

Tesis de Posgrado

Estudio sobre la obtención de ácidos arsónicos del fluoreno mediante la reacción de Bart

Mañana, Delfor M.

1947

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

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. 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:

Mañana, Delfor M.. (1947). Estudio sobre la obtención de ácidos arsónicos del fluoreno mediante la reacción de Bart. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0490_Manana.pdf

Cita tipo Chicago:

Mañana, Delfor M.. "Estudio sobre la obtención de ácidos arsónicos del fluoreno mediante la reacción de Bart". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0490_Manana.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

1947

ESTUDIO SOBRE LA OBTENCION DE

ACIDOS ARSONICOS DEL FLUORENO

MEDIANTE LA REACCION DE BART.

por Delfor M. Mañana

para optar al título de Dr. en Química

CATEDRA DE QUIMICA ORGANICA

Basis 1947

-1947-

Padrino de Tesis

• .
Profesor Dr. Enrique V. Zappi

Al elevar a la consideración de los Sres. Profesores el presente trabajo, con el que aspiro a completar el plan de estudio del Doctorado en Química, deseo expresar mi reconocimiento al Dr. Enrique V. Zappi por la distinción de que me ha hecho objeto al aceptar el padrinazgo de esta tesis.

Agradezco sinceramente al Dr. Emilio A. Calderón, los consejos recibidos y las facilidades por él otorgadas.

Vaya también a mis compañeros, mi gratitud, por haber contribuido en alguna u otra forma a la realización de ésta.-

A MIS PADRES.-

PROPOSITOS Y ANTECEDENTES

Puede considerarse el presente trabajo sobre el fluoreno como una continuación de los realizados en la cátedra de Química Orgánica, bajo la dirección del Dr. Emilio A. Calderón. Con el fin de ofrecer una contribución más al estudio de tan interesante hidrocarburo, se ha encarado este estudio contemplando la posibilidad de obtener derivados arsenicales del fluoreno.

Siendo, por otra parte, la síntesis de Bart aplicada al núcleo fluorénico, un tema no desarrollado hasta el presente en los laboratorios de la cátedra, ofreció esta circunstancia la oportunidad de emprender su estudio para tratar de preparar por ese camino algún ácido arsónico que hasta el momento no figurara en la literatura química.

Es así, que un primer intento realizado fué la obtención del ácido 2-fluoren arsónico para ser utilizado como material de partida en la preparación de otros arsenicales. Pero lejos se estuvo de imaginar las dificultades que se iban a presentar en su obtención con rendimientos más o menos aceptables. Dificultades que obligaron a abandonar el propósito mencionado y buscar otros medios más factibles de síntesis de nuevos ácidos arsónicos del fluoreno.

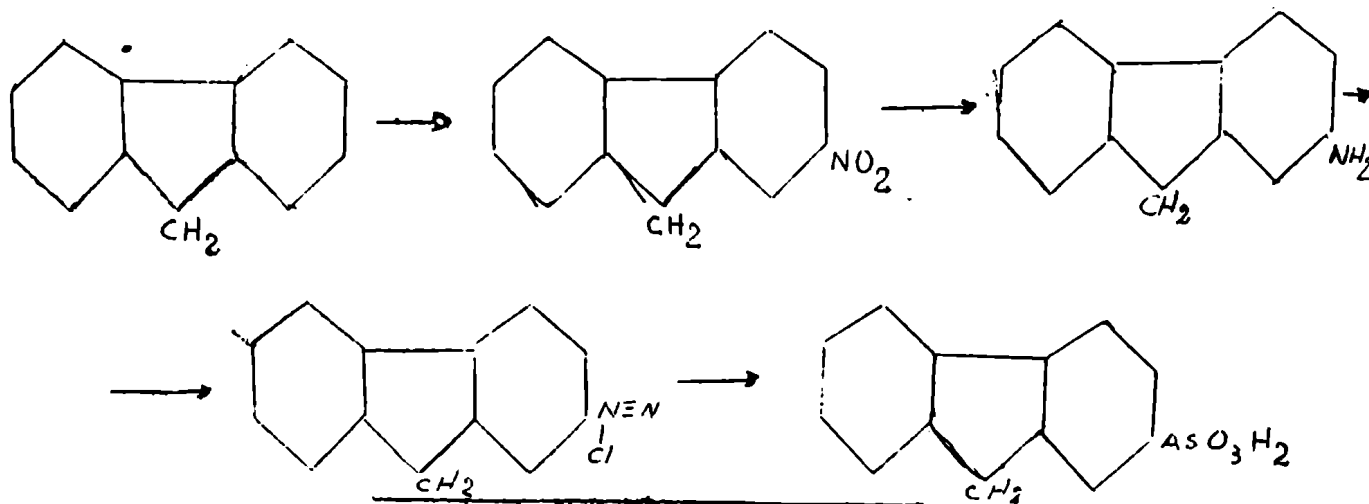
No obstante esto se ha realizado un estudio crítico de la preparación del ácido 2-fluoren arsónico, que constituyó la tarea más ardua de esta contribución.

Además consiguióse sintetizar una nueva especie química, representada por el ácido 2-nitro-7-fluoren arsónico, que junto con el cloruro de 2-nitro-7-fluoren diazonio, utilizado en su preparación, no han sido hasta ahora registrados en la literatura química.

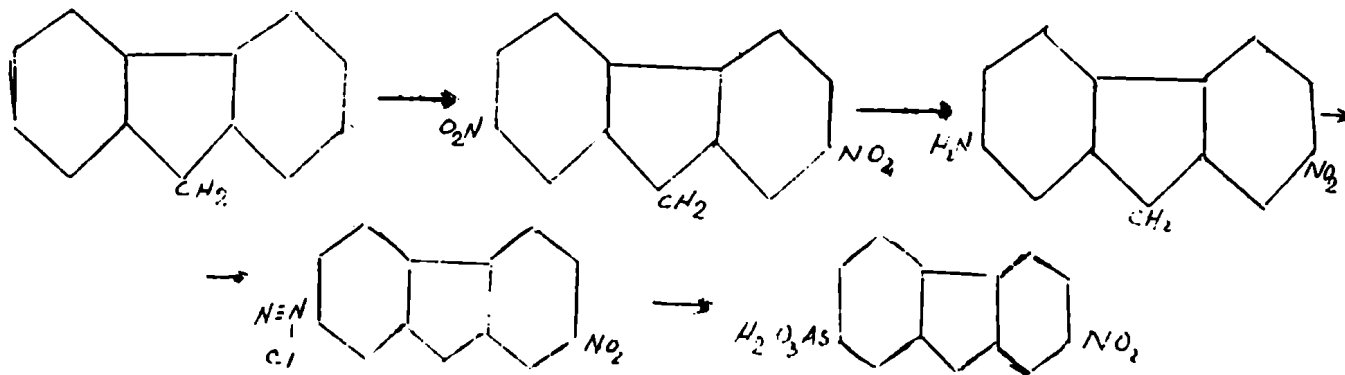
Para una mejor comprensión de las experiencias llevadas a cabo, las siguientes fórmulas químicas son ilustrativas del camino seguido en la síntesis de los ácidos arsónicos mencionados, estando reservadas para la parte experimental de esta tesis, la técnica de preparación seguida en la obtención de cada una de las sustancias empleadas, juntamente con una revisión previa de los distintos métodos utilizados para la obtención de las mismas.

ESQUEMA DE LOS PROCESOS QUIMICOS A REALIZAR

Iª Parte



IIª Parte



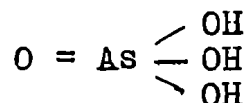
18 PARTE

ESTUDIO SOBRE LA SINTESIS DE BART PARA LA

PREPARACION DEL ACIDO 2-FLUOREN ARSONICO

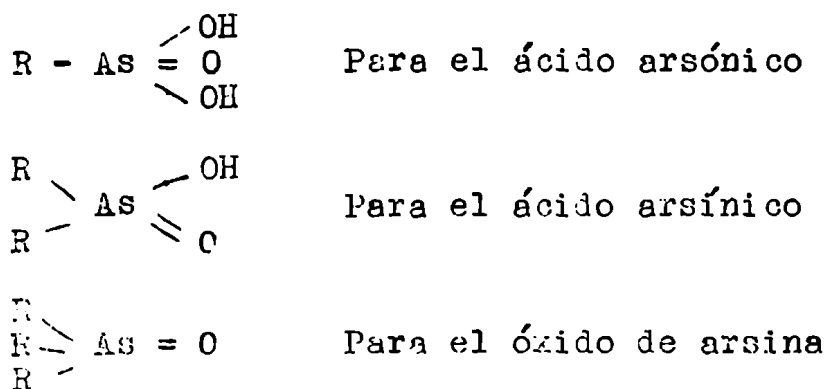
INTRODUCCION

Como es sabido los ácidos arsónicos pueden ser considerados como derivados del ácido ortoarsénico

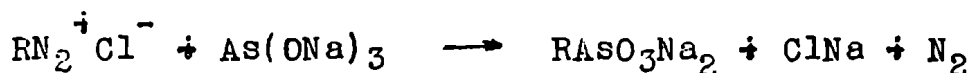


en el cual uno de los grupos oxhidrilos ha sido reemplazado por un resto orgánico; similarmente, los ácidos arsínicos derivan por el reemplazo de dos grupos oxhidrilos, y, finalmente, los óxidos de arsina neutros pueden ser considerados como derivados en los cuales todos los grupos oxhidrilos han sido reemplazados por restos orgánicos.

La fórmula general para esta clase de compuestos es la siguiente:

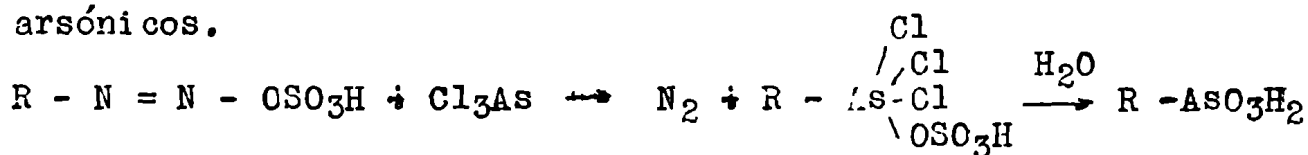


De todos los métodos aplicados para la preparación de ácidos arsónicos aromáticos, el más usado es el de la reacción de Bart, la cual comprende la interacción de una sal de diazonio con un compuesto inorgánico de arsénico. En el proceso original de Bart (1) y en la mayoría de sus modificaciones se usa un arsenito alcalino, según la siguiente ecuación:

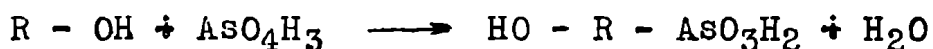


siendo R un radical orgánico aromático.

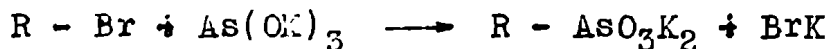
Scheller (2), utilizando Cl_3As en vez de un arsenito alcalino, modificó en tal forma la reacción de Bart, que su método es a menudo conocido como la "reacción de Scheller"; esta consiste en la diazotación de la amina, disuelta en metanol o ácido acético, en presencia de Cl_3As y una traza de Cl_2Cu_2 . La separación del solvente, seguida por tratamientos con agua e hidrosulfito de sodio conduce a los ácidos arsónicos.



El procedimiento que le sigue en importancia al de Bart es el de Bechamp (3), el cual comprende la arsonación directa de fenoles, aminas aromáticas, y algunos de sus derivados, por calentamiento con ácido arsénico



En cuanto a la síntesis de Rosenmund (4), las sales de ácidos arsónicos son obtenidas por tratamiento de halogenuros de arilo con arsenito de sodio o potasio



----- oOo -----

En lo que respecta al fluoreno, el adosamiento de una molécula de ácido arsénico a su núcleo ha sido llevado a cabo con miras a su posible aplicación en Terapéutica. Los primeros en efectuar trabajos de este tipo fueron los norteamericanos C. S. Hamilton y F. E. Cislak, (5), aunque sin aportar datos terapéuticos de los compuestos obtenidos, a pesar de la intención que los guiaba.

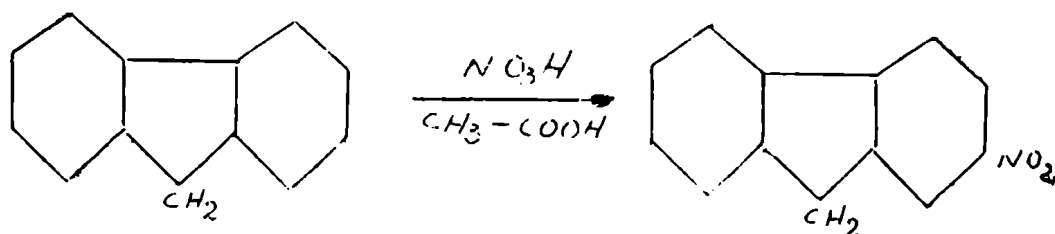
Casi simultáneamente los ingleses G. T. Morgan y J. Stewart (6) emprendían la búsqueda de derivados del fluoreno y de la fluorenona que pudieran poseer algunos méritos en el tratamiento de la tripanosomiasis, habiendo desarrollado el aspecto quimioterápico de la materia más intensamente que los autores americanos; y demostrando al mismo tiempo que la potencia tripanocida es puesta de manifiesto cuando es introducido en la molécula de la fluorenona un radical ácido arsónico en conjunción con un grupo amino.

En lo que respecta al ácido 2-fluoren arsónico, que junto con el 2-fluorenonarsónico y el 2-fluorenoarsónico sirvieron de material de partida para la producción de una serie de derivados; la bibliografía es escasa; pues aparte de las publicaciones de los autores ya citados, no existen datos hasta la fecha sobre la obtención y propiedades del mismo.-

----- oOo -----

PREPARACION DE MATERIAS PRIMAS

2 NITRO FLUORENO



Introducción:

La nitración del fluoreno ha recibido considerable atención de parte de numerosos investigadores. Durante el curso de su estudio se han dado a luz muchas publicaciones contradictorias. Al presente, sin embargo, las estructuras de la mayoría de los compuestos son conocidas con una razonable certeza.

El primer producto formado en la nitración del fluoreno, es el 2-nitro-fluoreno, debido a la acción orientadora del grupo fenilénico más que a la del grupo metilénico existente entre los dos núcleos, Zappi (7). Dicha acción se manifiesta por la introducción de un grupo nitro en posición -para- respecto a la unión bifenílica.

Varios han sido los autores que se han dedicado a la preparación del 2-nitro fluoreno, entre ellos: Barbier (8); Schultz (9); Strasburger (10); Diels (11); Schmidt y Bauer (12); Gerhardt (13); Monti, Martello y Valente (14); Morgan y Thomson (15) y Calderón (16).

Para su preparación en el laboratorio, se ha encontrado como la más conveniente, tanto por su rendimiento como por los detalles de su técnica, la de W. E. Kuhn (17), quien toma como base a la de Diels ya citado.

Con las variantes introducidas por Calderón, se ha seguido la técnica del primero de los autores últimamente nombrados.

Parte experimental

En un vaso de precipitados de un litro, se disuelven 60 gramos de fluoreno (0,36 moles) en 500 ml. de ácido acético glacial caliente.

Una vez que el fluoreno se ha disuelto, se deja enfriar, y

cuando la temperatura ha llegado a 50°C se coloca el vaso en un baño de agua a la misma temperatura, agregándosele en el curso de 15 minutos, y mientras se agita mecánicamente, 80 ml. (1,3 moles) de ácido nítrico concentrado ($d = 1,40$). Durante la adición del ácido nítrico, la solución se torna ligeramente amarillenta y precipita una pequeña cantidad de material.

Concluido el agregado del ácido, se calienta cuidadosamente el baño de agua, controlándose la temperatura de la masa reaccionante mediante un termómetro.

Al llegar a los 60° - 65°C el precipitado existente se disuelve y la solución toma un color rojizo.

Se continúa la agitación y el calor se suministra continuamente hasta que la temperatura de la solución alcance 80°C; manteniéndola durante 5 minutos. Es en este instante o 1 ó 2°C antes en que se produce una precipitación masiva, desarrollándose abundante calor. Por esta causa se debe regular la agitación, porque si ésta fuera muy rápida, la temperatura de la mezcla reaccionante está expuesta a elevarse de 10° a 15°C y ya llegando a 85°C el 2-nitrofluoreno resultante estaría altamente colorado e impurificado.

Después de haber transcurrido los 5 minutos, se retira el baño de agua, y la mezcla que ahora consiste en una ^{masa} semisólida de finas agujas amarillas, se deja enfriar a temperatura ambiente durante 2 horas. El producto es recogido en un embudo Büchner, secado por succión lo más completamente posible y lavado con 75 ml. de ácido acético glacial frío en el que se han disuelto 1,5 gramos de acetato de potasio. Luego se lava el precipitado con abundante agua fría y se

lo seca a bañomaría.

El producto así obtenido posee un ligero color rojizo, aunque ya es suficientemente puro para la generalidad de los usos.

Si se lo desea obtener perfectamente puro, se lo disuelve en 400 ml. de ácido acético glacial a ebullición. La solución resultante es de un color rojo intenso. Se cristaliza el 2-nitrofluoreno por enfriamiento. Se filtra y lava con 50 ml. de ácido acético glacial frío.

De esta manera se ha eliminado la mayor parte de las impurezas que le comunicaban un tinte rojizo.

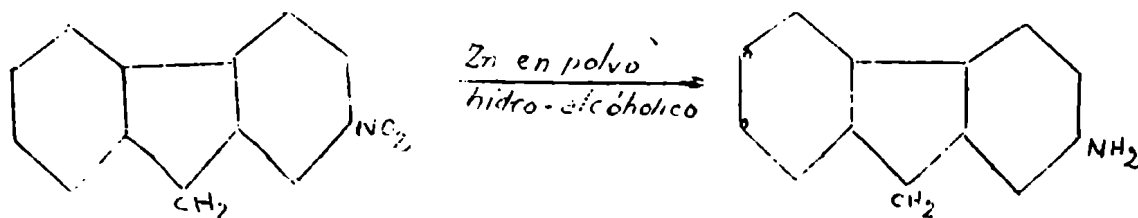
Es necesario todavía una nueva cristalización en otros 400 ml. de ácido acético para obtenerlo perfectamente puro.

Es un producto constituido por finas agujas blanco amarillentas que funden a 157°C.

Rendimiento: 52 gramos, o sea por ciento 68,2.-

-----oOo-----

2- AMINO FLUORENO .-



Introducción:

La reducción completa del 2-nitro fluoreno conduce al 2-amino fluoreno. Este cuerpo fué preparado por primera vez por Streisburger (10) quien lo obtuvo a partir del ácido 4-amino difénico.

Más tarde Diels (11) consiguió su obtención partiendo del 2-nitrofluoreno al que redujo con polvo de zinc en medio alcohólico diluído, catalizando la reacción con cloruro de calcio.

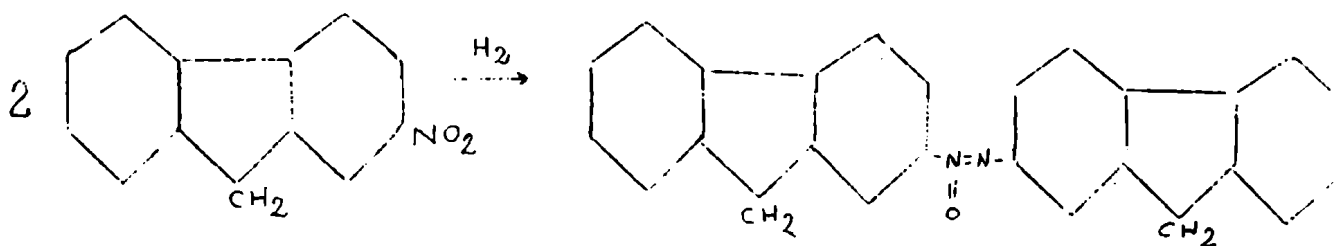
En cambio Austin (18) empleaba para la reducción del nitro compuesto, solución ácida de cloruro estannoso.

En cuanto a Bennett y Noyes (19), estos hacen resaltar los excelentes rendimientos obtenidos, en 2-aminofluoreno, utilizando hidrógeno a presión como reductor y óxido de platino como catalizador.

Observando el método de reducción de Diels, resalta a primera vista el gran exceso de zinc en polvo empleado para producirla, pudiéndose suponer por un instante, innecesario tan grande exceso.

Como dicha técnica sirvió de base para la preparación en el laboratorio, del 2-amino fluoreno, es interesante mencionar al respecto, y a título ilustrativo, el estudio que sobre la misma hicieron Cislak, Eastman y Senior (20); quienes emplearon la décima parte de la cantidad de zinc utilizada por Diels.

El producto obtenido en esta reacción es el 2-2'azoxibisfluoreno, PF = 279°C



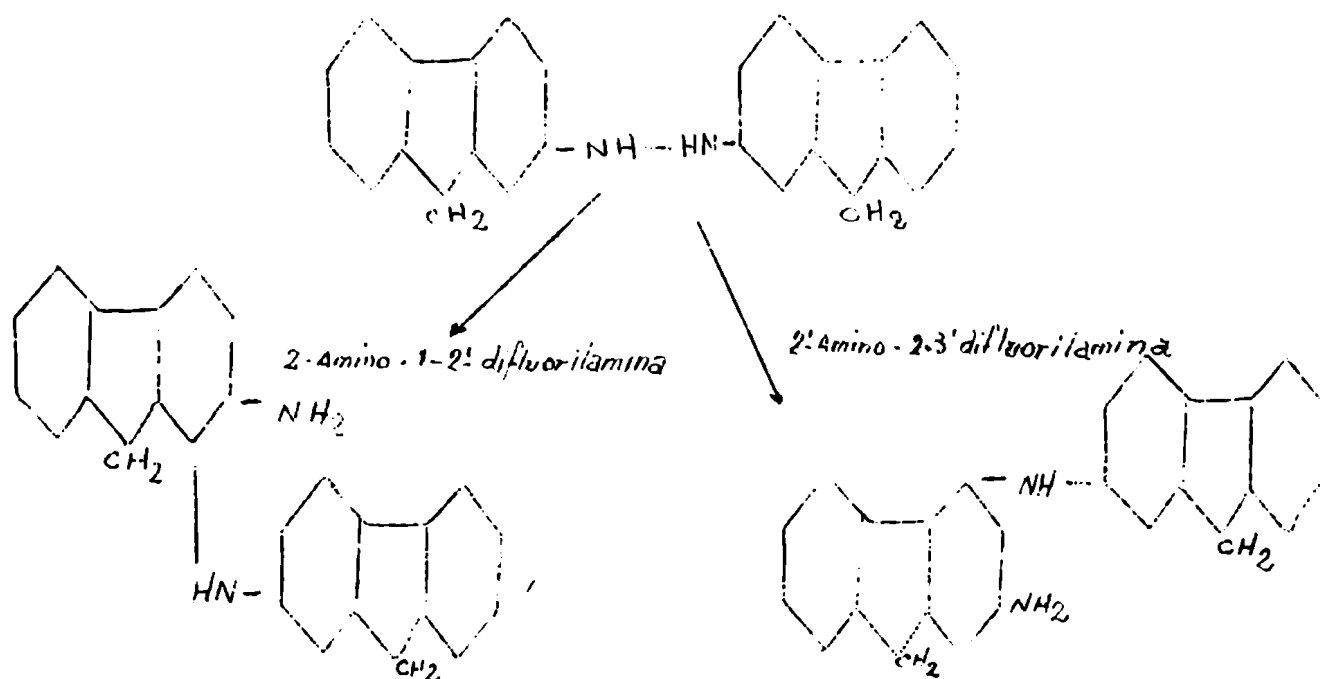
Este compuesto está caracterizado por su casi completa insolubilidad en los disolventes orgánicos corrientes, de ahí que escape a una ulterior reducción, como se ha demostrado al intentar reducir una suspensión alcohólica del producto, con zinc y ácido acético.

co.

También escapa a la oxidación con dicromato y acético, pues no se obtiene la correspondiente fluorenona a pesar de la prolongada ebullición, como era de esperar que sucediese.

Sin embargo se encontró que el compuesto es soluble en fenol en el cual es reducido con zinc y ácido clorhídrico, dando como producto principal 2-aminofluoreno junto con pequeña cantidad de otra sustancia. Demostrándose posteriormente que esa sustancia no es el 2-2' hidrazobisfluoreno ni el 2-2' azobisfluoreno.

Los autores nombrados llegan a la conclusión que el hidrazo compuesto se forma durante la reducción y luego sufre un reordenamiento del tipo de la orto-semidina, dando lugar a uno u otro de los siguientes compuestos, como demostraron mediante acetilación.



Estos mismos autores hallaron que el 2-nitrofluoreno cuando es hervido con sulfuro de amonio no es reducido al amino derivado, como sucede fácilmente con la 2-nitrofluorenona en las mismas condicio-

Parte experimental

El procedimiento seguido en su lineamiento general es el de W. E. Kuhn (17) basado en el original de Diels (11).

En un balón de 2 litros de boca ancha, se coloca una pasta fina de 30 gr (0,14 moles) de 2-nitrofluoreno seco y pulverizado con 1 litro de alcohol etílico al 78% (820 ml. de alcohol al 95% y 180 ml de agua). Se añade a la suspensión una solución de 10 gr. de cloruro de calcio en 15 ml. de agua, conjuntamente con 300 gramos de zinc en polvo, mezclando completamente el contenido del balón.

Se tapa el balón con un corcho atravesado por un tubo de Anschutz, por cuya rama vertical se hace llegar la varilla de un agitador mecánico, adosándose un refrigerante a reflujo a la rama lateral.

Se coloca el conjunto en un baño de agua y al mismo tiempo que se le suministra una vigorosa agitación, se lo calienta a ebullición por el término de 2 horas.

Finalizado el calentamiento, se separa de la solución hirviente por succión mediante un embudo Buchner previamente calentado, el barro formado por el polvo de zinc y el óxido de zinc.

Se lava el barro retenido en el filtro con 50 ml. de alcohol hirviente al 78%; de esta manera se disuelve el poco 2-amino fluoreno que pudiera haber cristalizado en el embudo al efectuar la filtración.

Los filtrados reunidos son luego volcados en dos litros de agua, con lo cual precipita el 2-amino fluoreno en forma floculenta.

Para su purificación se toma el precipitado con 50 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Después de haberlo calentado a ebullición durante unos pocos minutos, se le añaden 2 litros de agua hir-

viente. Se continúa la ebullición hasta que casi todo el producto se disuelva. La solución, de un ligero tinte marrón violáceo con algunas partículas en suspensión, se trata con carbón activado, y acto seguido se filtra en caliente.

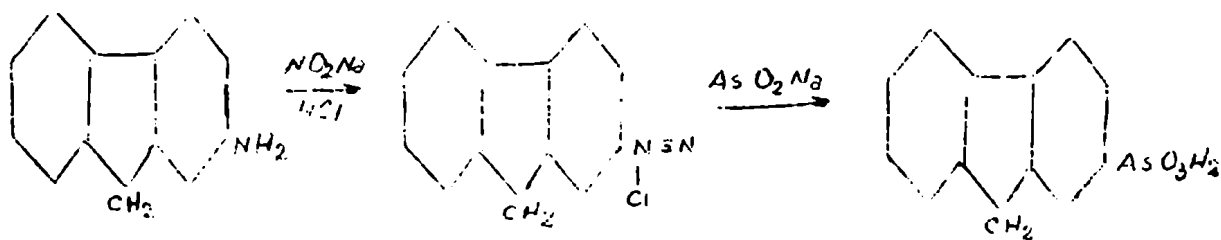
El filtrado por enfriamiento a unos 40°C precipita el clorhidrato de 2-amino fluoreno perfectamente puro, en forma de escamas brillantes de color blanco.

Rendimiento: 24,7 gramos de clorhidrato de 2-amino-fluoreno o sea por ciento 80.-

La obtención de la amina en forma de clorhidrato resulta más conveniente para su ulterior manejo y conservación.

----- oOo -----

ACIDO 2-FLUORENARSONICO



Introducción:

Preparado por primera vez, como ya se ha dicho, por C. S. Hamilton y F. E. Cislak (5) y luego por G. T. Morgan y J. Stewart (6), sólo los dos primeros autores aportan detalles de experiencia y consignan datos sobre el rendimiento del producto. En cambio los últimos, aunque manifiestan su preparación, sólo mencionan la similar del ácido 3-arsónico-9-metil carbazol de Burton y Gibson (21) que toman

como modelo para su experiencia, como, hacen notar en su memoria.

Se transcribirá a continuación la técnica de los autores americanos pues en base a ella se realizaron posteriores experiencias.

15 gr (0,083 moles) de 2-amino fluoreno se mezclan con 550 ml. de agua conteniendo 20 ml. de HCl concentrado y se calienta a ebullición. La solución límpida resultante es enfriada rápidamente a 40°C lo que provoca la precipitación del clorhidrato de 2-amino fluoreno. Mientras esta masa es agitada, se añade gota a gota una solución acuosa saturada que contenga 6 gr de NO_2Na .

La solución resultante de un color amarillo marrón se calienta gradualmente a 60°C, se filtra en caliente y el filtrado se enfría a 20°C, lo que provoca la precipitación de unas agujas de color amarillo oro de cloruro de 2-fluorendiazonio.

13 gr de meta arsenito de sodio y un gramo de sulfato de cobre son disueltos en 500 ml. de agua. Esta solución es agitada durante todo el curso de la arsonación.

La mezcla de cloruro de 2-fluorendiazonio sólido y su solución saturada, es añadida en pequeñas porciones y a temperatura ambiente, al arsenito. Al mismo tiempo se desprende nitrógeno.

De tiempo en tiempo se añade suficiente solución de $\text{HONa } 6\text{N}$ para mantener la solución de arsenito justo alcalina.

Cuando todo el diazo compuesto ha sido añadido, se agita la solución por espacio de 15 horas. Después de calentarla a 90°C se agita la solución de 3/4 a 1 hora; se filtra en caliente y el filtrado se acidula con 10 ml. de HCl concentrado, con lo cual precipitará el 2-fluorenarsónico. Este precipitado es lavado con agua, disuelto en **Sol**

diluida de CO_3Na_2 , reprecipitado con HCl , separado por filtración, lavado y secado. El rendimiento es de 4,5 gr (18,7%).-

----- oOo -----

En cuanto a la otra técnica de preparación existente, (si se aplica al fluoreno lo expuesto para obtener el ácido 3-arsónico-9-metil carbazol), se observa que no difiere mayormente de la generalidad de estas síntesis, salvo en lo que se refiere al catalizador, que en ésta figura tratado previamente con amoníaco; además de una neutralización de la acidez de la solución del diazoico, previa a la copulación con el AsO_2Na .

----- oOo -----

Parte experimental:

Numerosas experiencias efectuadas siguiendo estrictamente las indicaciones mencionadas en las dos publicaciones, fallaron en la obtención del ácido 2-fluorenarsónico, a menos en lo que respecta al rendimiento consignado en ellas; pues se obtuvieron promediando los resultados, 0,400 gr de producto, o sea un 1,7%, partiendo de 15 gr de amino fluoreno; lo que significa un rendimiento aproximadamente 10 veces menor en comparación con el obtenido por los autores americanos.

Tan exiguas cantidades motivaron la realización de una primera serie de experiencias, en las que se trató de introducir variables, a fin de averiguar la influencia de las mismas en el rendimiento final.

Es así que se procedió a efectuarlas a distintas temperaturas combinando con las modalidades de las dos técnicas originales en lo que se refiere al empleo del catalizador SO_4Cu . En cuanto al procedimiento seguido, se ha tenido en cuenta los detalles de la técnica original de Hamilton-Cislak.

Los resultados obtenidos se exponen en el Cuadro siguiente:

Temp. de copulación	Aminofluoreno	AsO_2Na	SO_4Cu	NH_3	Rendimiento
Ambiente 1	15 gr	13 gr	1 gr	-	0,320 gr % 1,3
ambiente 2	15 gr	13 gr	1 gr	-	0,590 gr % 2,4
40-45°C 3	15 gr	13 gr	1 gr	-	0,270 gr % 1,1
ambiente 4	15 gr	13 gr	1 gr	2ml	0,850 gr % 3,5
40-45°C 5	15 gr	13 gr	1 gr	2ml	0,150 gr % 0,6

En la reacción N° 1 se utilizó AsO_2Na "fresco", el que se preparó por disolución de una cantidad equivalente de As_2O_3 en la correspondiente de CO_3HNa en solución acuosa; y que luego se evaporó a sequedad.

En las demás se empleó AsO_2Na de Merck.

La temperatura de 40-45°C que figura en las reacciones N° 3 y 5 sería la más adecuada, porque si fuera más elevada favorecería la

formación de subproductos resinosos por descomposición del diazoico.

En cuanto al agregado de amoníaco a la solución de SO_4Cu que se empleará como catalizador en las reacciones N° 4 y 5, es el mínimo necesario para disolver el $(\text{HO})_2\text{Cu}$ que precipita y formar el complejo tetraamoniacal.

Respecto a este último detalle, el trabajo de Burton y Gibson, así como el de Morgan y Stewart, no mencionan cantidades. Pareció, pues, conveniente; como primera medida emplear el amoníaco en la cantidad indicada.-

Una primera comprobación que se desprende del cuadro anterior es la que el rendimiento de la reacción es mayor trabajando a temperatura ambiente. Además como se observa en la reacción N° 4, parecería que una mayor alcalinidad inicial, como la proporcionada por los dos ml. de amoníaco, aumenta el rendimiento de la reacción.

Esto último es lo que se trató de comprobar en otras series de experiencias, combinando con un aumento en la cantidad del catalizador. Vale decir, qué efectos produciría un aumento progresivo de la alcalinidad inicial de la solución de AsO_2Na , juntamente con una mayor cantidad del complejo $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)$.-

Relizadas las experiencias sobre la base del procedimiento original de Hamilton-Cislak, los resultados obtenidos se consignan en el cuadro siguiente:

Nº	Temp. de copulac.	Amino-fluor.	AsO ₂ Na	SO ₄ Cu	NH ₃	HON _a 6N	Rendimien to
6	ambiente	15 gr.	13 gr.	1gr.	2ml	16 ml.	0,820 gr % 3,4
7	ambiente	15 gr.	13 gr.	1 gr	4ml	16 ml.	0,810 gr % 3,37
8	ambiente	15 gr.	13 gr.	1 gr	6ml	16 ml.	0,805 gr % 3,35
9	ambiente	15 gr.	13 gr.	2 gr	6 ml	16 ml.	0,800 gr % 3,33
10	ambiente	15 gr.	13 gr.	2 gr	8ml	16 ml.	0,770 gr % 3,2
11	ambiente	15 gr.	13 gr.	2 gr	10ml	16 ml.	0,740 gr % 3,08
12	ambiente	15 gr.	13 gr.	4 gr	10ml	16 ml.	0,735 gr % 3,06
13	ambiente	15 gr.	13 gr.	4 gr	12ml	16 ml.	0,680 gr % 2,8
14	ambiente	15 gr.	13 gr.	4 gr	14ml	16 ml.	0,650 gr % 2,7

Los 16 ml. de HONa 6N que figuran en el cuadro precedente, y que se añaden de tiempo en tiempo a la mezcla arsonante, son los necesarios para mantener, en la técnica de Hamilton-Cislak, la mezcla justo alcalina.-

Todo lo contrario de lo que hiciera prever el rendimiento de la reacción Nº 4, sucedió en este conjunto de experiencias.

Aunque los resultados son negativos desde el punto de vista que se encara esta experimentación, se puede llegar sin embargo a la conclusión siguiente: la alcalinidad excesiva producida por una base es perjudicial al rendimiento de la reacción.-

----- 0 -----

Es sabido que la síntesis de Bart ha sido objeto de modificaciones por parte de varios autores, quienes buscaban con ellas hacer posible la preparación de una determinada especie química, o el mejoramiento del rendimiento en la obtención de la misma, en el caso de haber sido ya sintetizada.

Entre estas modificaciones se encuentra la de realizar la reacción en medio ácido, neutro o alcalino.

De acuerdo con lo expresado, se intentó efectuar la copulación del diazoico con la solución de AsO_2Na a distintos PH. Las reacciones llevadas a cabo no difieren mayormente de las efectuadas con anterioridad, salvo en lo que respecta al procedimiento seguido para producir la copulación.

Al respecto se debe hacer notar que en las reacciones efectuadas anteriormente, la acidez de la solución del diazoico prima sobre la alcalinidad producida por la solución de AsO_2Na ; y que puestas en contacto una con otra, la mezcla resultante tiene reacción ácida.

Sobre la base de la técnica original de preparación del ácido 2-fluorenarsónico con la modificación introducida en el empleo del catalizador consignada en la reacción N^o 4, se realizaron las siguientes experiencias.-

Nº	Temp. de copulac.	Amino-fluor.	AsO ₂ Na	SO ₄ Ou	NH ₃	HONa6N	Reac. del medio	Rendimien to
15	ambiente	15 gr.	13 gr.	1 gr.	2ml	----	Varía de al calina a ácida.	0,410 gr. % 1,7
16	ambiente	15 gr.	13 gr.	1 gr.	2ml	15 ml.	neutra	0,790 gr. % 3,2
17	ambiente	15 gr.	13 gr.	1 gr.	2ml	-----	ácida	0,230 gr. % 0,9
18	ambiente	15 gr.	39 gr.	1 gr.	2ml	-----	alcal fuerte	0,870 gr. % 3,6
19	0° - 5°C (3 horas)	15 gr.	39 gr.	1 gr.	2ml	-----	"	0,850 gr. % 3,5

En la reacción Nº 15 las primeras porciones de diazoico que se vuelcan sobre la solución de AsO₂Na, encuentran un medio alcalino. El diazoico entra en reacción, lo que se manifiesta por el desprendimiento de nitrógeno; tomando la mezcla un color marrón. Pero a medida que se va añadiendo el diazoico la reacción alcalina del medio se va neutralizando hasta convertirse en ácida.

La Nº 16 es efectuada en medio neutro para lo cual es necesario neutralizar con HONa 6N. Los primeros agregados de diazoico van neutralizando poco a poco la alcalinidad de la solución de AsO₂Na, registrándose las variaciones del PH mediante toques con papel de tornasol; cuando éste vira al rojo recién se hace uso de la solución de HONa 6N para mantener neutra la mezcla arsonante después de cada agre

gado de diazoico.

En la experiencia N^o 17 se procede a la inversa: se vuelca la solución de arsenito sobre el diazoico, de manera que en cada momento el arsenito debe reaccionar en un medio ácido.-

No se conduce esta reacción como sus similares, pues el desprendimiento de nitrógeno no es perceptible. Asimismo el color que toma la mezcla es distinto, ya que es amarillo y no marrón como en las demás. Esto es debido a que el cloruro de 2-fluorendiazonio es estable en medio ácido y reacciona muy lentamente con el arsenito. Esta última razón obligó a dejar reaccionar la mezcla durante 5 días, agitando de tiempo en tiempo. Al final de este período se agrega suficiente solución de HONa para alcalinizar el conjunto y poder separar el ácido arsónico formado (su sal sódica), mediante filtración, de los subproductos producidos en el curso de la reacción. A continuación, el camino seguido es idéntico al mencionado en la técnica original.

----- 0 -----

En la serie anterior de experiencias se había llegado a la conclusión que las reacciones efectuadas en medio alcalino no rendían satisfactoriamente, si ese medio era producido por el agregado de una base.

En los dos ensayos siguientes, N^o 18 y 19, se proporciona una mayor alcalinidad mediante un aumento de la concentración de AsO_2Na ; a cuyo efecto se utiliza una cantidad triple de la indicada en la memoria de Hamilton-Cislak. Los resultados mejoraron percepti-

blemente con respecto a los anteriores.

En cuanto al motivo de experimentar en la N^o 19 a baja temperatura, es debido a que en la anterior, el color de la solución es de un marrón intenso; lo que hizo suponer una desviación de la reacción hacia la formación de subproductos resinosos, y que esta desviación podría atemperarse con una disminución de la temperatura. Por lo visto esta última condición si influyó fué en sentido negativo, debido tal vez a una menor reactividad del diazoico en ambientes fríos.

----- 0 -----

Considerándose como pobre el rendimiento en 2-fluorenarsónico de las experiencias realizadas hasta este momento, se trató de buscar en técnicas de preparación similares, alguna particularidad que tuviera influencia favorable sobre el porcentaje.

Como primera medida se consultó la preparación del ácido fenilarsónico. En ésta se propone el empleo de CO_3Na_2 , el cual como todo compuesto que juegue el papel de buffer, tiende a aumentar el rendimiento. *Bas*, Génie civil 115, 448 (1939) (C.A., 34, 2342 (1940)).-

En la técnica de Palmer y Adams (22), ajustada por R.H. Bullard y J.B. Dickey (23), se utiliza un exceso de 2,7 moles de CO_3Na_2 por cada mol de As_2O_3 para preparar la mezcla arsonante; exceso que actuaría como buffer durante la copulación con el cloruro de bencendiazonio. Otra particularidad es la de operar durante la reacción entre $0^\circ\text{-}5^\circ\text{C}$ de temperatura, considerándose a esta como la mejor con vista al rendimiento y purificación del producto final.

Si se traslada esta técnica a la producción del ácido 2-fluor

arsónico, cumpliendo en un todo las indicaciones en ella mencionadas, no se obtienen los resultados que se podrían esperar. Tan es así, que el rendimiento obtenido fué uno de los más bajos hallados hasta el presente.-

Otra fuente de información la suministraron Hill y Ball (24) en lo referente a la obtención del ácido-alfa-naftalenarsónico.

El método que siguen estos autores para preparar el diazoico, es el corriente en estos casos. En lo que concierne a la copulación en sí, la efectúan volcando el diazoico en una solución de AsO_2Na , el que se halla en un exceso de 3,6 moles con respecto al mol de alfa-naftilamina. Proceden además a temperatura ambiente, dejando descomponer durante varios días el diazoico, sin hacer uso de ningún catalizador.

Respetando las relaciones existentes entre las distintas sustancias, y sus concentraciones respectivas, se aplica lo expuesto precedentemente a la obtención del arsónico del fluoreno, dejando reaccionar durante 5 días, el cloruro de 2-fluorendiazonio con el AsO_2Na , a temperatura ambiente. Ocasionalmente se le suministra agitación mecánica para incorporar a la masa reaccionante la espuma producida por el desprendimiento de nitrógeno, y de paso para activar la descomposición del diazoico.

Por vez primera se observa una mejoría en el rendimiento. Este no es el alcanzado por los autores originales, pero ya se aparta sensiblemente de los rendimientos obtenidos hasta ahora.

Es por esta razón que se insistirá en adelante sobre la base de esta última experiencia para tratar de perfeccionarla aún más.

Por de pronto, si se comparan los resultados hallados en las reacciones N^o 4; 5 y 21, se observa que existe una dependencia entre estos y un aumento en la concentración del AsO_2Na .

Se trató de averiguar a continuación si esta dependencia es casual o en verdad el rendimiento de la reacción está influido por la concentración de arsenito.

A. Mouneyrat (25) en su patente sobre la síntesis de Bart introduce el empleo de un agente reductor además del catalizador. La naturaleza del reductor está condicionada al medio reaccionante, ya sea éste ácido o alcalino. Para este último caso sirve el hidrosulfuro de sodio, el formol sulfoxilato de sodio o bien un exceso de arsenito alcalino.

Teniendo en cuenta lo dicho, se procede a efectuar una nueva reacción utilizando una cantidad doble de AsO_2Na respecto de la empleada en la N^o 21, a la vez que se hace actuar SO_4Cu , como además preconiza Mouneyrat.

El resultado es el que se preveía, ya que la cantidad del producto final de la reacción aumenta al doble, confirmándose todavía más la dependencia existente entre la concentración de AsO_2Na y el porcentaje del producto obtenido, con otra experiencia, en la que la solución de AsO_2Na se lleva a saturación.

Se sobreentiende que las 3 últimas experiencias se efectúan tomando como base la similar descrita por Hill y Bell.

Con esta modificación no sólo se mejora el rendimiento anterior, sino que se llega a sobrepasar el porcentaje obtenido por los autores americanos Hamilton y Cislak.

En el siguiente cuadro se exponen los resultados hallados:

Nº	Temp. de copulac.	Amino-fluor.	AsO ₂ Na	SO ₄ Cu	H ₂ O	Tiempo	Rendimiento
20	0° - 5°C	15 gr.	5,4 gr.	2 gr.	42ml	1½ hora	0,120 gr. % 0,5
21	ambiente	15 gr.	50 gr.	-----	300ml	5 días	1,450 gr. % 6.-
22	ambiente	15 gr.	100 gr.	10 gr.	300ml	5 días	3,100 gr. % 12,9
23	ambiente	15 gr.	325 gr.	10 gr.	300ml	5 días	5,500 gr. % 22,9

Las cantidades de agua que figuran en este cuadro son las empleadas para disolver el AsO₂Na utilizado en la mezcla arsonante.

----- 0 -----

Completando este estudio sobre la síntesis de Bart, no obstante haber logrado ya un resultado ligeramente superior al mencionado en la publicación de Hamilton-Cislak, se efectuó una última serie de experiencias, en las cuales se hizo intervenir sustancias de carácter reductor.

En párrafos anteriores se hizo mención de un trabajo de A. Bouneyrat, quien preconizaba el uso de los níctas. En el presente se puso en práctica métodos adecuados para que la sustancia arsonante que en última instancia reaccionara con el diazoico del fluoreno, lleve en sí propiedades reductoras.

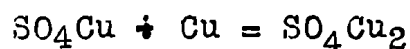
Al efecto, en varias de las experiencias efectuadas se procuró producir un arsenito de cobre "reducido", ya sea mediante doble descomposición entre una sal cuprosa y arsenito de sodio o por reducción posterior del clásico arsenito básico de cobre obtenido por acción del SO_4Cu sobre una solución de AsO_2Na .

Las nuevas experiencias llevadas a cabo fueron efectuadas según los modelos de preparación detallados anteriormente, y en cuanto a los resultados obtenidos, estos fueron dispares; siendo los rendimientos de las reacciones, menores que las similares en las que se siguió el procedimiento ortodoxo.

En el cuadro siguiente se detallan las modificaciones introducidas:

Tem.	Amino-fluar.	AsO_2Na	SO_4Cu	Cu	SO_3HNa	NH_3	$\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$	H_2O	Tiempo	Rendim.
ambiente. 24	15g.	13g	10g	10g	—	—	—	300ml	15h.	0,230g % 0,4
ambiente. 25	15g	100g	10g	10g	—	—	—	300ml	5 días	0,820g % 3,4
ambiente. 26	15g	100g	—	10g	—	—	—	300ml	5 días	1,180g % 4,9
ambiente. 27	15g	325g	10g	10g	—	—	—	300ml	5 días	2,350g % 9,7
ambiente. 28	15g	15g	5g	—	22g	—	—	300ml	5 días	0,250g % 1,0
ambiente. 29	15g	45g	15g	—	66g	20ml	—	300ml	5 días	0,410g % 1,7
50°-60° 30	15g	115g	15g	—	66g	20ml	—	300ml	6h	0,150g % 0,6
ambiente. 31	15g	325g	10g	—	—	—	40g	300ml	5 días	0,580g % 2,2

En la experiencia N^o 24 se ha tenido en consideración el procedimiento seguido por Hamilton-Cislak para la preparación del ácido arsónico. En lo que respecta a la mezcla arsonante, ésta fué preparada de la manera siguiente; 10 g de cobre en polvo finamente dividido, el que previamente fuera desengrasado por repetidos tratamientos con alcohol hirviente y luego lavado con éter etílico, se agregan a una solución de 10 g de SO₄Cu en 100 ml. de agua. El conjunto se pasa a un frasco de tapa esmerilada de 125 ml. de capacidad; se añade agua destilada recientemente hervida y enfríada hasta alcanzar el borde del frasco, y luego se introduce cuidadosamente el tapón cerrando herméticamente, procurando que en el interior del líquido no quede ninguna burbuja de aire. Al cabo de 4 a 5 días, durante los cuales se agita el frasco de tiempo en tiempo para favorecer la reacción, se observa que la solución primitivamente de color azul, se ha decolorado. Ha tenido lugar la siguiente reacción:



A continuación, el contenido del frasco es mezclado con la solución de AsO₂Na para constituir así la mezcla arsonante que reaccionará con el diazoico del íluoreno.

Durante el curso de la reacción, no se observa otra particularidad salvo el color que toman los subproductos producidos. Estos poseen un color pardo amarillento distinto del marrón característico que acusan en este tipo de síntesis. Por otra parte esta particularidad se repite en todas las demás experiencias en las que se emplearon sales de cobre "reducidas".

Una vez terminado el período de agitación, se procede postg

riormente como detalla la técnica original.

En cuanto a las experiencias Nº 25-26 y 27, realizadas sobre la base del procedimiento de Hill-Ball para la obtención del ácido alfa-naftalén arsónico, la mezcla arsonante se preparó de la manera explicada anteriormente; con la única diferencia que en la Nº 26 se utilizó acetato de cobre en lugar de SO_4Cu .

En las tres siguientes experiencias otro fué el camino seguido. En ellas como ya se hizo notar, se intentó preparar primeramente arsenito cuproso (26) o en su defecto una solución que poseyera las características del hipotético arsenito. Luego se lo haría reaccionar con el diazo compuesto, con vista a la obtención de un derivado arsenical.

La solución de arsenito de cobre "reducido" fué preparada de una manera análoga a la utilizada en la obtención del Cl_2Cu_2 (27), para lo cual se procedió de la siguiente manera; 15 g de AsO_2Na se disuelven en 20 ml. de agua y son añadidos a una solución caliente de 5 g de SO_4Cu en 40 ml. de agua. Se produce un precipitado de arsenito básico de cobre de color verde azulado. Mientras esta mezcla es mantenida por debajo de su punto de ebullición, se va agregando gota a gota una solución de 22 g de SO_3NaH en 50 ml. de agua.

Al comienzo del agregado de la solución reductora la mezcla toma un color marrón rojizo, que poco a poco se va aclarando a medida que se añade solución de bisulfito, al tiempo que el precipitado entra en solución. Una vez enfriada se tiene una solución límpida, ligeramente amarillenta, la que llevada a un volumen de 500 ml. con agua destilada se hace luego actuar con el cloruro de 2-fluore diazonio.

En las N^o 29 y 30 se experimentó con cantidades tres veces mayores que las anteriormente indicadas para la N^o 28, habiéndose adicionado 20 ml. de amoníaco concentrado para obtener una solución semejante a la del cloruro cuproso amoniacal, como se cita en(27). En la N^o 30 se elevó la temperatura para activar la reacción, en vista de los bajos rendimientos alcanzados hasta entonces, consiguiéndose confirmar, una vez más, la inconveniencia en proceder de esta manera.

Por último, llevando a la práctica lo aconsejado por A. Mouneyrat (25), se hizo uso del hidrosulfito de sodio como agente reductor en otra experiencia, N^o 31, el que se añadió a la solución de AsO_2Na a ser copulada en la cantidad de 40 g. Los resultados hallados fueron desfavorables, como puede observarse en el cuadro anterior.

----- 0 -----

Del conjunto de hechos experimentales que se han relatado hasta aquí en forma somera, se ha podido elaborar una técnica de preparación del ácido 2-fluoren arsónico con la que efectivamente se alcanza un rendimiento del 22,9% en producto final.

Dicha técnica, basada en la similar de Hill-Ball para el ácido-alfa-naftalen arsónico a la que se le introdujeron las modificaciones aconsejadas por la experiencia es la que a continuación se detalla:

18 g. de clorhidrato de 2-amino fluoreno (correspondiente a 15 g de amina libre) se empastan con unos pocos ml. de agua, luego

se añade agua destilada hasta 550 ml y 14 ml de HCl concentrado. Se coloca el conjunto en un baño de agua y hielo para que la temperatura descienda hasta 0°-5°C. Llegado a este punto, mientras la masa es agitada, se añade gota a gota una solución acuosa saturada que contenga 3 g de nitrito de sodio,

La mezcla se convierte así en otra de finas agujas amarillo-rojo de cloruro de 2-fluoren diazonio. Se deja la mezcla en el baño frío durante $\frac{1}{2}$ hora, agitando convenientemente, para que termine de actuar el ácido nitroso liberado.

Al mismo tiempo se prepara una solución saturada de AsO_2Na , disolviendo en caliente 325 g de éste en 300 ml. de agua. Una vez enfriada esta solución se agregan 10 g de sulfato de cobre disueltos en la menor cantidad posible de agua, y el precipitado producido es puesto en suspensión en el seno de la solución mediante un agitador mecánico.

En este momento se vuelca sobre la solución de AsO_2Na , en una sola vez, el cloruro de 2-fluoren diazonio y su solución saturada. Se produce un abundante desprendimiento de H_2 que provoca la formación de una espuma persistente; por lo que es necesario regular la velocidad de agitación para evitar que se desborde el contenido del vaso en donde se lleva a cabo la reacción.

Se continúa agitando durante 6 horas, después de lo cual se abandona el producto durante 5 días para que termine de reaccionar completamente el diazoico. Durante este lapso se agita ocasionalmente la mezcla para incorporar la espuma en el seno del líquido; de este modo cualquier porción de diazoico sólido que no haya reaccionado to-

davía y que pudiera estar suspendido en la espuma, se pondría íntimamente en contacto con la solución de arsenito.

Al final de este período se filtra el producto por un embudo Büchner mediante succión. Al comienzo de la filtración pasan a través del filtro parte de los subproductos formados durante la reacción. Estos son eliminados por tratamiento con carbón activado, quedando el filtrado con un color amarillo oscuro.

Acto seguido se acidula el líquido con HCl concentrado con lo cual precipita el ácido 2-fluoren arsónico juntamente con cantidades variables de AsO_3H_3 .

Para su purificación se procede a lavar con agua el precipitado; luego se lo disuelve en 300 ml. de solución de HONa al 3%, reprecipitándolo con HCl. Una vez separado por filtración se lo lava nuevamente con agua destilada y finalmente se lo seca.

Rendimiento: 5,500 g o sea 22,9%.

Es un producto de color blanco constituido por finísimas agujas cristalinas, que oscurece alrededor de $270^{\circ}C$ no fundiendo por debajo de $390^{\circ}C$.

Análisis: calculado para $C_{13}H_{11}O_3As$: As = 25,86%

Hallado As = 25,68%

----- o o o -----

Nota:

Se ha podido confirmar en las anteriores experiencias el hecho ya registrado por Diels (28): el aislamiento al estado sólido del cloruro de 2-fluoren diazonio. Practicada la constante física del punto de fusión para su caracterización dió $125^{\circ}C$, dato ligeramente superior al registrado por Diels.

----- o o o -----

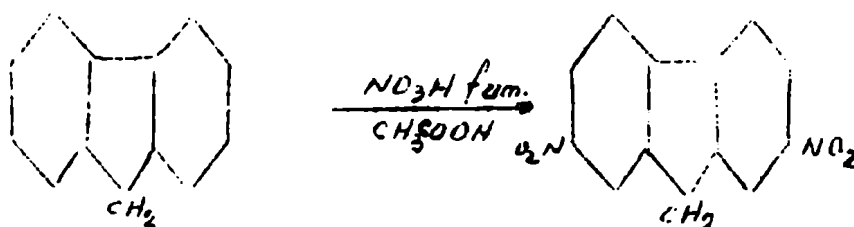
II^a. PARTE

OBTENCION DEL ACIDO

2-NITRO-7-FLUOREN ARSONICO

En las primeras páginas de este trabajo se ha esbozado el camino seguido para la obtención del ácido 2-nitro-7fluoren arsónico; corresponde detallar aquí, las técnicas de preparación utilizadas, conjuntamente con una revisión de los distintos métodos empleados por diversos autores en la obtención de las sustancias intermedias.-

2-7- DINITRO FLUORENO



Introducción:

La dinitración del fluoreno ha sido efectuada por primera vez por Barbier (29), por acción de una mezcla en volúmenes iguales de NO_2H fumante y ácido acético glacial sobre el fluoreno, a temperatura ambiente. El producto de la reacción recristalizado en una mezcla de nitro benceno y aceites livianos del alquitrán de hulla, se presentaba bajo la forma de agujas amarillentas que fundían por debajo de 260°C con descomposición.

En 1878 Pittig y Shmitz (30), operando en las mismas condiciones obtuvieron un dinitro fluoreno que recristalizado en ácido acético formaba cristales incoloros fusibles a $199^\circ\text{-}201^\circ\text{C}$. Los autores alemanes atribuían esta diferencia de puntos de fusión a una pureza insuficiente del fluoreno, punto de partida de Barbier, pero Bath y Goldsmidt (31), repitiendo la misma experiencia obtuvieron un cuerpo que oscurecía hacia los 200°C y que fundía descomponiéndose.

dose violentamente hacia **255°-260° C**

Esta diferencia tan sensible entre la temperatura de fusión del producto obtenido en la dinitración del fluoreno por diversos autores, ha sugerido la idea de que en esta reacción hay formación de dos cuerpos isómeros.

Más recientemente, en 1926, Morgen y Thomason (32), se ocuparon de la dinitración del fluoreno operando en las condiciones indicadas por los autores precedentemente nombrados. Y, en efecto, la hipótesis que se estaba en presencia de dos compuestos isómeros fué verificada, pues por cristalización fraccionada en ácido acético pudieron aislar 2 cuerpos diferentes: uno bastante soluble en ácido acético y fusible a 207°C y otro descomponible energicamente a 269°C, casi insoluble en ácido acético.

Este último compuesto ha sido identificado como 2-7-dinitrofluoreno, pues por oxidación se obtiene un cuerpo idéntico a la 2-7-dinitrofluorenona, cuerpo de constitución bien definida obtenido por ^hSchmidt y Bauer (33) a partir de la 2-7-dinitrofenantrenoquinona.

Faltaría determinar todavía la constitución del isómero fusible a 207°C. Por oxidación de este cuerpo se obtiene una dinitrofluorenona que funde a 241°C y hasta entonces desconocida.

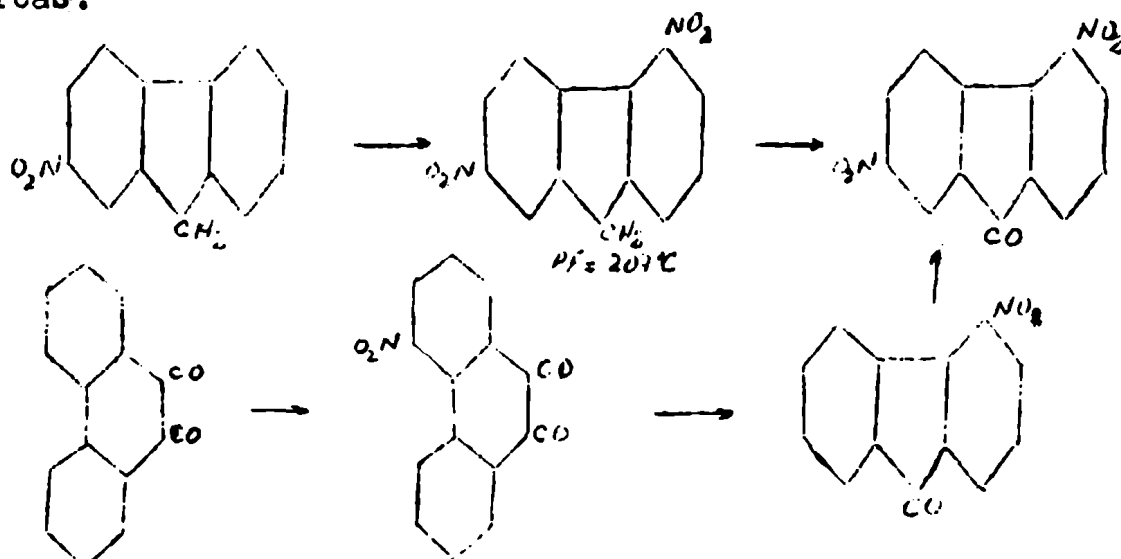
Uno de los grupos NO₂ en el cuerpo fusible a 207°C ocupa necesariamente la posición -2-, pues por una nitración ulterior del 2-nitrofluoreno, se cae precisamente en una mezcla de dos dinitrofluorenos análogos a aquéllos obtenidos por dinitración directa.

Para demostrar la posición del segundo grupo NO₂ se efectuó la siguiente síntesis. Se preparó la 4-nitrofenantrenoquinona a

partir de la fenátreno quinona por el método de Schmidt y Austin (34) y luego se la degradó en 4-nitro fluorenona siguiendo el procedimiento de Schmidt y Bauer (35). Como en el núcleo fluorénico las posiciones 4 y 5 son simétricas, este cuerpo puede ser considerado también como 5-nitro fluorenona.

Nitrando este último compuesto se obtiene una dinitro fluorenona, fusible a 241°C, idéntica a la obtenida por nitración y oxidación ulterior del 2-nitro fluoreno, y como esta misma cetona se obtiene por oxidación del isómero (PF = 207°C), el dinitro fluoreno obtenido al lado del 2-7-dinitro fluoreno es necesariamente el 2-5 dinitro fluoreno.

Lo expuesto puede esquematizarse con las siguientes fórmulas químicas:



De esta manera se puede explicar el desacuerdo entre los resultados de Barbier y los de Fittig y Schmitz, habiendo aislado el primero sólo el 2-7 dinitro fluoreno, mientras que los autores alemanes únicamente su isómero 2-5.

Posteriormente Ch. Courtot (36) repitiendo exactamente la experiencia de Morgan y Thomason llegó a resultados diferentes, Des-

pués de separar y aislar el 2-5-dinitro fluoreno (PF = 207°C) el resto del producto de la dinitración, previa purificación, fundía a 334°C. El análisis de este cuerpo revela ser un dinitro fluoreno; más aún, habiendo preparado Courtot algunos derivados característicos de este cuerpo, encontró que eran idénticos a los obtenidos por Morgan y Thomsen a partir de su 2-7-dinitro fluoreno. A los mismos resultados llegó partiendo del 2-nitro fluoreno por ulterior nitración.

Esta diferencia en los puntos de fusión del 2-7 dinitro fluoreno se explica por una mejor purificación del mismo llevada a cabo por el autor francés.

----- 0 -----

Parte experimental.

En este trabajo se procedió en un todo de acuerdo con las indicaciones de Ch. Courtot, procediéndose al efecto de la siguiente manera:

Se agregan 100 g de fluoreno, poco a poco, a temperatura ambiente y con agitación mecánica, a una mezcla de 500 ml. de ácido acético glacial y de 500 ml. de NO_3H fumante ($d=1,50$). Se observa una elevación considerable de la temperatura al efectuar el agregado de fluoreno; terminado éste se deja reposar la mezcla durante 12 horas y se lo filtra por lana de vidrio, presentándose el producto de la nitración bajo la forma de una masa amarilla.

Este producto, después de haber sido lavado abundantemente con agua, es tomado por un litro de ácido acético glacial a ebullición. Solamente una parte se disuelve, lo que después de 2 cristali-

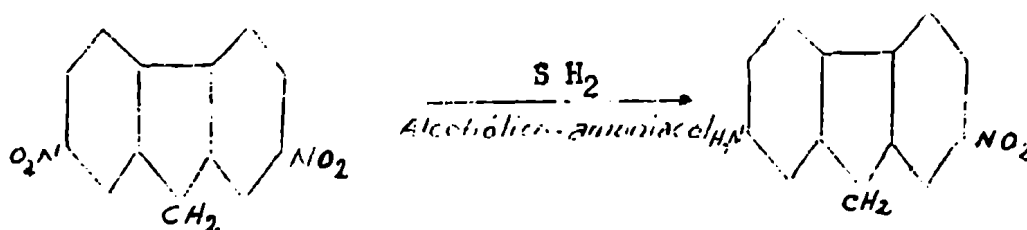
reacciones sucesivas en ácido acético, da unas escamas amarillentas de 2-5-dinitro fluoreno que funden a 207°C.

La parte insoluble en ácido acético, que es también insoluble en casi todos los solventes habituales, se disuelve en nitro benceno. Fueron necesarias 2 cristalizaciones en este disolvente para obtener unos cristales en forma de agujas ligeramente amarillentos que funden a 334°C.

Se obtienen en esta operación 32 g de 2-5-dinitro fluoreno y 90 g de 2-7-dinitro fluoreno.-

----- 0 -----

2-NITRO-7-AMINO FLUORENO



El 2-nitro-7-amino fluoreno fué preparado por primera vez por Diels (37), quien lo obtuvo haciendo actuar el NO₃H sobre el 2-acetamino fluoreno en medio acético glacial. Como resultado obtuvo una mezcla de 1-nitro-2-acetamino fluoreno y 2-acetamino-7-nitro fluoreno que no puede ser separada; aún después de ser hidrolizada los nitro amino fluoreno resultantes sólo pueden separarse con gran dificultad. Por esta razón resulta mucho más conveniente el método ideado por Hamilton-Cislak (38), con el que se obtiene el nitro amino derivado con relativa facilidad, además de rendir de un 90-95% de la cantidad

dad calculada.

Parte experimental:

Se procedió de acuerdo con la técnica nombrada en último término.

Se añaden 30 g de 2-7-dinitro fluoreno a una solución de 1800 ml de alcohol etílico al 95% y 200 ml de amoníaco concentrado. La solución se mantiene por debajo de su punto de ebullición mientras se hace pasar una corriente de SH_2 durante 4 horas. Hacia el final de la primera hora la solución cambia su color amarillo original en un rojo intenso al mismo tiempo que de ella comienza a cristalizar un sólido rojo.

Una vez terminado el período de reducción de 4 horas se añade a la mezcla 250 ml. de agua y luego se la deja enfriar hasta 10°C . El precipitado rojo formado se separa por filtración.

Para su purificación se toma el precipitado con 16 litros de agua hirviente a los que se le han agregado $\frac{1}{2}$ de HCl concentrado. Dado lo molesto que resultaría trabajar con tal volumen de líquido conviene proceder por pequeñas porciones de precipitado que se tratarán de disolver en 2 litros de agua acidulada con HCl.

La solución de clorhidrato de 2-nitro-7-amino fluoreno es filtrada en caliente y dejada enfriar con lo cual precipitará el clorhidrato mencionado en forma de hermosas agujas de color pardo amarillento. Se separa el precipitado por filtración y se lo suspende en 1 litro de agua agregándose suficiente cantidad de amoníaco para pasarlo a la amina libre. Efectuado esto se filtra el nitro amino derivado, se lava con agua, luego con 100 ml de alcohol. Una vez seco se

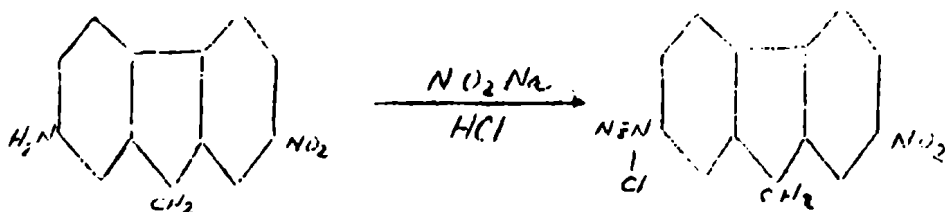
cristaliza en éste último disolvente.

Los cristales obtenidos tienen un PF = 228°C:

Rendimiento = 90% del teórico.

----- 0 -----

CLORURO DE 2-NITRO-7-FLUOREN DIAZONIO



Hasta el presente no se ha intentado llevar a cabo la diazotación del nitro amino fluoreno mencionado anteriormente, por lo tanto es por primera vez que se efectúa esta operación.

El comportamiento de esta amina frente al ácido nitroso, varía ligeramente con respecto al del 2-amino fluoreno cuando se procede en igualdad de condiciones a su diazotación. Pues del correcto proceder en la preparación del diazoico depende el éxito que se pueda alcanzar en la obtención del ácido arsónico correspondiente en el próximo paso.

Por de pronto hay un hecho que es interesante mencionar, ya que él nos da la pauta de cómo se debe proceder para lograr la obtención del cloruro de 2-nitro-7-fluorene diazonio. Este hecho es el siguiente: el clorhidrato del nitro amino derivado es hidrolizable, pues en contacto con agua a temperatura ambiente libera la amina. Esta transformación se puede seguir muy fácilmente por el cambio de coloración del producto en cuestión, que de pardo amarillento

pasa al rojo característico del nitro amino fluoreno libre.

El inconveniente anotado se subsana trabajando en un medio ácido mineral fuerte.

Existe otro detalle que aunque no tan influyente como el anterior no por eso deja de tener su influencia en el rendimiento del diazoico buscado; consiste éste en el pasaje del nitro amino fluoreno a la forma de clorhidrato, por ebullición prolongada de la amina libre en agua suficientemente acidulada con HCl, previo al tratamiento con ácido NO_2H ; así, de esta manera, se tendrá la seguridad que toda la amina logre diazotarse.

Parte experimental

10 g de 2-nitro-7-amino fluoreno son hervidos durante 10 minutos en 5 litros de agua a los que se les ha añadido $\frac{3}{4}$ litro de HCl concentrado. Filtrada la solución de las pequeñas partículas que tiene en suspensión, se la deja enfriar con lo cual precipitará el clorhidrato correspondiente. Se separa este último por filtración y se lo transfiere a un vaso de precipitados de 500 ml, añadiéndose 100 ml de HCl concentrado y luego 100 ml de agua destilada. El conjunto se coloca en un baño de agua y hielo para que la temperatura del contenido alcance $0^\circ\text{-}5^\circ\text{C}$. Conseguido esto se agrega, mediante un embudo de decantación y gota a gota, una solución saturada de 3,1 g de NO_2Na en agua.

Terminado el agregado de nitrito de sodio se deja actuar durante $\frac{1}{2}$ hora el NO_2H liberado, manteniendo el conjunto en el baño helado y suministrándole conveniente agitación. Finalizado este período se cambia el baño frío por otro con agua a temperatura ambiente.

te y se eleva ésta gradualmente hasta obtener en el interior del vaso 60°C. Alrededor de los 40°C el diazoico entra en solución, no siendo conveniente pasarse de esa temperatura para evitar su ulterior decomposición.

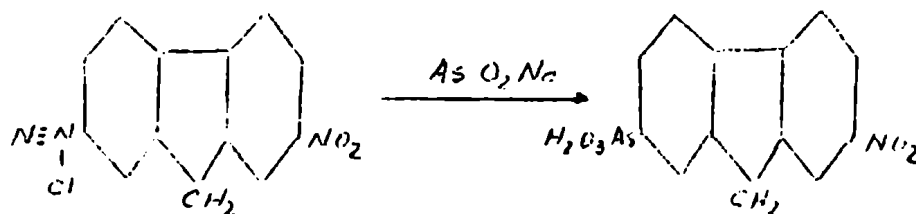
Se filtra en caliente la solución del diazoico para eliminar las sustancias de aspecto resinoso que mantiene en suspensión. Por enfriamiento rápido a 10°C precipita el cloruro de 2-nitro-7-fluoren diazonio en forma de agujas de color anarillo oscuro. Se filtra y lava con agua acidulada con HCl. Para su purificación se lo disuelve a 60°C en 150 ml de HCl al medio y se lo deja cristalizar. Se separa por filtración, se lava como anteriormente y se lo seca al vacío en un desecador con SO_4H_2 .

El producto sometido al ensayo del punto de fusión se descompone sin fundir a 95°C.

Rendimiento: 87% de la cantidad teórica.-

----- 0 -----

ACIDO 2-NITRO-7-FLUOREN ARSONICO



Al ser encarada por primera vez la preparación de este compuesto, fué necesario consultar en la bibliografía preparaciones similares, para tener de este modo una base sobre la cual se hiciera descansar el procedimiento a seguir en la obtención del mencionado

producto. Al respecto prestó su ayuda el trabajo de C.R. Saunders y C.S. Hamilton (39), sobre ácidos arsónicos del nitro naftaleno.

Por otra parte no pudiéndose divorciar la obtención del ácido arsónico de la del diazoico precedentemente nombrado, los ensayos efectuados fueron categóricos en lo que respecta a lo expresado para este último; pues todo se reduce a la correcta diazotación de la amina que le sirve de material de partida. En cuanto a la arsonación posterior fué de mucha utilidad la experiencia adquirida en la preparación del ácido 2-fluoren arsónico, la cual permitió elaborar una técnica de preparación que es la que se detalla a continuación:

Parte experimental:

10 g de 2-nitro-7-amino fluoreno son diazotados de la manera descripta anteriormente. El diazoico y su solución saturada son añadidos poco a poco a la mezcla arsonante, constituida por 150 g de AsO_2Na , 60 g de CO_3Na_2 disueltos en 300 ml de agua. Como catalizador de la reacción se utiliza SO_4Cu el que se agrega en la cantidad de 5 g bajo la forma de solución saturada momentos antes de efectuarse la copulación.

La mezcla arsonante es convenientemente agitada durante el agregado del diazoico, prolongando la agitación hasta 5 horas de haber terminado el añadido del diazo derivado.

Durante el curso de la reacción hay formación de una espuma persistente provocada por el abundante desprendimiento de N_2 y CO_2 , tomando el conjunto un color marrón rojizo.

Terminado el período de agitación se filtra el producto mediante un embudo Büchner y el filtrado de color rojizo se acidula al

Rojo Congo mediante HCl. Precipita así el ácido 2-nitro-7-fluoren ar-
sónico el que se separa por filtración, se lava con agua y se lo puri-
fica disolviéndolo en solución diluida de CO_3Na_2 y reprecipitándolo
nuevamente con HCl.

El producto constituido por finas agujas de color ligeramente
amarillento funde con descomposición a 355°C .

Rendimiento: 1,230 g o sea % 8,3

Análisis: Calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NAS}$ As: %22,30

Hallado As: %22,04

----- oOo -----

--- oOo ---

APENDICE.

El método empleado para la determinación de As en los ácidos arsónicos obtenidos es el mencionado en la Farmacopea alemana (40), con una pequeña modificación llevada a la práctica para el caso que nos interesa.

0,2 - 0,3 g de sustancia son hervidos dentro de un baloncito de Jana de 100 ml. con 10 ml. de SO_4H_2 concentrado y 1 ml. de NO_3H fumante, durante 1 hora; terminada la cual, parte de la sustancia ha sido disgregada. Se deja enfriar y luego se añade otro ml. de ácido nítrico fumante y se calienta hasta formación de humos blancos. De este modo se obtiene una mineralización completa del ácido arsónico.

Una vez frío el conjunto se agrega con precaución 50 ml. de agua destilada y se evapora hasta humos blancos. Se repite este tratamiento una vez más para eliminar las últimas trazas de NO_3H que pudieran quedar.

A continuación se agregan 10 ml de agua y 2 g de IK y suficiente cantidad de agua para disolver el precipitado que se forma. Después de un reposo de 30 minutos se titula el I_2 liberado con solución N/10 de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ empleando hacia el final de la titulación solución de almidón como indicador.

CONCLUSIONES.

1ª) La preparación de sustancias tales como: 2-nitro fluoreno; 2-amino fluoreno; 2-7-dinitro fluoreno; y 2-nitro-7-amino fluoreno, no ofrece ninguna dificultad, siendo obtenidas con buenos rendimientos siempre y cuando se cuiden los detalles mencionados en sus respectivas técnicas de preparación.

2ª) Se ha comprobado que en la obtención del ácido 2-fluoren arsónico actúan como factores contraproducentes: la elevación de temperatura y la excesiva alcalinidad del medio arsonante; no mejorando la reacción con el empleo de reductoras.

3ª) El rendimiento de la reacción está grandemente influido por la concentración de AsO_2Na , a tal punto, que aquel es máximo cuando ésta llega a su saturación.

4ª) Dado las características propias del 2-nitro-7-amino fluoreno, la diazotación debe ser practicada en medio ácido concentrado; siendo además conveniente el paseje previo de la amina a la forma de clorhidrato para que la reacción sea más completa.

5ª) En lo que respecta al cloruro de 2-fluoren diazonio y el cloruro de 2-nitro-7-fluoren diazonio, es un hecho perfectamente factible la obtención de estos diazoicos al estado sólido, pues son estables a temperatura ambiente; constituyendo el mencionado en último término una nueva especie química.

6ª) Se logró obtener un nuevo ácido arsónico del fluoreno, el 2-nitro-7-fluoren arsónico, estando sujeta su obtención a la correcta diazotación de la amina que le sirve de punto de partida.-

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Bart: Pat.germ. 250264(1910).- Chem.Zentr.,II,882 (1912)
- (2) Scheller: Pat.brit. 261026(1925).- C.A.,21,3371(1927)
- (3) Bechamp: Compt.rend., 56,1172(1863)
- (4) Rosemund: Ber., 54,438 (1921)
- (5) CS Hamilton y FE Oislak: Journ.Amer. Chem.Soc., 53,746-49(1931)
- (6) GT Morgan y J Stewart: J.Chem.Soc.Lond., 620-23(1931)
- (7) EV Zappi: Tratado de Química Orgánica: Tomo II, pág. 164
- (8) Barbier: Ann.chim.phys., (5)7,472(1876)
- (9) Schultz: Ann., 203,103 (1880)
- (10) Strasburger: Ber.,16,2346(1883); 17,107 (1884)
- (11) Diels: Ber., 34,1758 (1901)
- (12) Schmidt y Bauer: (a) Ber.,38,3737(1905);(b) Ber.,38,3758(1905)
- (13) Gerhardt: Monatsh.,41199 (1920)
- (14) Monti, Martello y Valente: Gazz.chim.ital.,66,31(1926)
- (15) Morgan y Thomason: J. Chem.Soc 2691(1926)
- (16) EA Calderón: Anal.Asoc.Quim.Arg., 33,Nº 170,35-40(1945)
- (17) WE Kuhn: Organic Synthesis Vol.13
- (18) PC Austin: J.Chem.Soc., 931765(1908)
- (19) Bennett y Noves: J.Amer.Chem.Soc., 52,3438(1930)
- (20) Cislak, Eastman y Senior: J. Amer.Chem.Soc.,49,2318(1927)
- (21) H Burton y CS Gibson: J.Chem.Soc., 2386(1927)
- (22) Palmer y Adams: J.Amer.Chem.Soc., 44,1356(1922)
- (23) RH Bullard y JB Dickey: Organic Synthesis Vol.2 pag.494
- (24) Hill y Ball: J. Amer.Chem.Soc.,44,2051(1922)
- (25) A Mouneyrat: J.Chem.Soc.,118,579 i(1920)

- (26) Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Vol.9
- (27) Calvet: Quimica General Tomo II, Part.I, pág.181
- (28) Diels: Ber., 34, 1760(1901)
- (29) Barbier: Ann.chim.phys., (5)7, 498(1876)
- (30) Fittig y Schmitz: Liebig Ann.Ch., CXCl11, 140(1878)
- (31) Bath y Goldschmidt: Ber., 11, 849(1878)
- (32) Morgan y Thomason: J.Chem. Soc., 2691(1926)
- (33) Schmidt y Bauer: Ber., 38, 3746(1905)
- (34) Schmidt y Austin: Ber., 36, 3731(1903)
- (35) Schmidt y Bauer: Ber., 38, 3741(1905)
- (36) CH Courtot: Annales de Chemie, (10)14, 83(1930)
- (37) Diels: Ber., 35, 3284(1902)
- †38) Hamilton y Cislak: J.Amer.Chem.Soc., 53, 747(1931)
- (39) CR Saunders y CS Hamilton: J.Amer.Chem.Soc., 54, 636(1932)
- (40) M Sartori: Chimica delle Sostanze Aggressive, pág.387
- (41) Roger Adam: Organic Reactions.Vol.II
- (42) G Rieverch Jr. y CE Earl Ray: Chem. Reviews., 32, 287-389(1938)

----- ooo -----

Walter M. Harrison