcohol de 70%.

Producto amarillo fusibles a $202^{\circ} 203^{\circ}$

Dosaje de nitrógeno (Kjeldahl)

Sustancia empleada	0,064 g.
Solución de hidrato de sodio N/50	13,1 cc.
Nitrógeno % calculado para $C_{13} H_8 O N Br$	6,1 g.
Nitrógeno % encontrado	5,7 g.

SEMICARBAZONA DE LA 2-CLOROFLUORENONA.

0,50 gr. de cetona se disuelven en cantidad adecuada de alcohol hirviente y se agrega 0,50 gr. de clorhidrato de semicarbazina disueltos en 5 cc. de agua conjuntamente con 0,70 gr. de acetato de sodio. Se hierve unos minutos, deja enfriar, se recoge sobre filtro la semicarbazona formada, se seca y recristaliza en alcohol de 80%.

Producto amarillo, amorfo. Funde a

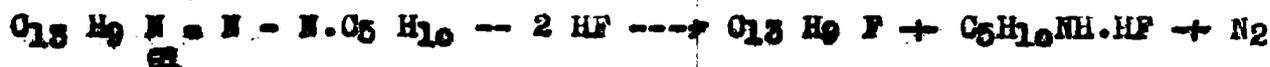
Dosaje de nitrógeno (Kjeldahl)

Sustancia empleada	0,028 g.
Solución hidrato de sodio N/50 gastado	14,6 cc.
Nitrógeno % calculado para $C_{14} H_{10} O N_3 Cl$	15,46 g.
Nitrógeno % encontrado	14,6 g.

FLUOR-DERIVADOS.

Disponiendo de poca materia prima para ~~preparar~~ estudiar la obtención del 2-fluor-fluoreno, no puedo presentar resultados concluyentes al respecto.-

He ensayado, con muy malos resultados, la obtención del 2-fluor-fluoreno partiendo del clorhidrato de 2-fluorenil-diazonio, pasando por su producto de copulación con la piperidina y descomponiendo éste con ácido fluorhídrico (método de Wallach, A., (1886), t. 355, p. 233).-



Se ha formado el derivado fluorado presunto, pero con muy escaso rendimiento.-

En cambio la diazoción del clorhidrato de 2-aminofluoreno en medio fluorhídrico y la descomposición del fluorhidrato de 2-fluorenil diazonio obtenido por acción del calor, parece ser un procedimiento más conveniente (técnica de Van Hove, Bull. Soc. Chim. Belgique, (1923), t. 32, p. 52-70).-

De esta manera he obtenido algunos decigramos (partiendo de 2 gr. de amina) de un producto que, purificado por arrastre con vapor de agua y cristalización en alcohol de 80% se presenta en escamas blancas, brillantes, fusibles a 92°-93°, fácilmente sublimables (con desarrollo de un olor grato amibado).-

La exigüidad de lo obtenido no me ha permitido efectuar un análisis.

Espero poder presentar, en su oportunidad, resultados concluyentes.-

C O N C L U S I O N E S

.....

En el presente trabajo hemos preparado y establecido la constitución de los siguientes nuevos compuestos:

- 1) - 2-Iodofluorene
- 2) - 2-Bromofluorene
- 3) - 2-Clorofluorene
- 4) - 2-Iodofluorenona
- 5) - 2-Clorofluorenona
- 6) - Fenilhidrazona de la 2-iodofluorenona
- 7) - Oxima de la 2-iodofluorenona
- 8) - Semicarbazona de la 2-iodofluorenona
- 9) - Fenilhidrazina de la 2-clorofluorenona
- 10) - Oxima de la 2-clorofluorenona
- 11) - Semicarbazona de la 2-clorofluorenona
- 12) - 2-Iodo-cloruro de fluorene
- 13) - 2-Iodo-cloruro de fluorenona
- 14) - 2-Iodoso-fluorene
- 15) - 2-Iodoso-fluorenona
- 16) - 2-Iodilo-fluorene~~ox~~
- 17) - 2-Iodilo-fluorenona

Además se ha rectificado datos de los siguientes compuestos:

- 18) - 2-Bromofluorenona
- 19) - Fenilhidrazona de la 2-bromofluorenona

También hemos preparado, sin ~~lugar~~ haber llegado a establecer su constitución en forma definitiva:

- 20) - 2-Iodo-7-(?)-nitrofluorene
- 21) - 2-Fluor-fluorene

El estudio completo del 2-iodo-7(?)-nitrofluorene, así como sus productos de reducción, oxidación, etc. y del 2-fluor-fluorene, constituye, actualmente, el objeto de nuestras investigaciones, dado que, gracias al empeño del Profesor Dr. Luis Gujlialmelli y a la buena voluntad del Sr. Decano Ingeniero Enrique Butty, disponemos ya de materia prima para ello.

Rubén Chamorro