

DICONE
\$500

6 DIC. 1978

FECHA DE DEVOLUCION

El último sello marca la fecha tope para ser devuelto este libro.

Vencido el plazo, el lector pagará \$5.00 peso por cada día que pase.

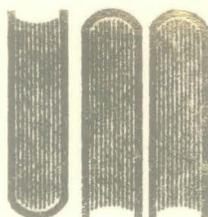
(11-013)

<p>08 OCT 1982 20 MAYO 1983 26 MAR 1984</p>	
---	---

V. B.
Ant.

UNIVERSIDAD DE MONTERREY

DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



UNIVERSIDAD
DE MONTERREY

clasif.
040.54
P4192
1978

Título:

SINTESIS DE COMPUESTOS DERIVADOS
DEL MANITOL

folio 801088

REPORTE DEL PROGRAMA DE EVALUACION FINAL
QUE PRESENTA

Autor: ANA CECILIA DE LA PEÑA SANCHEZ

EN OPCION AL TITULO DE:
LICENCIADO EN QUIMICA CON
ESPECIALIDAD EN QUIMICA INDUSTRIAL

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 1978

BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE MONTERREY

A MIS PADRES

Martha Sánchez de de la Peña

y

Moisés T. de la Peña Meléndez

cuyo ejemplo ha sido la luz que me ha
guiado hasta esta etapa de mi camino.

A MIS HERMANOS

Ernesto, Moisés y Pablo

con quienes desde pequeños

he compartido todo.

A MIS MAESTROS

que han dedicado parte de su tiempo

para transmitirme sus conocimientos.

A MIS COMPAÑEROS

presentes o ausentes y a todas
aquellas personas que de alguna
u otra forma han colaborado conmigo
para la realización de mis estudios.

Y con especial agradecimiento

A MI ASESOR DEL P.E.F.

Q.I. M. en C. Mario H. Gutiérrez Villarreal

A MI ASESOR DE CARRERA

Ing. Aureliano García Fernández

Y A LA PROFESORA

L.Q.A.C. Maricela Ramírez Benavides

por la gran ayuda que me brindó
durante la realización de este trabajo.

Este trabajo fué realizado -
en los laboratorios de la División
de Ciencias Naturales y Exactas de
la Universidad de Monterrey bajo -
la asesoría del

Q. I. M. en C. Mario H. Gutiérrez Villarreal.

I N D I C E

	<u>Página</u>
I Introducción	
1) Objetivos	1
2) Referencias del D-Manitol	
a) Fuente de obtención	2
b) Propiedades Físicas	5
c) Propiedades Químicas	5
d) Usos	6
3) Fórmulas y Constantes Físicas de los derivados del D-Manitol	7
II Equipo y Reactivos	10
III Técnicas para la preparación de derivados	
1) 1,3:2,5:4,6 Trimetilén D-Manitol	13
2) 2,3:4,5 Dimetilén D-Manitol	13
3) Diacetil -di- (acetoximetil) 2,5 metilén D-Manitol	14
4) 1,3:4,6 Dimetilén D-Manitol	14
5) 1,3 Metilén D-Manitol	15
IV Procedimiento y Resultados	17
V Observaciones	34
VI Bibliografía	36

I N T R O D U C C I O N

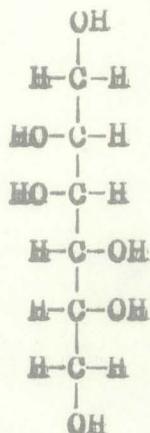
1) Objetivos:

El presente trabajo tiene como objetivo, preparar una serie de compuestos derivados del D-Manitol, con el fin de ser utilizados posteriormente para la preparación de ciertos complejos; los cuales presentarán diferencias respecto a su estructura, ya que se unirán en posiciones diferentes en la cadena del D-Manitol al estar protegidos ciertos grupos hidroxilo del mismo. Una vez preparados, podremos conocer su estructura y estereoquímica a partir de las diferencias y propiedades que guarden cada uno de ellos.

Este trabajo constituye la primera etapa de una investigación por la cual dejamos abierto el tema para realizar estudios posteriores.

2) Referencias del D-Manitol:

El D-Manitol, Manita o Azúcar de maná es un alcohol hexahídrico cuya fórmula es:



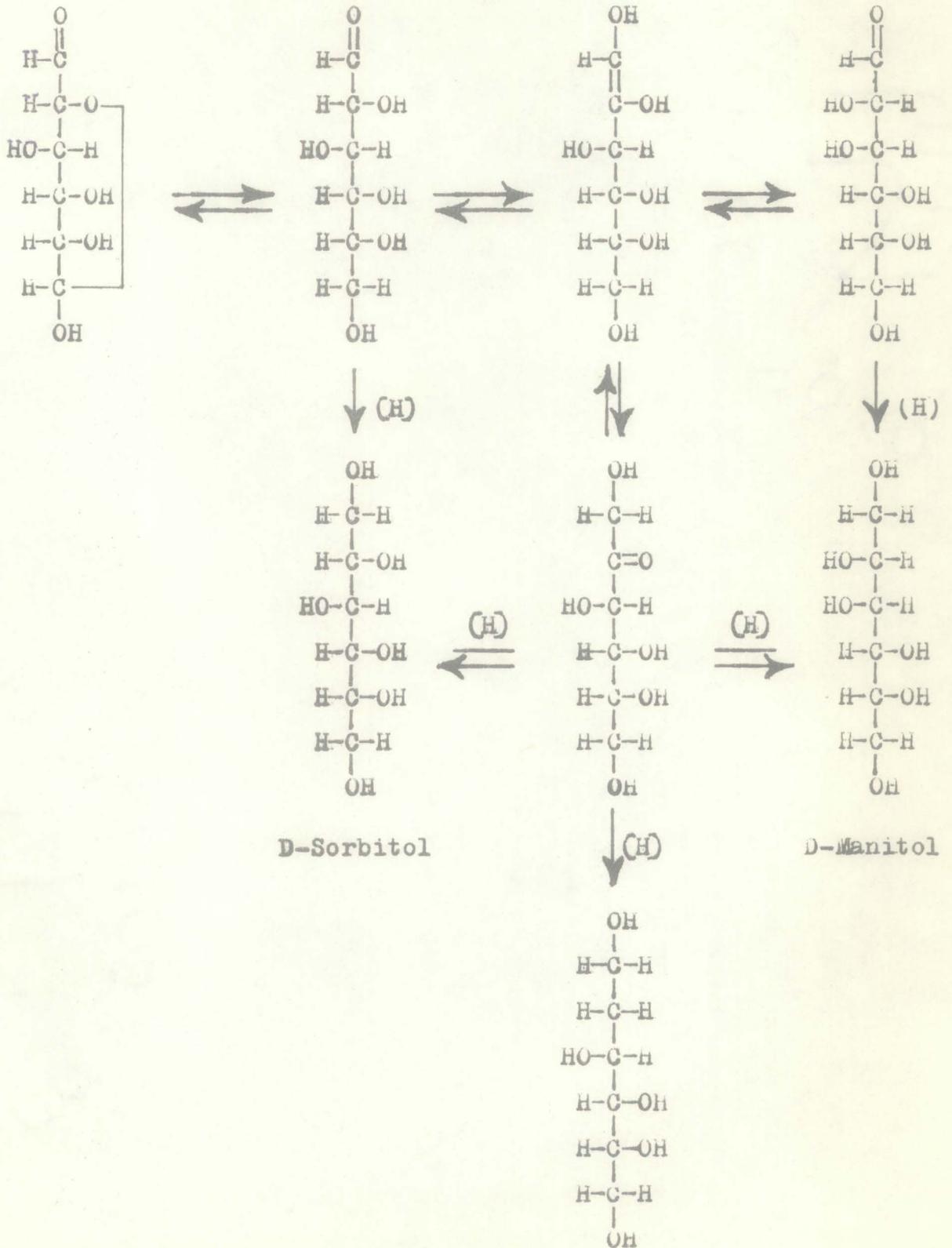
a) Fuente de obtención:

Este compuesto se encuentra en gran extensión en la naturaleza entre los siguientes grupos: maná - café, algas marinas, frutas, vegetales, hierbas, flores de hierbas medicinales, líquenes y hongos. (1)

El D-Manitol fué aislado por primera vez en 1806 por Prout, del exudado cristalino del fresno de maná "Fraxinus Ornus". (2)

Este compuesto se puede obtener también sintéticamente; por la reducción electrolítica de D-Glucosa llevada a cabo en condiciones alcalinas, de lo cual resulta una inversión del grupo hidroxilo del carbono dos de la molécula de la D-Glucosa, formando se la D-Manosa que al reducirse produce D-Manitol.

Síntesis del D-Manitol:



Síntesis del D-Manitol:

El primer paso consiste en la interconversión recíproca de aldosas epímeras y sus cetosas correspondientes. La naturaleza de esta reacción ha sido explicada por la suposición de un enediol común a los tres azúcares.

La reacción se lleva a cabo por la reducción electrolítica de la D-Glucosa a condiciones de alcalinidad suave (PH = 7-10) y debajo de 30°C. Se supone que la presencia de los sustituyentes hidroxilo, hacen al grupo carbonilo más susceptible tanto a la reducción como a la oxidación en medio alcalino.

El método usado para la separación, que consiste en una serie de cristalizaciones y extracciones es largo y presenta algunas dificultades debido a que se tiene que trabajar con muchas fracciones que se van formando a lo largo del método. (3)

b) Propiedades Físicas:

El D-Manitol es un polvo cristalino blanco, inodoro, sabor debilmente dulce, no higroscópico.

Peso molecular = 182.18

Punto de fusión = 165-167 °C

Punto de ebullición = 290-295 °C

Rotación específica (20 °C) = entre +23 y +24°

Es soluble en agua, ligeramente soluble en alcoholes inferiores y aminas, casi insoluble en otros solventes orgánicos. (4,5)

Solubilidad determinada experimentalmente:

SOLVENTE	FRIO	CALIENTE
Agua	+	+
Metanol	-	+ -
Etanol	-	-
Acetona	-	-
Cloroformo	-	-
Dioxano	-	-
Benceno	-	-

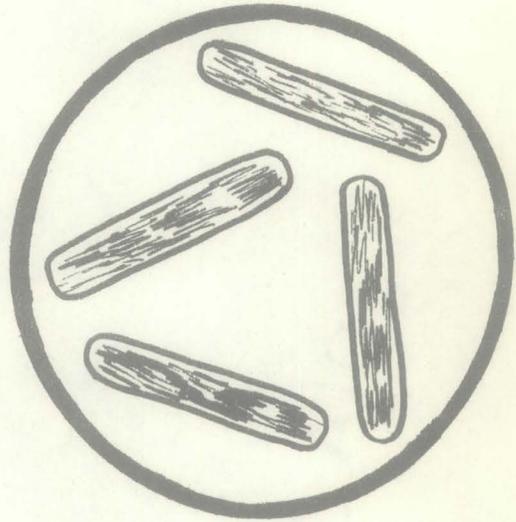
No es tóxico y es combustible.

c) Propiedades Químicas:

El D-Manitol no reduce el reactivo de Fehling, ni reacciona con la Fenilhidracina. Se oxida con facilidad; el aire en presencia de negro de platino lo transforma en ácido manosacárico y una mezcla de manosa y levulosa; esta mezcla se forma también por la acción del peróxido de hidrógeno y por una sal de --

hierro. El bromo da principalmente levulosa. El ácido nítrico convierte al D-Manitol en ácido manosacárico y finalmente en ácidos glicólico y oxálico. (15)

Cristales de D-Manitol
vistos al microscopio.

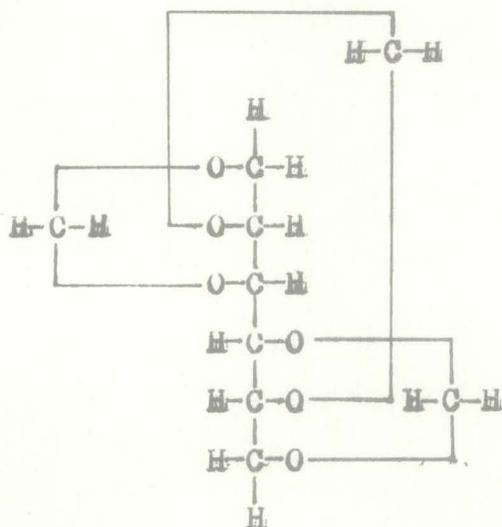


d) Usos:

El D-Manitol por su considerable resistencia a la oclusión y absorción de agua y su naturaleza cristalina, es usado para la elaboración de chicles; se espolvorea sobre las barritas para evitar que absorban agua.

También se emplea en fundentes para soldar, por su propiedad de formar complejos con óxidos metálicos; en lustradores para calzado blanco; en preparados farmacéuticos como: excipientes de tabletas, laxante suave y en la preparación de tabletas dulces para diabéticos; - como fuente de carbono en fermentaciones; en la fabricación de resinas alquídicas que se usan como revestimiento de naturaleza química orgánica; barnices, pinturas y esmaltes, a los cuales da cualidades de belleza, flexibilidad y durabilidad a la intemperie. (5,6,7,8)

FORMULAS Y CONSTANTES FISICAS
DE LOS DERIVADOS DEL D-MANITOL



1,3:2,5:4,6

Trimetilén D-Manitol

Peso Molecular = 218

Punto de fusión = 232-233°C

Rotación específica

(-) α_D^{20} -104.2° en cloroformo

2,3:4,5

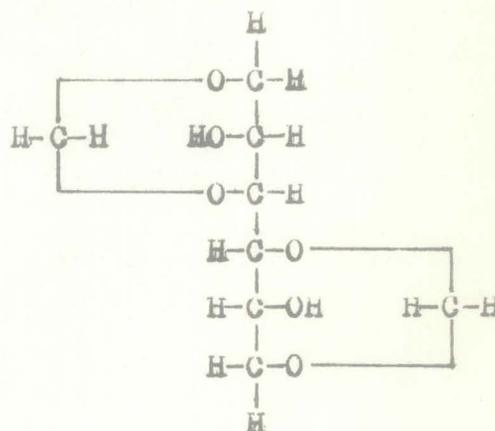
Dimetilén D-Manitol

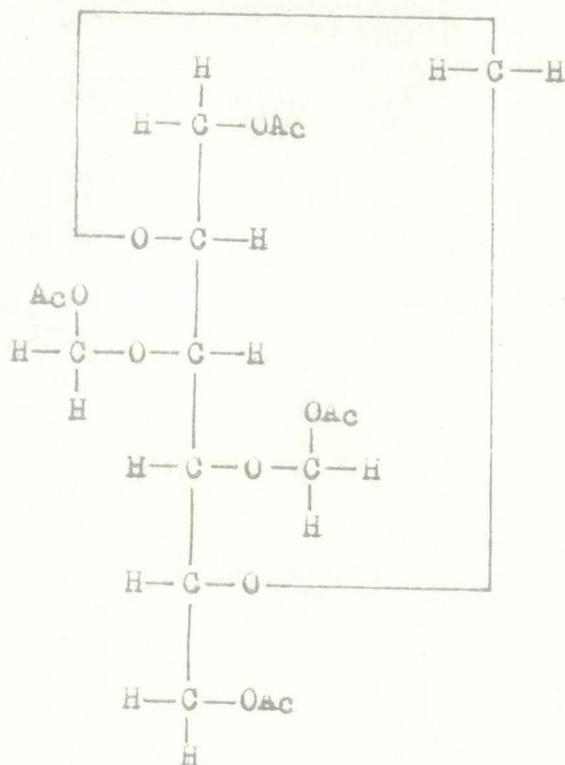
Peso Molecular = 206

Punto de fusión = 204-208°C

Rotación específica

(-) α_D^{20} -91.0° en agua





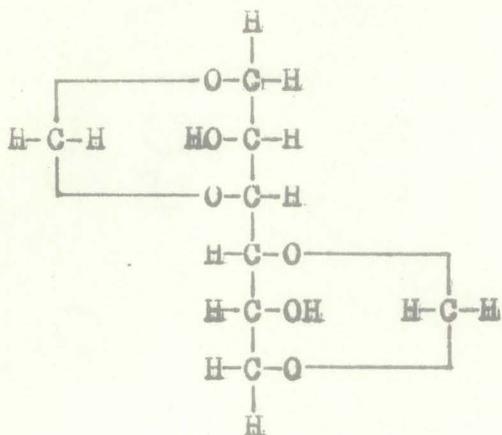
1,6 Diacetyl, 3,4 -di- (acetoximetil) 2,5 Metilén
D-Manitol

Peso Molecular = 422

Punto de fusión = 129-130 °C

Rotación específica

(α)_{20D} +57.6° en cloroformo



1,3:4,6

Dimetilén D-Manitol

Peso Molecular = 206

Punto de fusión = 194-203 °C

Rotación específica

$(\alpha)_{20D} -90.8^\circ$ en agua

1,3

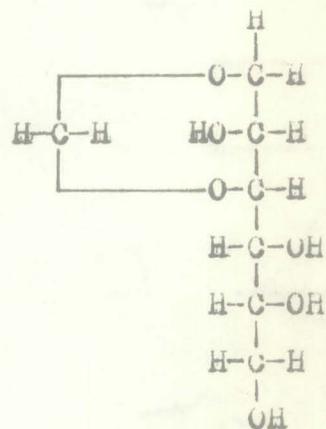
Metilén D-Manitol

Peso molecular = 194

Punto de fusión = 127-128 °C

Rotación específica

$(\alpha)_{20D} -38.7^\circ$ en agua



EQUIPO
Y
REACTIVOS

1) Equipo:

Como sistema de calentamiento fué utilizada una -
Plancha Eléctrica Corning PC-35.

El punto de fusión fué determinado por medio de -
un Aparato Fischer Johns.

Se filtró mediante un sistema de vacío.

Las observaciones al microscopio se realizaron en
un Zeiss K-12.

2) Reactivos:

Formaldehido en solución
Productos Químicos Monterrey
Lote # 5178

D-Manitol
Merk
Lote # 4184177

D-Manitol
Carlo Erba
Lote # 460357- 17635D5340

Dioxano

Productos Químicos Monterrey

Lote # 005168

Carbonato de Sodio

Productos Químicos Monterrey

Lote # 3536

Etanol

Productos Químicos Monterrey

Acido Sulfúrico

Productos Químicos Monterrey

Anhídrido Acético

Productos Químicos Monterrey

Lote # 3288

Acido Acético Glacial

Merk

Lote # 408168

Cloroformo

Productos Químicos Monterrey

Lote # 005228

Carbón Activado

Mallinckrodt

Lote # 4394

Metanol

Productos Químicos Monterrey

Lote # 4238

Acetona

Productos Químicos Monterrey

Lote # 3178

Benceno

Productos Químicos Monterrey

Lote # 3377

Eter Etilico

Productos Químicos Monterrey

Acido Clorhídrico

Productos Químicos Monterrey

TECNICAS
PARA LA PREPARACION
DE DERIVADOS DEL D-MANITOL

1) Síntesis del 1,3:2,5:4,6 Trimetilén D-Manitol. (9)

Se prepara una mezcla de 150 gr. de D-Manitol, -- 150 ml. de formaldehído y 150 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Se calienta en baño de vapor por 45 minutos. Se filtra y se obtienen cristales de punto de fusión 232-233°C y rotación específica de $(\alpha)_{20D} -104.2^\circ$ en cloroformo. La recristalización se realiza en 8 partes de dioxano.

2) Síntesis del 2,3:4,5 Dimetilén D-Manitol. (10)

El filtrado de la obtención del 1,3:2,5:4,6 trimetilén D-Manitol se neutraliza con carbonato de sodio, - la solución se concentra al vacío y el residuo cristalino se extrae con alcohol absoluto caliente. Se filtra y se deja reposar la miel, con lo que se forman unas escamas que recristalizadas con alcohol absoluto funden a - 204-208°C y giran a $(\alpha)_{20D} -91.0^\circ$ en agua.

3) Síntesis del Diacetil -di-(acetoximetil) 2,5 metilén D-Manitol: (9)

Disolver 40 gr. de 1,3:2,5:4,6 Trimetilén D-Manitol en 200 ml. de una mezcla de acetilación fría, preparada por la adición de 3 ml. de ácido sulfúrico concentrado a una mezcla fría de 210 ml. de anhídrido acético y 9 ml. de ácido acético glacial. En 15 minutos debe de formarse una masa de cristales, esta se quiebra y se vierte en 4 litros de agua fría, se deja 18 horas en el refrigerador y se filtra, una segunda cosecha se obtiene mediante la extracción de las aguas madres con cloroformo. Se recristaliza con 35 partes de alcohol.

Este compuesto funde a 129-130°C y su rotación en cloroformo es $(\alpha)_D^{20} +57.6^\circ$. Es insoluble en agua, éter y heptano, moderadamente soluble en acetona, ácido acético glacial y dioxano.

4) Síntesis del 1,3:4,6 Dimetilén D-Manitol: (11)

Se disuelven 167 gr. de trimetilén D-Manitol en una mezcla de 334 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 334 ml. de agua. Esta solución se hierve a reflujo por 5 horas. Al enfriarse, deberá recuperarse trimetilén D-Manitol inalterado. El filtrado se concentra al vacío hasta una miel y posteriormente se disuelve en 235 ml. de agua caliente, al enfriarse se formarán mas cristales de trimetilén D-Manitol, se decolora con carbón activado, se filtra y reconcentra al vacío hasta una miel.

Se disuelve la miel en 220 ml. de alcohol absoluto y deben de formarse cristales de 1,3:4,6 dimetilén D-Manitol. La recristalización se hace con acetato de isopentilo.

La primera cosecha funde a 194-203°C. La combinación de las cosechas funde a 205-206°C. Su rotación es (-)20D -90.8° en agua.

5) Síntesis del 1,3 Metilén D-Manitol. (14)

Se disuelven 200 gr. de D-Manitol en una mezcla de 100 ml. de formaldehído al 37% y 200 ml. de ácido clorhídrico concentrado. La solución se hierve a reflujo por 2 horas. La mezcla de reacción se concentra al vacío hasta obtener la formación de un material cristalino. Se añaden 225 ml. de alcohol absoluto y se hierve a reflujo por 10 minutos la masa formada. Al filtrar se obtienen cristales de D-Manitol inalterado. Después de permanecer las aguas madres por dos horas a temperatura ambiente, se obtienen mas cristales de D-Manitol. De la concentración de las aguas madres, se obtiene una tercera cosecha que es una mezcla de D-Manitol y 1,3:4,6 dimetilén D-Manitol siendo su punto de fusión 135-150°C. Una cuarta fracción se obtiene por reposo, su punto de fusión es 115-130°C, esta cosecha es una mezcla que se separa con 6 partes de dioxano y da 3,4 metilén D-Manitol crudo cuyo punto de fusión es 119-121°C y 1,3 metilén D-Manitol que funde a 105-110°C. Las aguas madres se concentran hasta una miel y al disolverla en 75 ml.

de dioxano da una quinta fracción cuyo punto de fusión es 75-90°C. Esta se hierve con 3 partes de alcohol absoluto y el D-Manitol insoluble se separa dando un filtrado, el cual da primero 1,3 metilén D-Manitol crudo de punto de fusión 120-125°C y luego un material semisólido. La disolución de esto en 20 ml. de dioxano da 3,4-metilén D-Manitol crudo de punto de fusión 105-110°C. La adición de eter a las aguas madres da cristales de 1,3 metilén D-Manitol impuro (105-110°C). La combinación de las cosechas de 1,3 metilén D-Manitol crudo se extrae con 5 partes de piridina a temperatura ambiente, el extracto se filtra a través de carbón y se concentra hasta una miel. Al agregar 5 partes de dioxano se obtiene un producto que funde a 125-126°C y gira $(\alpha)_D^{20} -31.1^\circ$ en agua, la recristalización se hace con 4 partes de alcohol y da un material que funde a 127-128°C y gira a $(\alpha)_D^{20} -38.7^\circ$ en agua.

PROCEDIMIENTO

Y

RESULTADOS

Los pasos que se siguieron para la preparación de cada uno de los compuestos fueron los siguientes:

1) 1,3:2,5:4,6 Trimetilén D-Manitol:

Se mezcló D-Manitol, ácido clorhídrico concentrado y formaldehído en solución en partes iguales, formando una solución con pequeñas partículas suspendidas. Esta solución se calentó con el fin de que los compuestos reaccionaran más efectivamente, basándose en la teoría de las colisiones la cual indica que toda reacción exige para producirse, una colisión entre las partículas reaccionantes, en este caso la colisión se aceleró aumentando la temperatura, considerando que esta hace que las moléculas se muevan con mayor velocidad y choquen entre si con más frecuencia, los choques sean más violentos y adecuados para provocar las reacciones. El aumento de temperatura para la aceleración de esta reacción se llevó a cabo a baño María y no a fuego directo, debido a que los carbohidratos se destruyen fácilmente y a baño María se evita que la temperatura se eleve bruscamente. El calentamiento duró 45 minutos a partir de la formación de los primeros cristales, lo cual sucedió aproximadamente a los 80°C. Se dejó enfriar la masa formada y se filtró. La recristalización se llevó a cabo -

con dos porciones de 150 ml. de dioxano, pero esta no -
fué adecuada. (12)

Los resultados obtenidos fueron de 705 gr. de ---
1,3:2,5:4,6 trimetilén D-Manitol impuro partiendo de --
1050 gr. de D-Manitol puro, 1050 ml. de ácido clorhídri
co concentrado y 1050 ml. de formaldehído en solución.

El rendimiento fué de 57.48% . (13)

Cálculos:

$$\text{gramos de Producto} = \frac{\text{gramos de D-Manitol (P.M. Producto)}}{\text{P.M. D-Manitol}}$$

$$\text{gramos de Producto} = \frac{1050 \text{ gr. (218 gr.)}}{182.18 \text{ gr.}} = 1226.45 \text{ gr.}$$

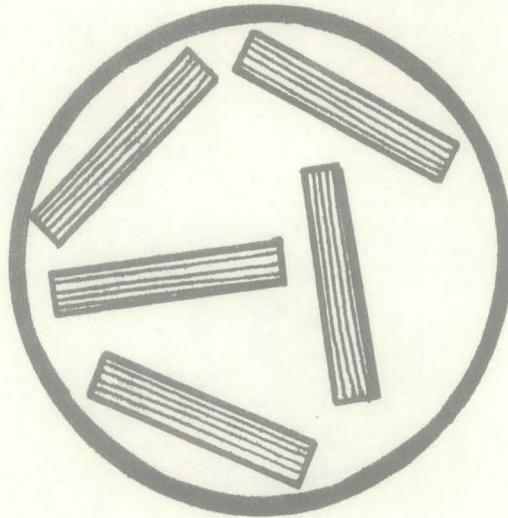
$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{100 (705)}{1226.45} = 57.48\%$$

El compuesto fundió a 228-232 °C.

La solubilidad observada fué:

SOVENTE	FRIO	CALIENTE
Agua	-	-
Metanol	-	-
Etanol	-	-
Acetona	-	-
Cloroformo	+	+
Dioxano	+ -	+
Benceno	+ -	+

El aspecto de los cristales vistos al microscopio
es el siguiente



2) 2,3:4,5 Dimetilén D-Manitol:

El residuo cristalino obtenido al filtrar los --- cristales de 1,3:2,5:4,6 trimetilén D-Manitol fué neu-- tralizado con carbonato de sodio, se evaporó hasta la - obtención de una miel. Enseguida se agregó alcohol abso-- luto caliente, con lo cual precipitó un material crista-- lino, cuyo punto de fusión es mayor de 300°C. Basandose en el punto de fusión se puede considerar que sea una - sal o una mezcla de sales formada durante la neutraliza-- ción.

La miel se dejó reposar por un día y se formaron cristales en forma de escamas, se filtró y se recrista-- lizó disolviendolo después en alcohol absoluto caliente, al evaporarse el etanol empezó a recrystalizar el com-- puesto en forma de escamas, después de dos días se ob-- servó la aparición de un compuesto diferente por lo que se procedió a filtrar nuevamente, el filtrado siguió re-- cristalizando, pero ahora formando agujas grandes uni-- das entre si con aspecto de moños.

Los puntos de fusión de los compuestos son:

Punto de fusión de escamas = 204-206 °C

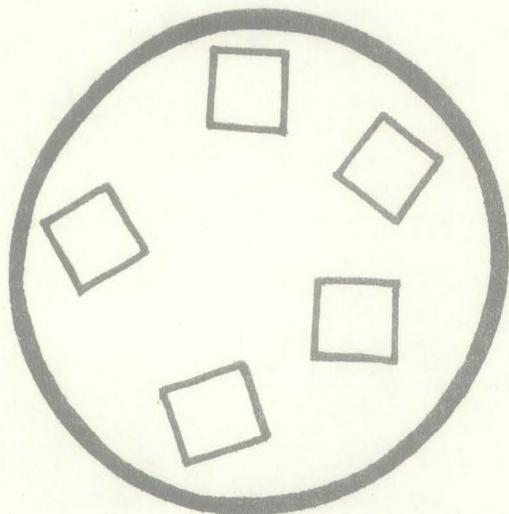
Punto de fusión de agujas = 214-216 °C

La solubilidad observada fué:

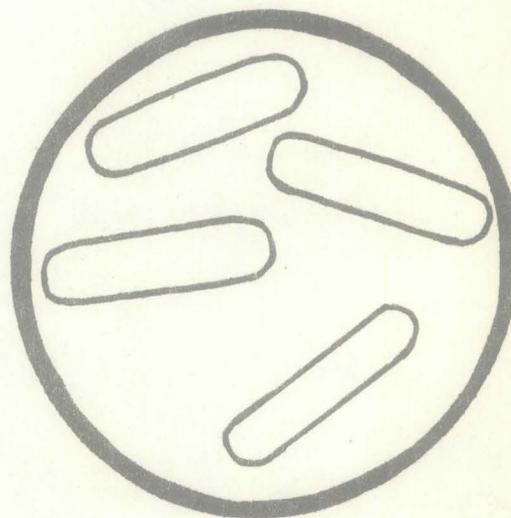
SOLVENTE	FRIO		CALIENTE	
	Escamas	Agujas	Escamas	Agujas
Agua	+ -	+	+	+
Metanol	+ -	-	+	+
Etanol	-	-	-	+
Acetona	-	-	-	-
Cloroformo	-	-	-	-
Dioxano	-	-	-	-
Benceno	-	-	-	-

El aspecto de los cristales vistos al microscopio es el siguiente.

Escamas



Agujas



3) Diacetil -di- (acetoximetil) 2,5 metilén D-Manitol:

A una mezcla fría de 210 ml. de anhídrido acético y 9 ml. de ácido acético glacial se agregaron 3 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se siguió enfriando ya -- que estaba la mezcla lo suficientemente fría se tomaron 200 ml. y se disolvieron en ella 40 gr. de 1,3:2,5:4,6-trimetilén D-manitol. Las posibles causas de que la mezcla deba estar fría son; que se disuelvan más rápidamente los cristales y evitar que el ácido sulfúrico carbonice el azúcar.

Después de disuelto el compuesto pasaron aproximadamente 15 minutos para que se formara una masa de cristales transparentes. Se quebró la masa, se vació en 4 litros de agua fría y se dejó 18 horas en el refrigerador, tomando esto como una maduración del compuesto y eliminación de impurezas que quedan de la reacción.

Después de las 18 horas los cristales ya no eran transparentes, su aspecto era esponjoso y de color blanco.

Las aguas madres no fueron extraídas con cloroformo debido a que se obtenía una mínima cantidad de cristales y requería una gran cantidad de solvente para su extracción.

La recristalización se llevó a cabo con etanol, pero no fué adecuada.

El compuesto fundió a 124-126°C.

El rendimiento fué de 59.45%

Cálculos:

$$\text{gramos de Producto} = \frac{\text{gramos de Trimetilén} \times \text{D-Manitol (P.M. Producto)}}{\text{P.M. Trimetilén} \times \text{D-Manitol}}$$

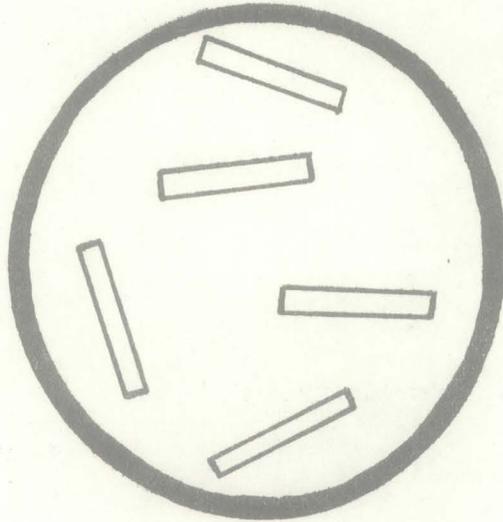
$$\text{gramos de Producto} = \frac{40 (330)}{218} = 60.56 \text{ gr.}$$

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{100 (36)}{60.56} = 59.45\%$$

La solubilidad fué:

SOLVENTE	FRIO	CALIENTE
Agua	-	+ -
Metanol	-	+
Etanol	-	+
Acetona	+ -	+
Cloroformo	+ -	+
Dioxano	+ -	+
Benceno	+ -	+
Eter	-	-
Ac. Acético glacial	+ -	+

El aspecto de los cristales vistos al microscopio es el siguiente:



4) 1,3:4,6 Dimetilén D-Manitol.

La síntesis se realizó por duplicado.

En una mezcla de 334 ml. de ácido clorhídrico con centrado y 334 ml. de agua se disolvieron 167 gr. de -- 1,3:2,5:4,6 trimetilén D-Manitol. Esta solución se ca-- lentó a reflujo por 5 horas, al enfriarse se recupera-- ron por filtración para cada caso, 40.2 gr. y 12.2 gr.- de 1,3:2,5:4,6 trimetilén D-Manitol.

El punto de fusión observado fué = 229-231 °C.

La solubilidad fué:

SOLVENTE	FRIO	CALIENTE
Agua	-	-
Metanol	-	-
Etanol	-	-
Acetona	-	-
Cloroformo	+	+
Dioxano	+ -	+
Benceno	+ -	+

El filtrado # 1 se concentró hasta una miel. La -- evaporación se realizó sobre una plancha eléctrica con la cual se pudo controlar mejor la temperatura. Ya obte-- nida la miel, se le agregaron 235 ml. de agua caliente. Al enfriarse, en la primera ocasión no aparecieron cris-- tales, pero en la segunda síntesis se obtuvieron 24 gr. cuyo punto de fusión y solubilidad corresponden a los -- del 1,3:2,5:4,6 trimetilén D-Manitol. El hecho de que -- la primera vez no hayan aparecido cristales quizá se de-- bió a que después de refluir la solución, permaneció en

reposito 18 horas antes de filtrarla, lo cual dió tiempo a todo el 1,3:2,5:4,6 trimetilén D-manitol inalterado -- de cristalizar, en cambio en la segunda ocasión solo -- permaneció en reposo 3 horas.

Después se siguieron los mismos pasos para cada una de las síntesis. Se decoloró con carbón activado, se filtró y reconcentró hasta una miel.

La miel se disolvió en 220 ml. de alcohol absoluto y después de varios minutos se formaron cristales.

Los puntos de fusión observados fueron:

Producto de la primera síntesis (1A) = 147-149 °C.

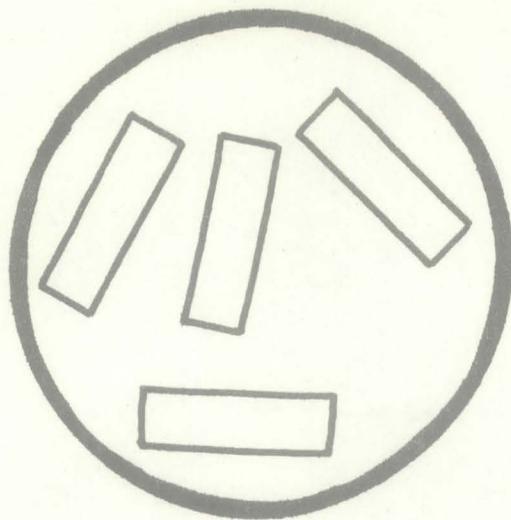
Producto de la segunda síntesis (1B) = 157-162 °C.

La solubilidad observada fué:

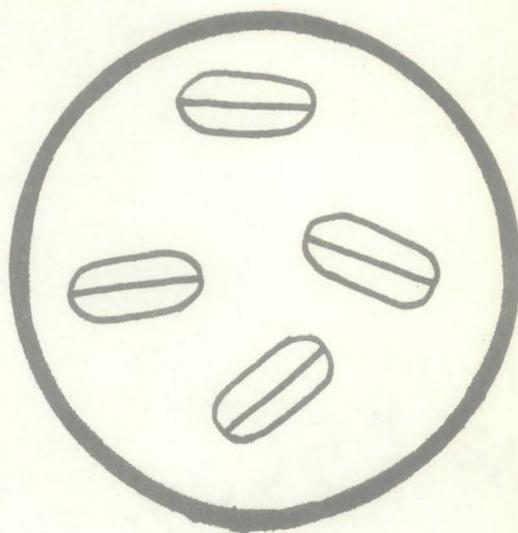
SOLVENTE	FRIO		CALIENTE	
	1A	1B	1A	1B
Agua	+	+	+	+
Metanol	-	-	+ -	+
Etanol	-	-	+ -	+
Acetona	-	-	-	-
Cloroformo	-	-	-	-
Dioxano	-	-	-	-
Benceno	-	-	-	-

El aspecto de los cristales vistos al microscopio es el siguiente:

1A



1B



El filtrado # 2 se concentró, se agregó etanol y se volvieron a formar cristales.

Para A fueron 7.15 gr. y para B 13.97 gr.

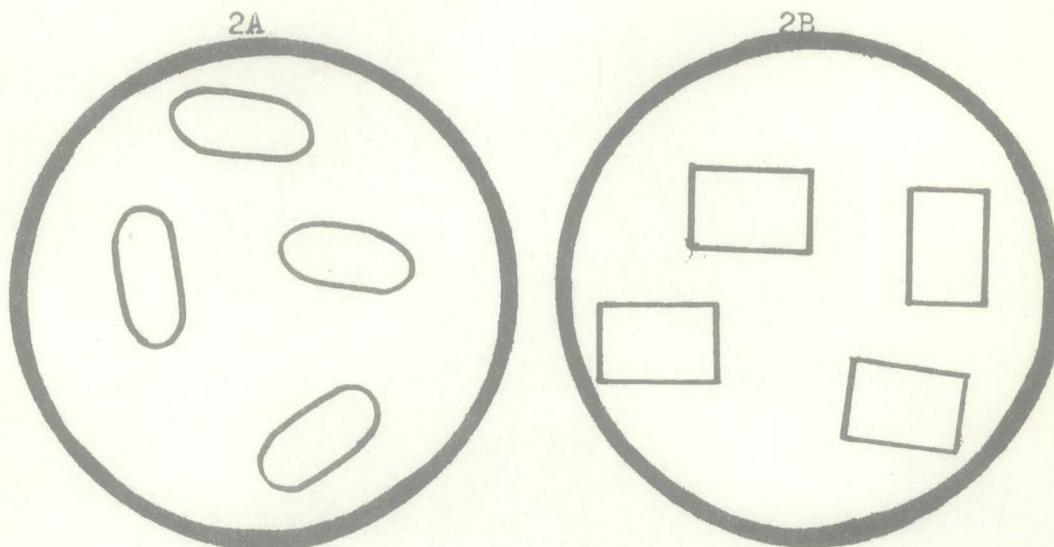
Punto de fusión de 2A = 145-148 °C

Punto de fusión de 2B = 157-161 °C

La solubilidad observada fué:

SOLVENTE	FRIO		CALIENTE	
	2A	2B	2A	2B
Agua	+	+	+	+
Metanol	-	-	+ -	+ -
Etanol	-	-	+ -	-
Acetona	-	-	-	-
Cloroformo	-	-	-	-
Dioxano	-	-	-	-
Benceno	-	-	-	-

El aspecto de los cristales vistos al microscopio es el siguiente:



Nuevamente se concentró el filtrado # 3, se agregó etanol y volvió a cristalizar. Dando para A, 6.18 gr. y para B, 13.05 gr..

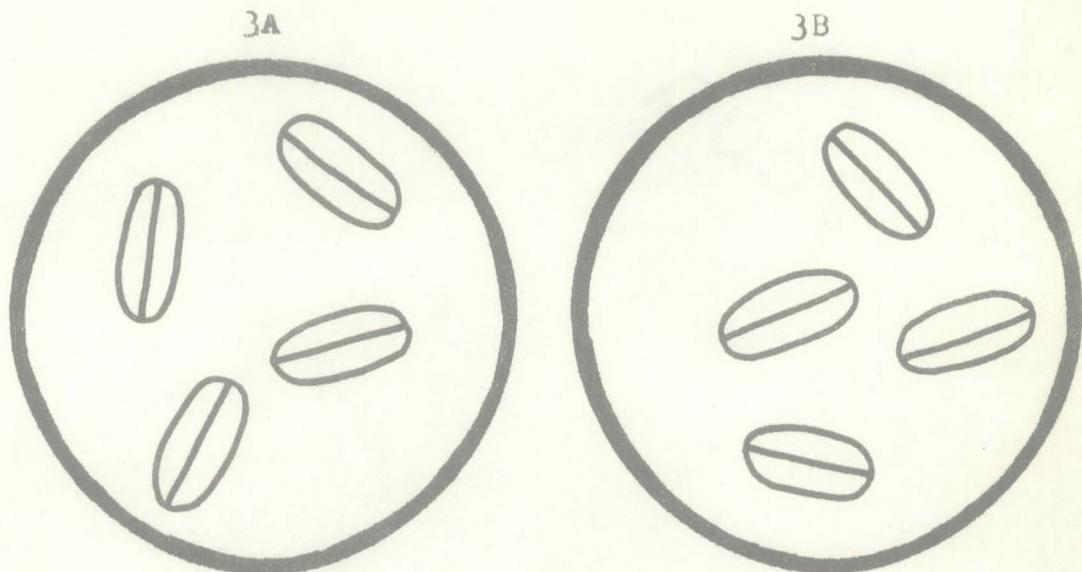
Punto de fusión de 3A = 143-151 °C

Punto de fusión de 3B = 152-157 °C

La solubilidad observada fué:

SOLVENTE	FRIO		CALIENTE	
	3A	3B	3A	3B
Agua	+	+	+	+
Metanol	-	-	+	+
Etanol	-	-	+ -	+ -
Acetona	-	-	-	-
Cloroformo	-	-	-	-
Dioxano	-	-	-	-
Benceno	-	-	-	-

El aspecto de los cristales vistos al microscopio es el siguiente:



Se trató de identificar y purificar los compuestos por cromatografía en capa fina, pero debido al poco tiempo disponible no se logró encontrar el eluyente adecuado para correr la muestra.

Los eluentes utilizados y descartados fueron:

agua-metanol
metanol-etanol
metanol-acetona
agua-acetona
acetona
metanol
etanol

La recristalización no se llevó a cabo pues no -
fue posible conseguir el acetato de isopentilo.

5) 1,3 Metilén D-Manitol.

En una mezcla de 100 ml. de formaldehído en solución al 37% y 200 ml. de ácido clorhídrico concentrado se disolvieron 200 gr. de D-Manitol. La solución se hirvió a reflujo por dos horas. La solución cristalina formada se puso a evaporar, con lo que debería de haber aparecido un material cristalino, pero este no se observó por lo que se procedió a realizar pequeñas pruebas agregando alcohol absoluto a una pequeña porción de la solución y en el momento en el que al añadirlo sucedió una cristalización se dejó de evaporar, se agregaron -- 225 ml. de alcohol absoluto en el cual el D-Manitol es insoluble, por lo que se formó un precipitado y en seguida se calentó la masa a reflujo por 10 minutos para que con el aumento de temperatura se acelerara la precipitación y así asegurar que la mayoría de D-Manitol inalterado fuera recuperado.

Se filtró, obteniendose 82.4 gr. de un compuesto cuyo punto de fusión y solubilidad son semejantes a los del D-Manitol.

Después de permanecer las aguas madres a temperatura ambiente por 3 horas, no apareció ningún cristal.

Se concentró el filtrado # 1, se dejó reposar y permaneció sin cristalizar. Se siguió concentrando hasta que al hacer pequeñas pruebas con dioxano aparecieron algunos cristales. Se añadieron 90 ml. de dioxano con lo que se obtuvo 21.25 gr. de producto.

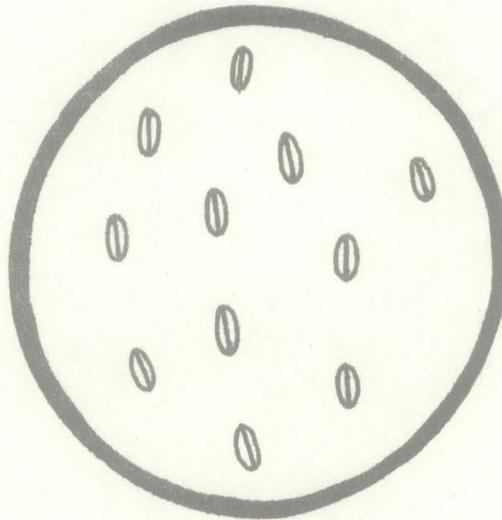
El punto de fusión del compuesto # 1 es 152-168 °C

La solubilidad observada fué:

SOLVENTE	FRIO	CALIENTE
Agua	+	+
Metanol	+ -	+
Etanol	+ -	+
Acetona	-	-
Cloroformo	-	-
Dioxano	-	-
Benceno	-	-

El aspecto de los cristales vistos al microscopio es el siguiente:

Compuesto # 1



Enseguida se concentró el filtrado # 2 y después de reposar 3 horas se obtuvieron 29.33 gr. de cristales.

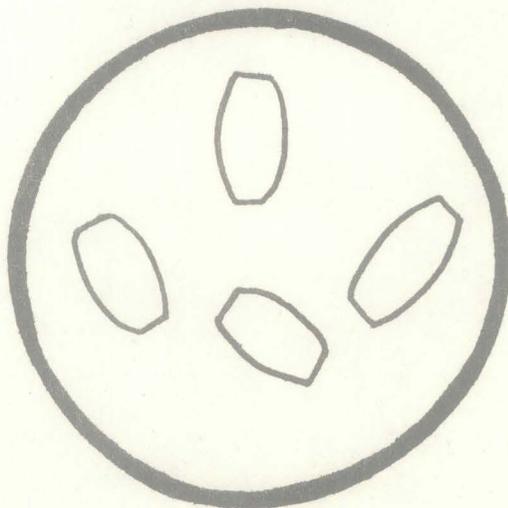
El punto de fusión fué 151-165 °C para el compuesto # 2.

Solubilidad observada

SOLVENTE	FRIO	CALIENTE
Agua	+	+
Metanol	-	+ -
Etanol	-	+ -
Acetona	-	-
Cloroformo	-	-
Dioxano	-	-
Benceno	-	-

Los cristales al ser observados al microscopio -- presentaron la siguiente forma:

Compuesto # 2



Posteriormente se concentró el filtrado # 3, se volvió a añadir dioxano y se obtuvieron 6.98 gr. de producto (compuesto # 3).

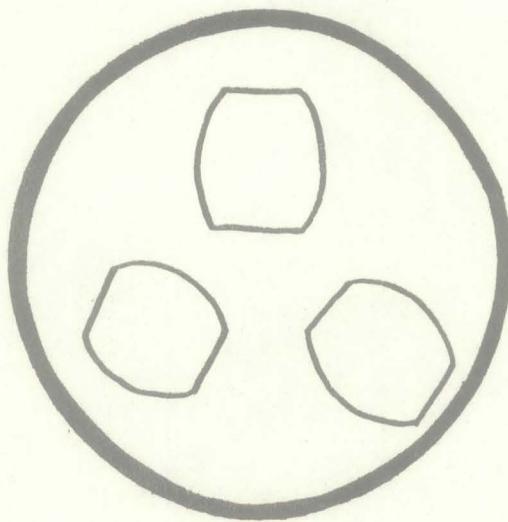
Punto de fusión observado = 151-154 °C

La solubilidad fué:

SOLVENTE	FRIO	CALIENTE
Agua	+	+
Metanol	-	+
Etanol	-	+
Acetona	-	-
Cloroformo	-	-
Dioxano	-	-
Benceno	-	-

Los cristales vistos al microscopio tuvieron la siguiente forma:

Compuesto # 3



Se trató de identificar los compuestos obtenidos, por medio de cromatografía utilizando los mismos eluentes que se usaron en técnicas anteriores, pero estos resultaron negativos.

OBSERVACIONES

- 1) Se procuró que los solventes elegidos para las pruebas de solubilidad, fueran representativos, desde carácter polar hasta no polar.
- 2) No se determinó la rotación específica de los compuestos debido a que no se cuenta con el equipo adecuado.
- 3) Para las síntesis de los compuestos, 1,3:2,5:4,6 - trimetilén D-Manitol, 2,3:4,5 Dimetilén D-Manitol y Diacetil -di- (acetoximetil) 2,5 Metilén D-Manitol, los puntos de fusión son muy aproximados a los reportados en la bibliografía, por lo tanto es necesario realizar algunas pruebas tales como, el Espectro de Infrarojo, Resonancia Magnética Nuclear y Rotación Óptica, para confirmar su identidad.
- 4) En las síntesis del 1,3:4,6 Dimetilén D-Manitol, los puntos de fusión son aproximados entre las diferentes cosechas de una misma síntesis, pero de una síntesis a otra hay una diferencia más notable y ambas difieren en su punto de fusión respecto al compuesto que se esperaba obtener.

Con respecto a las solubilidades observadas, estas diferencian ligeramente aún dentro de una misma síntesis. La expresión siguiente indica la relación que hay entre las solubilidades de los compuestos de las --

dos síntesis.



Las formas de los cristales vistos al microscopio se diferencian de la siguiente manera.



- 5) Con respecto a la síntesis del compuesto 1,3 Metilén D-Manitol, los puntos de fusión son aproximados para las tres cosechas, pero estos son diferentes a los reportados en la bibliografía.

Las solubilidades son diferentes en las tres cosechas.

La forma de los cristales observada al microscopio, es igual pero de diferente tamaño para las cosechas 2 y 3, las cuales si se diferencian a la cosecha 1.

Para aclarar el comportamiento de los cristales de estas dos últimas síntesis, sería necesario efectuar las nuevamente y realizar las pruebas mencionadas para las síntesis anteriores.

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

- 1) Pigman Wolfrom
Advances in Carbohydrate Chemistry
Volúmen # 4
Academic Press Inc.
New York, N.Y., 1945

- 2) Pigman Wolfrom
Advances in Carbohidrate Chemistry
Volúmen # 1
Academic Press Inc.
New York, N.Y., 1945

- 3) M.L. Wolfrom, M. Konigsberg, F.B. Moody and R. Max
Goepp, Jr.
J. Am. Chem. Soc., 68, 122 (1946)

- 4) Gessner G. Hawley
Diccionario de Química y de Productos Químicos
Ediciones Omega, S.A.
Barcelona, 1975

- 5) Kirk-Othmer
Enciclopedia de Tecnología Química
Volúmen # 1
UTEHA
México, 1961

- 6) Kirk-Othmer
Enciclopedia de Tecnología Química
Volúmen # 15
UTEHA
México, 1961

- 7) Kirk-Othmer
Enciclopedia de Tecnología Química
Volúmen # 13
UTEHA
México, 1961

- 8) Kirk-Othmer
Enciclopedia de Tecnología Química
Volúmen # 6
UTEHA
México, 1961

- 9) W.T. Haskins, R.M. Hann and C.S. Hudson
J. Am. Chem. Soc., 65, 2219 (1943)

- 10) W.T. Haskins, R.M. Hann and C.S. Hudson
J. Am. Chem. Soc. 65, 67 (1943)

- 11) Hawwitt G. Fletcher, Jr, and Harry W. Diehl
J. Am. Chem. Soc., 74, 3797 (1952)

- 12) Sienko-Plane
Química Teórica y Descriptiva
Ediciones Aguilar, S.A.
Madrid, 1970

- 13) Ayres
Análisis Químico Cuantitativo
Ediciones del Castillo, S.A.
Madrid, 1970

- 14) Hewitt G. Fletcher, Jr. and Harry W. Diehl
J. Am. Chem. Soc., 74, 3801 (1952)

- 15) Sir Edward Thorpe, C.B.
Enciclopedia de Química Industrial
Tomo # 4
Editorial Labor, S.A.
Barcelona, 1922