

#500 =
DICNE

17 JUN. 1983

FECHA DE DEVOLUCION

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

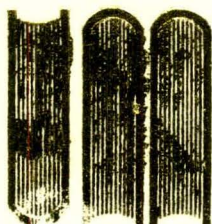
El lector pagará 5.00 pesos por cada día que pase una semana después del vencimiento.

21 NOV. 1983

26 ABR. 1984

15 MAYO 1984

UNIVERSIDAD DE MONTERREY
DIVISION DE CIENCIAS NATURALES
Y EXACTAS



UNIVERSIDAD
DE MONTERREY

clasif.
040-5466
B 453s
1983
C.1

Título

SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL
Dinitrato de 10, 10' - dimetil - 9, 9' - biacridona

REPORTE DEL PROGRAMA DE
EVALUACION FINAL
QUE PRESENTA

autor
BEATRIZ EUGENIA BELTRAN TORRES

Folio
900086

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

BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE MONTERREY

MONTERREY, N. L.

MAYO DE 1983

A Dios Nuestro Señor...

A mis Padres:

Sr. Jesús C. Beltrán Quiroz

Sra. Irma Beatriz Torres de Beltrán

por su gran amor y comprensión.

A mis Hermanos:

Saúl, Jesús, Irma, Gerardo,

Edgardo y Soraya.

A mis Abuelitos:

Sra. Francisca D. de Torres

Por su inmenso cariño y consejos.

En memoria a:

Sr. Manuel Torres E.

Sra. Mercedes Q. de Beltrán

Sr. Enrique Beltrán R.

A mi Tío Pbro. Dr. Ramón Torres Duarte

Por su valioso ejemplo y ayuda

que siempre me ha brindado,

y a mis demás tíos y familiares

con mucho cariño.

A mis amigos y compañeros.

Agradezco al Ing. Aureliano García Fernández
Asesor de mi carrera.

A la Maestra L.Q.I. Miriam Montante Leal
Asesora de este trabajo, y a todos mis
demás Maestros.

I N D I C E

	página
INTRODUCCION.	1
MATERIALES Y METODOS.	5
- Diagrama de las Reacciones.	7
METODOS DE PREPARACION:	
- Preparación del o-Nitrotolueno.	8
- Preparación de la o-Toluidina	10
- Preparación del o-Clorotolueno.	12
- Preparación del Acido o-clorobenzoico	14
- Preparación del Acido N-Fenilantranílico.	16
- Preparación de la Acridona.	17
- Preparación de la N-Metilacridona	18
- Preparación de la Lucigenina.	19
METODOS DE PURIFICACION Y CARACTERIZACION	20
RESULTADOS:	
- Rendimientos.	24
- Tabla de Propiedades y Resultados I	28
- Tabla de Propiedades y Resultados II.	29

ESPECTROS U.V.:

- Espectro del o-Nitrotolueno.	31
- Espectro de la o-Toluidina	32
- Espectro del o-Clorotolueno.	33
- Espectro de la Acridona.	34
- Espectro de la Lucigenina.	35

DISCUSIONES Y CONCLUSIONES	36
--------------------------------------	----

RESUMEN.	40
------------------	----

BIBLIOGRAFIA.	41
-----------------------	----

INDICE DE ABREVIATURAS Y CLAVES

c:	en caliente
E:	experimental
g:	gramos
ml:	mililitros
nm:	nanómetros
P.eb:	punto de ebullición
P.f.:	punto de fusión
P/v:	peso sobre volumen
T:	teórico
U.V.:	ultra-violeta
&:	ligeramente

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

A fines de los años 30's ya se realizaban síntesis de compuestos derivados de la Acridona como es el caso del Dinitrato de 10,10'-dimetil-9,9'-biacridona conocido también con el nombre de Lucigenina (I), Herman Decker y Werner Petsch en California, la prepararon en el año de 1935 por el método que lleva sus nombres, que consiste en el calentamiento del Tolil-biacridilo con sulfato de metilo en ausencia de solvente(1).

Se ha encontrado interés en la Lucigenina debido a su poder quimioluminiscente, por lo que se le utiliza como indicador

en titulaciones de óxido-reducción(2), reacciones de ácido-base(3), en la determinación e identificación de alcoholes (4), como fuente de electrón en sistemas del modelo Luciferrina-luciferasa(5), así como también en determinaciones de metales como plomo y níquel(6), detecciones de hierro(7), oxidaciones y determinaciones de cobre(8), etcétera.

La reacción de la Lucigenina con peróxido de hidrógeno es luminiscente porque el producto de esta reacción exotérmica está en un estado electrónicamente excitado, su mecanismo de oxidación está dado en la figura 1. La Lucigenina al igual que la N-metilacridona es fuertemente fluorescente, la emisión de la luz se observa con facilidad en la oscuridad, se caracteriza por emitir luz por un tiempo aproximado de treinta minutos, la intensidad y el tiempo de emisión dependen de la concentración de alcohol presente en las soluciones.

Este trabajo consiste en llevar a cabo la síntesis y la caracterización del Dinitrato de 10,10'-dimetil-9,9'-biacridona partiendo del Tolueno.

Dentro de las reacciones involucradas en la preparación de la Lucigenina, se encuentran substituciones aromáticas nu-

cleofílicas y electrofílicas, sustituciones alifáticas nucleofílicas, copulación reductiva y reacciones de oxidación.

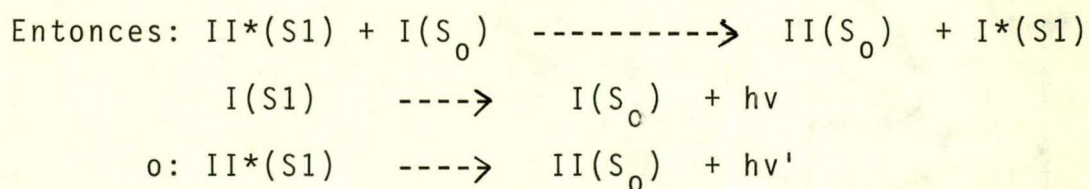
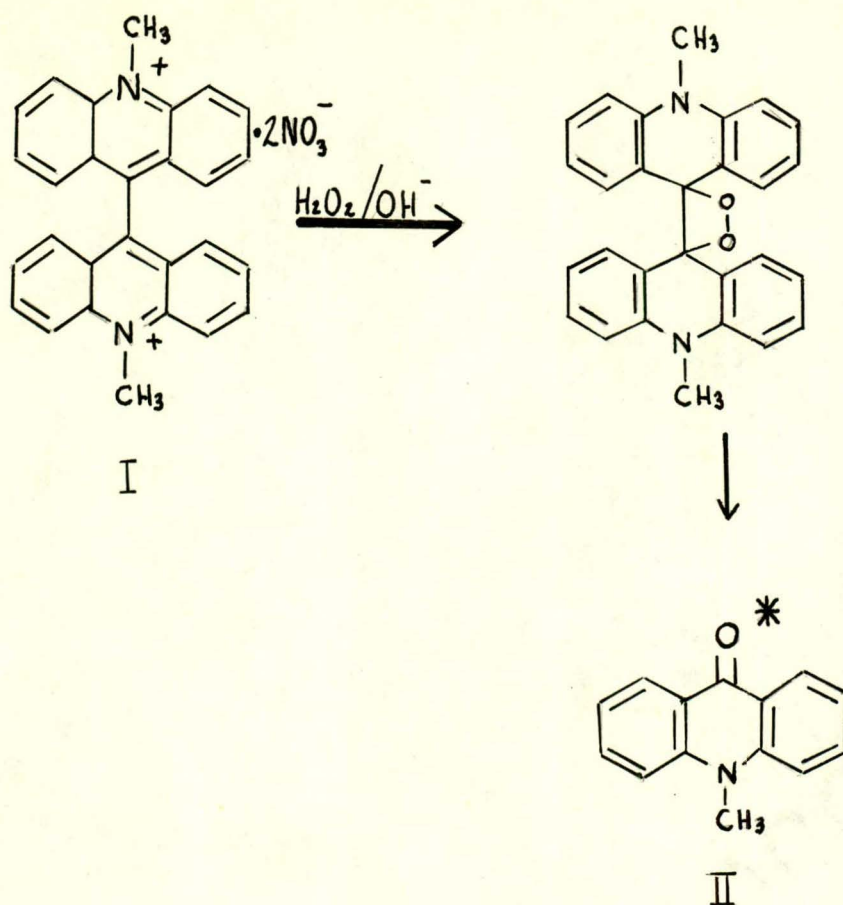


Figura 1. Mecanismo para la emisión de la luz por la reacción de la Lucigenina con peróxido de hidrógeno en solución acuosa-alcalina.

Debido a que el objetivo de este trabajo es, como se mencionó anteriormente, llevar a cabo la síntesis y la caracterización de la Lucigenina, es importante mencionar que la utilidad de realizar la síntesis, en esta ocasión, se debe a la importancia que representa el uso de una gran variedad de conocimientos y técnicas experimentales, así como también de mantener el interés por la Química.

M A T E R I A L E S Y M E T O D O S

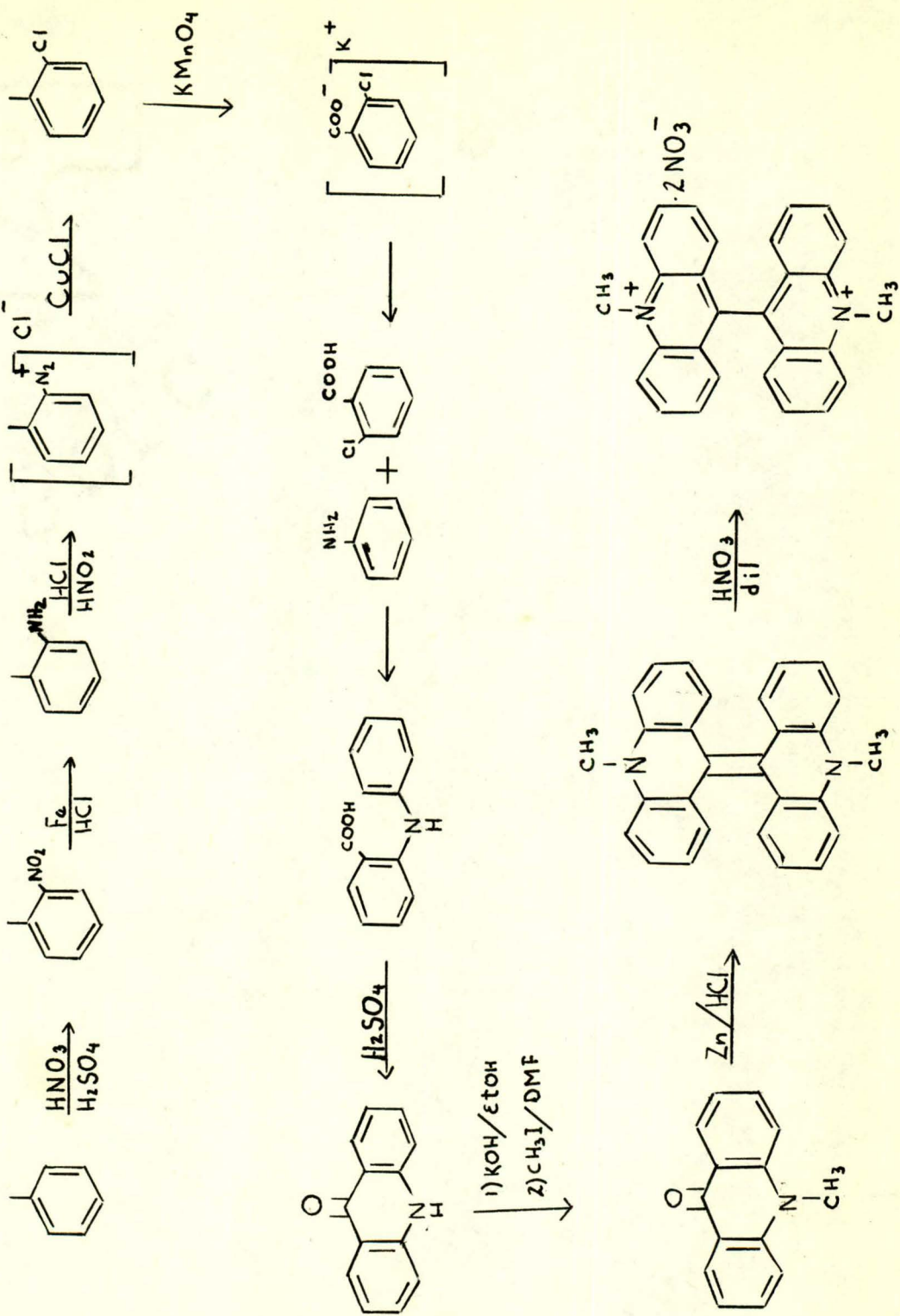
La finalidad de este trabajo consiste en sintetizar y caracterizar el Dinitrato de 10,10'-dimetil-9,9'-biacridona.

Habiéndose efectuado una investigación completa del Chemical Abstract, se encontraron varios métodos para la síntesis, escogiéndose una serie de ocho reacciones partiendo del Tolueno; como paso inicial se efectúa una nitración para obtener el o-Nitrotolueno, seguida de una reducción se forma la o-Toluidina y luego por coloración el o-Clorotolueno, éste se oxida y se forma el ácido o-Clorobenzoico. Este ácido se hace reaccionar con la Anilina para obtener el

ácido N-Fenilantranílico, que al reaccionar con el ácido sulfúrico se convierte en la Acridona, que por metilación y nitración se transforma en el producto final, Dinitrato de 10,10'-dimetil-9,9'-biacridona.

La realización de esta síntesis se llevó a cabo durante los meses de enero a mayo de 1983, en el Laboratorio de Síntesis Orgánica de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Monterrey.

DIAGRAMA DE LAS REACCIONES



METODOS DE PREPARACION

1) Preparación del o-Nitrotolueno.

En un matraz bola de 500 ml rodeado de hielo, se colocan 127 g de ácido sulfúrico y se le añaden poco a poco y agitando 80 g de ácido nítrico. Una vez lista la mezcla sulfonítrica, se colocan 100 g de Tolueno en un matraz bola de 1000 ml y se le agrega al Tolueno la mezcla sulfonítrica*, agitando vigorosamente después de cada adición y controlando la temperatura entre 55-60°C (reacción muy exotérmica)**, formándose así una solución de color amarillo que al aumentar el número de adiciones se intensifica más su color apareciendo dos fases, la capa inferior ácida toma un color rojo más intenso, la adición tarda 60 minutos aproximadamente.

Al terminar de añadir la mezcla sulfonítrica, se calienta el matraz por treinta minutos en un baño de agua a 60°C (temperatura interna), agitando fuertemente. Cuando se enfría la mezcla, se pasa a un embudo de separación, la capa inferior ácida se elimina y la capa superior amarilla clara se lava varias veces con porciones de 250 ml de agua, hasta que la capa superior acuosa salga casi incolora. Finalmente se lava con una solución sobresaturada de cloruro

de sodio. La capa oleosa de color amarillo, mezcla de los mononitrotoluenos (o y p-nitrotoluenos), se seca con sulfato de sodio anhidro y se filtra.

Para separar los dos isómeros, se destila (usando una columna para destilación fraccionada) el 50% del volumen de la mezcla, manteniendo la temperatura de destilación entre 210-218°C. El resto de o-Nitrotolueno se destila por arrastre con vapor de agua, hasta que el destilado salga transparente, se separa el o-Nitrotolueno del agua y se purifica mediante destilación fraccionada(11).

* Se lleva a cabo en la campana utilizando guantes y lentes protectores, además con un recipiente con hielo cerca.

** Si la temperatura pasa de 65°C, sumergir el matraz en el baño de hielo, agitar, y al descender la temperatura, se añade otra porción y se agita vigorosamente.

2) Preparación de la o-Toluidina.

En un matraz de tres bocas de 1000 ml provisto de un agitador mecánico y un condensador de reflujo, se mezclan 96 g de o-Nitrotolueno, 100 ml de agua, 103 g de limadura de fierro desengrasadas y 375 ml de ácido clorhídrico concentrado*. Formándose una mezcla heterogénea con varias capas de colores diferentes (amarillo, verde y café). La mezcla se calienta agitando en forma vigorosa y constante, convirtiéndose en una mezcla oscura casi negra y de aspecto viscoso. La agitación y el calentamiento continúan, procurando que la mezcla refluje hasta que el olor del nitrotolueno desaparezca (alrededor de 90 minutos).

Se deja enfriar la mezcla para después alcalinizar con hidróxido de sodio al 24% (500 ml)**, luego se arrastra con vapor de agua, hasta que no pasen gotas aceitosas en el destilado. La capa aceitosa se separa y vierte en un vaso de precipitados con hielo picado y se satura la mezcla con cloruro de sodio, agitando vigorosamente para favorecer la cristalización del hidrato de p-Toluidina (cristales amarillentos)***, éstos se filtran en un buchner rodeado de un baño de hielo, oprimiendo los cristales con una espátula para remover las trazas de o-Toluidina. Esta se recupera extrayendo el filtrado con éter etílico****, secando el -

extracto con hidróxido de sodio, destilando el éter en un rotavapor y la o-Toluidina a fuego directo.

Punto de ebullición: 198°C. La reacción fué seguida hasta que no diera prueba positiva para grupo Nitro(11).

* El ácido clorhídrico se le agrega poco a poco, ya que la reacción es exotérmica.

** Al alcalinizar no debe hervir la mezcla, pero si llegase a hacerlo, es necesario enfriar para evitar pérdidas de o-Toluidina.

*** Por si hubieran quedado restos de p-Nitrotolueno en la obtención del o-Nitrotolueno.

**** También se puede utilizar éter isopropílico para la extracción.

3) Preparación de o-Clorotolueno.

En un matraz de tres bocas de 1000 ml provisto de un agitador mecánico en la boca central, se colocan 42 g de o-Toluidina junto con 200 g de ácido clorhídrico al 28%, formándose una solución amarillenta. La mezcla se enfría a 0°C en un baño de hielo, apareciendo unos cristales blancos en el fondo del matraz (Clorhidrato de o-Toluidina), a esta temperatura comienza a funcionar el agitador, a la suspensión formada se le añade una solución de nitrato de sodio (28 g en 100 ml), resultando una solución naranja.

La diazoación se lleva a cabo de 0-5°C durante quince minutos aproximadamente*. La solución de diazonio fría se vacía rápidamente a una solución de cloruro cuproso (49.5 g de cloruro cuproso en 200 g de ácido clorhídrico)** bien agitada, convirtiéndose en una solución espesa por la formación de un producto de adición entre la sal de diazonio y el cloruro cuproso. La mezcla fría se deja que alcance la temperatura ambiente, mientras que la agitación continúa de 2 a 3 horas a esta temperatura***. Cuando la temperatura llega a 15°C aproximadamente el compuesto sólido se descompone en nitrógeno y o-Clorotolueno.

La solución se coloca en un baño de vapor y se calienta a

60°C para completar la descomposición del producto de adición. El o-Clorotolueno forma una capa aceitosa de color amarillo claro sobre la superficie de la solución de cobre. Esta mezcla se coloca en un embudo de separación para desalojar el agua y llegar a un volumen de 500 ml, el material resultante se destila por arrastre con vapor de agua hasta un volumen de 350 ml. El o-Clorotolueno obtenido se separa del agua, se lava con ácido sulfúrico concentrado y frío*** luego se lava con agua y finalmente se seca sobre cloruro de calcio. El producto tiene un punto de ebullición de 155-158°C(9).

* Para mantener la temperatura dentro de los límites se añada hielo picado poco a poco, o bien se coloca un baño de hielo rodeando el matraz.

** Preparación del cloruro curposo(9).

*** Si la temperatura deseada sale de los límites, los rendimientos son considerablemente bajos hasta un 55-65%.

4) Preparación del Acido o-Clorobenzoico.

En un matraz de 1000 ml de tres bocas provisto de un agitador mecánico y un condensador de reflujo se le agregan 20 g de o-Clorotolueno, 60 g de permanganato de potasio y 700 ml de agua; esta mezcla se calienta lentamente* y con agitación continua hasta que el color del permanganato desaparezca, requiriendo de 6 horas aproximadamente. El condensador entonces se baja para que funcione para destilación de dicha mezcla con agitación continua, hasta que no pasen gotitas aceitosas del o-Clorotolueno que quede sin reaccionar.

La mezcla se filtra en caliente por succión lavando la pasta formada de dióxido de manganeso hidratado con agua caliente (2 porciones de 50 ml). El filtrado se concentra** a 175 ml. Si no está completamente claro se decolora con carbón activado, aún caliente se acidifica con cuidado con ácido clorhídrico (25 ml), con agitación continua. Cuando la mezcla se enfría, aparece un precipitado blanco, que se filtra, se lava con agua helada y se seca. p.f. 142°C***(12).

*Si se calienta rápidamente la reacción puede ser violenta y se puede controlar colocando toallas húmedas en la parte superior del matraz.

** La concentración se lleva a cabo en un baño de vapor y bajo presión reducida.

*** Es importante que el o-Clorotolueno utilizado en esta preparación se encuentre puro porque de otra manera, el ácido ó-Clorobenzoico obtenido puede estar contaminado con otros ácidos isoméricos, los cuales son muy difíciles de eliminar.

5) Preparación del Acido N-Fenilantranílico.

En un matraz de 250 ml provisto de un condensador para reflujo, se colocan 10 g de Acido o-Clorobenzoico, 40 g de Anilina, 10 g de carbonato de potasio anhidro y 0.25 g de óxido cuproso, esta mezcla heterogénea se refluja por tres horas utilizando un baño de aceite a una temperatura de - 180-200°C. Terminando el reflujo resulta una solución café obscura. El exceso de Anilina se elimina por una destilación por arrastre con vapor de agua y la solución se decolora con 5 g de carbón activado, la mezcla se deja hervir por 15 minutos y se filtra en caliente. El filtrado se añade a una solución de ácido clorhídrico (10 ml de ácido concentrado en 20 ml de agua), apareciendo un precipitado de color crema que se separa por filtración. El ácido impuro se recristaliza. El avance de la reacción es seguida por cromatografía en capa fina(13).

6) Preparación de la Acridona.

En un matraz bola de 125 ml se disuelven 8 g de ácido N-Fenilantranílico en 18 ml de ácido sulfúrico concentrado y se calienta en un baño de agua por tres horas, formándose una solución verde obscura, que aún caliente se vacía en 150 ml de agua caliente*, resultando una suspensión amarilla que se calienta por 10 minutos para hidrolizar cualquier sulfonato de Acridona que pudiera haberse formado y luego se filtra.

La Acridona cruda es entonces suspendida en una solución de bicarbonato de sodio (8 g en 100 ml de agua), se hierve por 5 minutos y se separa por filtración**. La Acridona cruda se cristaliza en etanol utilizando un aparato Soxhlet. Se forman unos cristales amarillo brillantes de la solución azul fluorescente que resulte(13).

* La solución verde se vacía cuidadosamente y poco a poco por las paredes del vaso de precipitados con agua.

** Cualquier ácido que haya quedado sin reaccionar se puede recuperar del filtrado por acidificación con HCl.

7) Preparación de la N-Metilacridona.

La Acridona (4.1 g) se disuelve en una solución caliente de KOH-etanólica (1.3 g en 50 ml de etanol), dando una solución amarilla clara. El etanol se elimina en un rotavapor y los cristales amarillo brillantes que quedan se disuelven en 50 ml de N,N-dimetilformamida. El yoduro de metilo* (3.5 g) se añade lentamente, esta reacción desprende un poco de calor y se completa por calentamiento en un baño de agua por 15 minutos. Al enfriarse la solución amarilla aparecen cristales en forma de agujas que se separan por filtración. La solución amarilla se vierte sobre 100 ml de agua, resultando un precipitado amarillo que es separado por filtración. La N-Metilacridona impura cristaliza en etanol de una solución azul fluorescente. La reacción se sigue por cromatografía(13).

* Se debe tener cuidado con este reactivo, ya que es cancerígeno, se maneja en una campana apropiadamente.

8) Preparación de la Lucigenina.

A una solución en reflujo de 1 g de N-Metilacridona en una solución de HCl-etanólica (50 ml de etanol en 10 ml de HCl concentrado), se añade zinc en polvo (3.2 g) en pequeñas - porciones durante 30 minutos, la mezcla se sigue refluja-ndo por 30 minutos más, resultando una solución verdosa con la presencia de un precipitado del mismo color. Esta mez-cla se vierte a 100 ml de agua para dar un precipitado ver- de que es la Biacridona impura. Este sólido sin purificar se disuelve en 60 ml de ácido nítrico (1 M) y se calienta en baño de agua por 15 minutos, la solución caliente se - filtra si es necesario y al enfriar aparece un precipita- do de color naranja que es el Dinitrato de 10,10'-dimetil- 9,9'-biacridona, se separa por filtración y se seca a 60- 80°C(13).

METODOS DE PURIFICACION Y CARACTERIZACION

Para la purificación de los compuestos obtenidos en la serie de reacciones de esta síntesis, se utilizaron, varias técnicas, entre ellas, destilaciones simples y fraccionadas, decoloraciones con carbón activado, así como cristalizaciones y extracción con Soxhlet.

1) o-Nitrotolueno. Su purificación se llevó a cabo mediante una destilación fraccionada, destilando a una temperatura de 215-218°C. Se corren cromatografías en benceno, apareciendo una mancha de color café a la luz U.V. y visible.

2) o-Toluidina. Se destiló por medio de una destilación fraccionada a una temperatura de 195-198°C. Se corren cromatografías en benceno apareciendo una mancha de color amarillo-naranja al visible.

3) o-Clorotolueno. Se seca con cloruro de calcio por dos veces, luego se destila (por destilación fraccionada) a 158-159°C, utilizando una columna empaquetada con varilla de vidrio en trozos(10).

4) Acido o-Clorobenzoico. El producto crudo (10 g) se di-

suelve en 30 ml de agua conteniendo 3 g de bicarbonato de sodio, a esta solución se le agregan 1.5 g de carbón activado y se hierve por 10 minutos. La mezcla se filtra en caliente por succión, y al filtrado se le añaden 5 ml de ácido clorhídrico (1:1). El precipitado se lava con agua y se seca a 100°C(12).

5) Acido N-Fenilantranílico. El ácido crudo se disuelve en una solución de bicarbonato de sodio (10 g en 100 ml de agua), se le agregan 4 g de carbón activado y se hierve por 15 minutos, se filtra en caliente y se deja enfriar. A esta solución se le agrega ácido clorhídrico diluído (10 ml en 20 ml de agua). El precipitado blanco en forma de cristales, se filtra y se seca a 100°C. Cromatografía en cloroformo, produciendo una mancha de color morado a la luz U.V. y de color café al visible.

6) Acridona. Se extrae con etanol en un aparato Soxhlet, la solución etanólica fluorescente se concentra y al enfriar cristaliza en forma de agujas amarillas. Se corren cromatografías en cloroformo resultando una mancha de color azul fluorescente a la luz U.V.

7) N-Metilacridona. La solución de la reacción cristaliza

antes de verterla al agua, estos cristales se filtran quedando en forma pura. La solución del filtrado se vierte a 100 ml de agua, produciéndose un precipitado amarillo impuro que se filtra y se recristaliza en etanol. Se sacaron cromatografías en cloroformo apareciendo una mancha de color amarillo fluorescente a la luz ultra-violeta.

8) Lucigenina. Se disuelve en ácido nítrico (1 M) y se calienta en baño de agua por quince minutos, se filtra en caliente, al enfriar cristaliza la Lucigenina, se filtra y seca a 80°C, quedando unos cristales en forma de polvo color naranja.

Se corrieron cromatografías en capa fina con el fin de verificar la pureza de los compuestos. Se utilizaron placas para cromatografía en capa fina Kiesgel G 60 y se observaron al U.V.

Para la determinación de puntos de fusión se utilizó un aparato Melt-Temp, 50/60 cycles, 110-120 volts.

Para la caracterización por medio de espectros ultra-violeta se utilizó un espectrofotómetro Beckman DB-GT.

Para determinar el índice de refracción se utilizó un Refractómetro Abbé. CARL ZEISS.

Para la caracterización de la Lucigenina se utilizó la siguiente prueba de observación de quimioluminiscencia.

Se preparan las siguientes soluciones:

Solución A. 8 g de NaOH en 70 ml de agua.

5 ml de un volumen de 100 ml de H_2O_2 (1.5% p/v 0.45 M).

30 ml de etanol.

Solución B. 0.1 g de Lucigenina en 100 ml de agua.

Nota: Estas concentraciones pueden ser variadas.

En un lugar oscuro, la solución A se vierte sobre la solución B. Entonces es emitida una hermosa luz de color amarillo-verdoso, que con el tiempo se convierte en una solución azul verde con mayor intensidad(13).

R E S U L T A D O S

Los resultados de los compuestos para la síntesis de la Lucigenina son descritos a continuación.

RENDIMIENTOS OBTENIDOS

	PORCIENTO	GRAMOS
1) o-NITROTOLUENO.		
ESTEQUIOMETRICO	100%	148.82
BIBLIOGRAFICO	70-80%	112.00
EXPERIMENTAL	64.5%	96.00

	PORCIENTO	GRAMOS
2) o-TOLUDINA.		
ESTEQUIOMETRICO	100%	75.00
BIBLIOGRAFICO	70-80%	56.25
EXPERIMENTAL	64.5%	48.45
3) o-CLOROTOLUENO.		
ESTEQUIOMETRICO	100%	49.50
BIBLIOGRAFICO	65%	32.17
EXPERIMENTAL	40%	20.00
4) ACIDO o-CLOROBENZOICO.		
ESTEQUIOMETRICO	100%	12.30
BIBLIOGRAFICO	76-78%	9.47
EXPERIMENTAL	63.4%	7.80
5) ACIDO N-FENILANTRANILICO.		
ESTEQUIOMETRICO	100%	12.18
BIBLIOGRAFICO	70-80%	9.13
EXPERIMENTAL	60%	7.20
6) ACRIDONA.		
ESTEQUIOMETRICO	100%	7.36
BIBLIOGRAFICO	80%	5.84

	PORCIENTO	GRAMOS
EXPERIMENTAL	73.4%	5.40
7) N-METILACRIDONA.		
ESTEQUIOMETRICO	100%	4.30
BIBLIOGRAFICO	60-90%	3.87
EXPERIMENTAL	70%	2.98
8) DINITRATO DE 10,10'-DIMETIL-9,9'-BIACRIDONA.		
ESTEQUIOMETRICO	100%	1.24
BIBLIOGRAFICO	80%	0.97
EXPERIMENTAL	88.7%	1.10

En la tabla I y II se presentan las propiedades de los compuestos caracterizados en este trabajo, entre ellas, puntos de fusión y ebullición, R.F., solubilidad, índice de refracción, forma y color del compuesto así como también su fórmula y peso molecular.

En el espectro U.V. número 1, referente al o-Nitrotolueno aparecen dos bandas, siendo la de mayor intensidad a 255 nm y la de menor a 210 nm.

El espectro número dos pertenece al de la o-Toluidina, - observándose tres bandas, 210 nm (máxima), 235 nm y 285 nm (mínima).

En el espectro U.V. número tres se muestra el perteneciente al o-Clorotolueno, observándose dos bandas a 255 nm - (máxima) y 210 nm (mínima).

En el espectro ultra-violeta número cuatro se presenta la Acridona, observándose las siguientes bandas: 400 nm, 382.5 nm, 310 nm (mínima), 300 nm, 255 nm (máxima), 215 nm.

El espectro ultra-violeta número cinco es el de la Lucigenina que produce las siguientes longitudes de onda: 365 nm, 346.5 nm (mínima), 255 nm (máxima), 215 nm y 205 nm.

T A B L A D E P R O P I E D A D E S Y R E S U L T A D O S I I

N O M B R E	FORMULA	P. M.	FORMA Y COLOR	PUNTO DE FUSION °C	R.F.	SOLUBILIDAD
ACIDO o-CLOROBENZOICO	$C_7H_5ClO_2$	156.57	prismas monoclínico blancos	T: 142 E: 138-140	-	agua ^C alcohol éter acetona benceno
ACIDO N-FENILANTRNILICO	$C_{13}H_{10}NO_2$	212.00	crisales blancos	T: 185 E: 182-185	cloroformo 0.307	etanol metanol éter
ACRIDONA	$C_{13}H_9NO$	195.22	agujas amarillas	T: 354 E: 348-351 ^d	cloroformo 0.350	etanol
N-METILACRIDONA	$C_{14}H_{12}NO$	210	agujas amarillas	T: 203 E: 203	cloroformo 0.647	etanol
DINITRATO DE 10,10'-DIMETIL- 9,9'-BIACRIDONA	$C_{28}H_{22}N_4O_6$	510	polvo naranja	-	-	agua

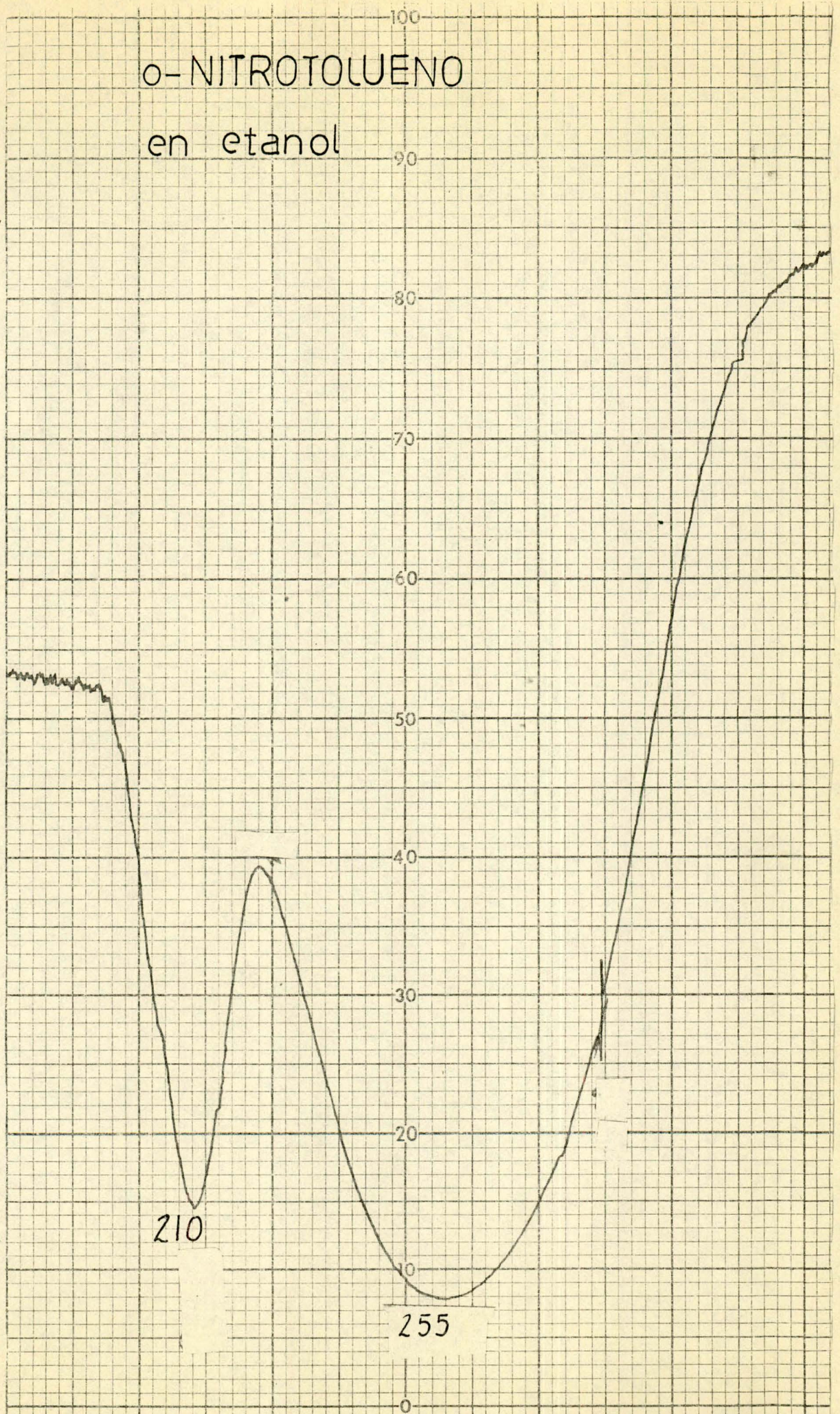
T A B L A D E P R O P I E D A D E S Y R E S U L T A D O S I

N O M B R E	FORMULA	P.M.	FORMA Y COLOR	PUNTO DE EBULLICION °C	INDICE DE REFR.	R.F.	SOLUBILIDAD
TOLUENO	C_7H_8	92.15	líquido incoloro	110.6	1.4961	-	alcohol éter benceno disulfuro de carbono
o-NITROTOLUENO	$C_7H_7NO_2$	137.14	líquido amarillo claro	T: 221.7 E: 218-220	T:1.5450 E:1.5420	BENCENO 0.8260	alcohol éter
o-TOLUIDINA	C_7H_9N	107.16	líquido pardo	T: 200.23 E: 198-201	T:1.5725 E:1.5586	BENCENO 0.4605	cloroformo agua & alcohol éter
o-CLOROTOLUENO	C_7H_7Cl	126.59	líquido amarillo claro	T: 159.15 E: 158-160	T:1.5268 E:1,5265	-	alcohol acetona éter benceno tetracloruro de carbono

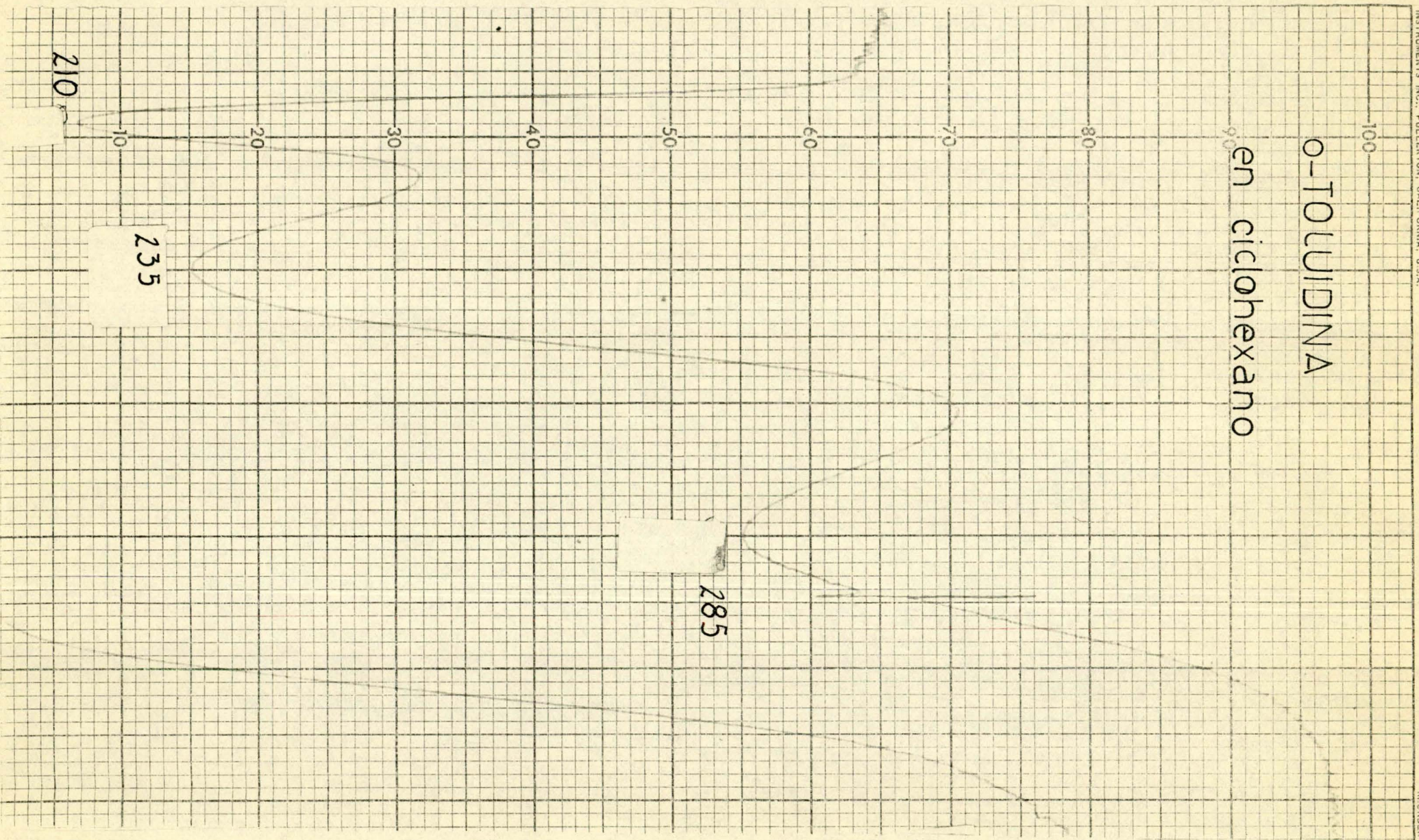
ESPECTROS ULTRA-VIOLETA

o-NITROTOLUENO

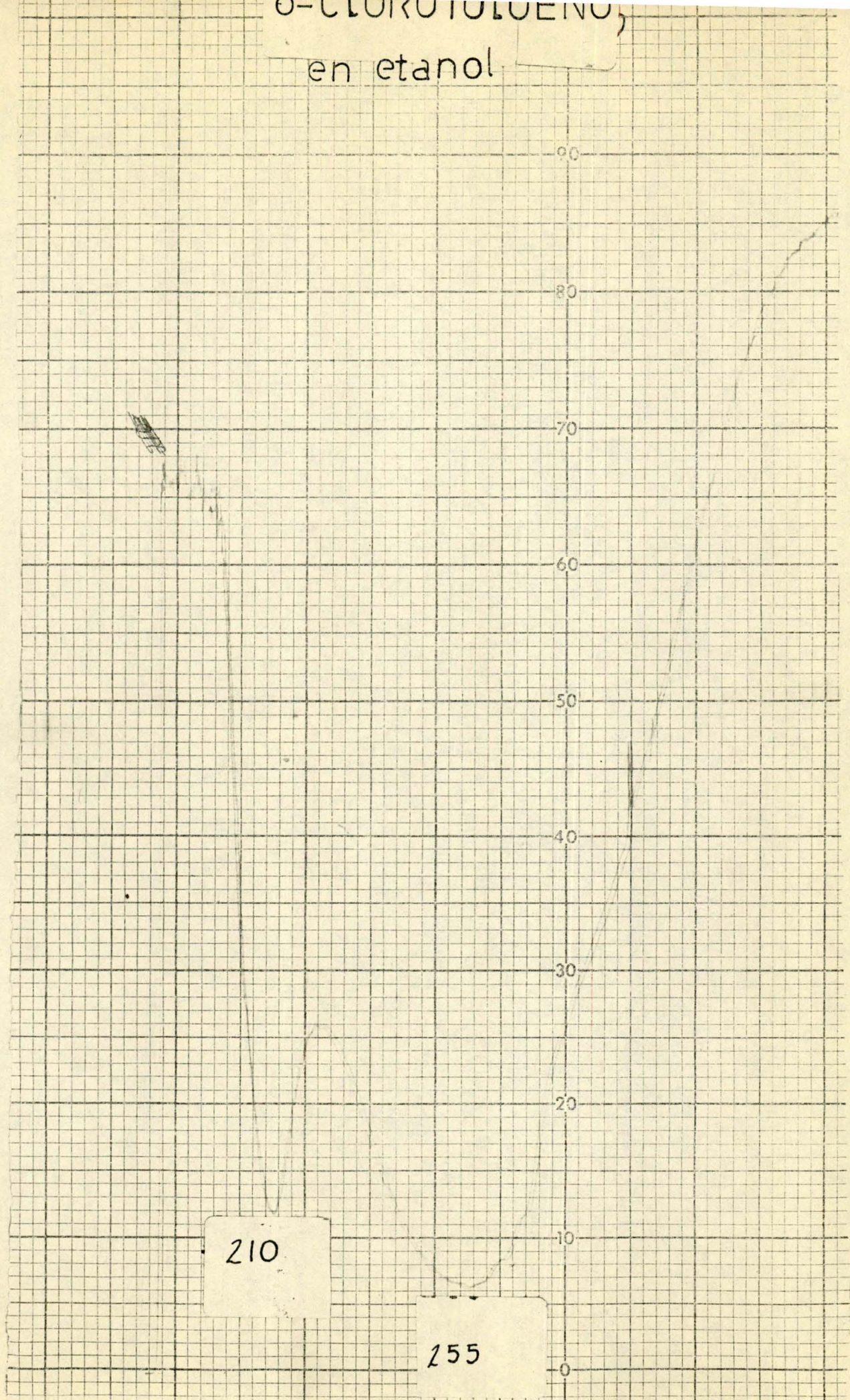
en etanol



O-TOLUIDINA
en ciclohexano

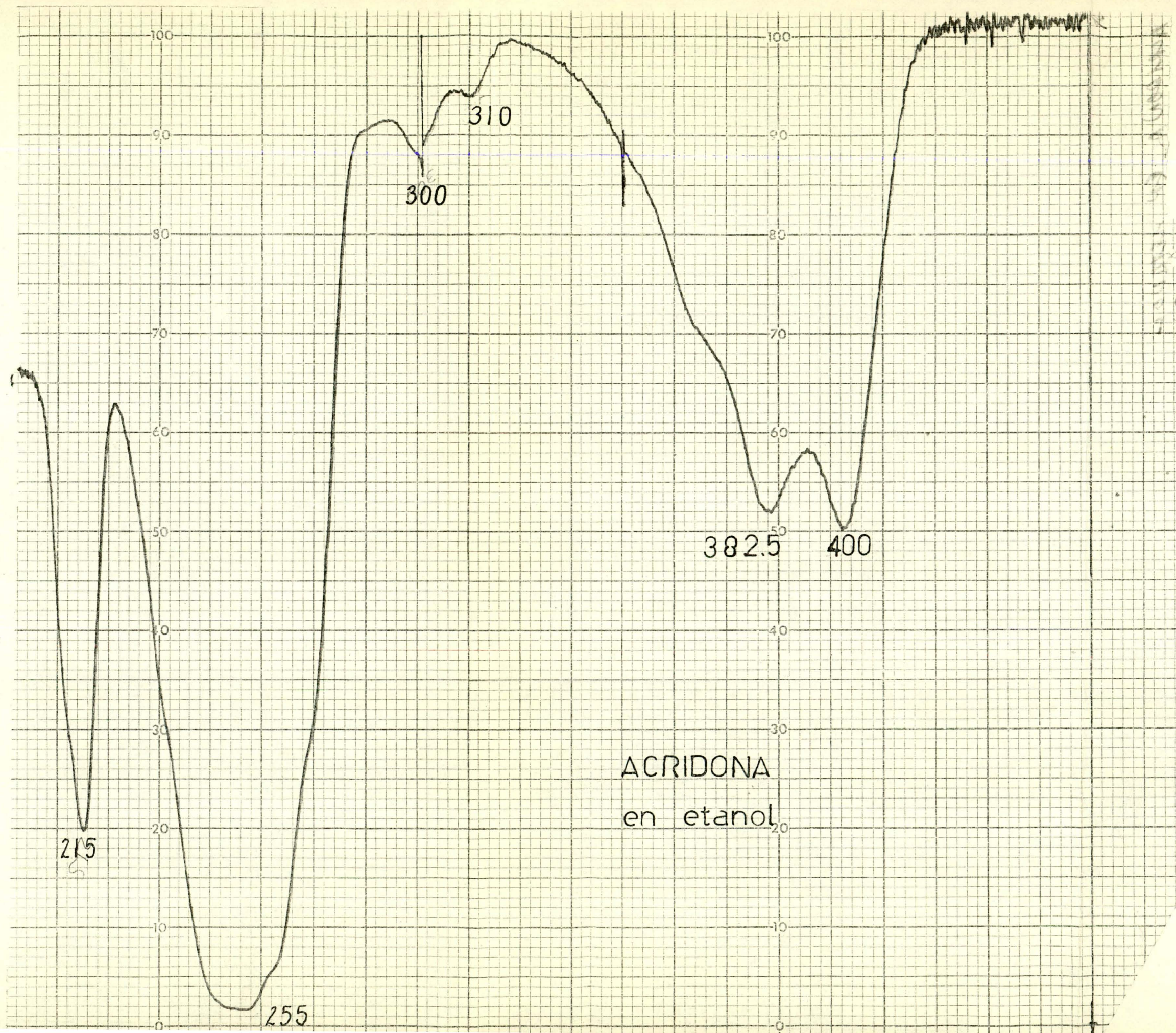


o-CLOROTOLUENO,
en etanol



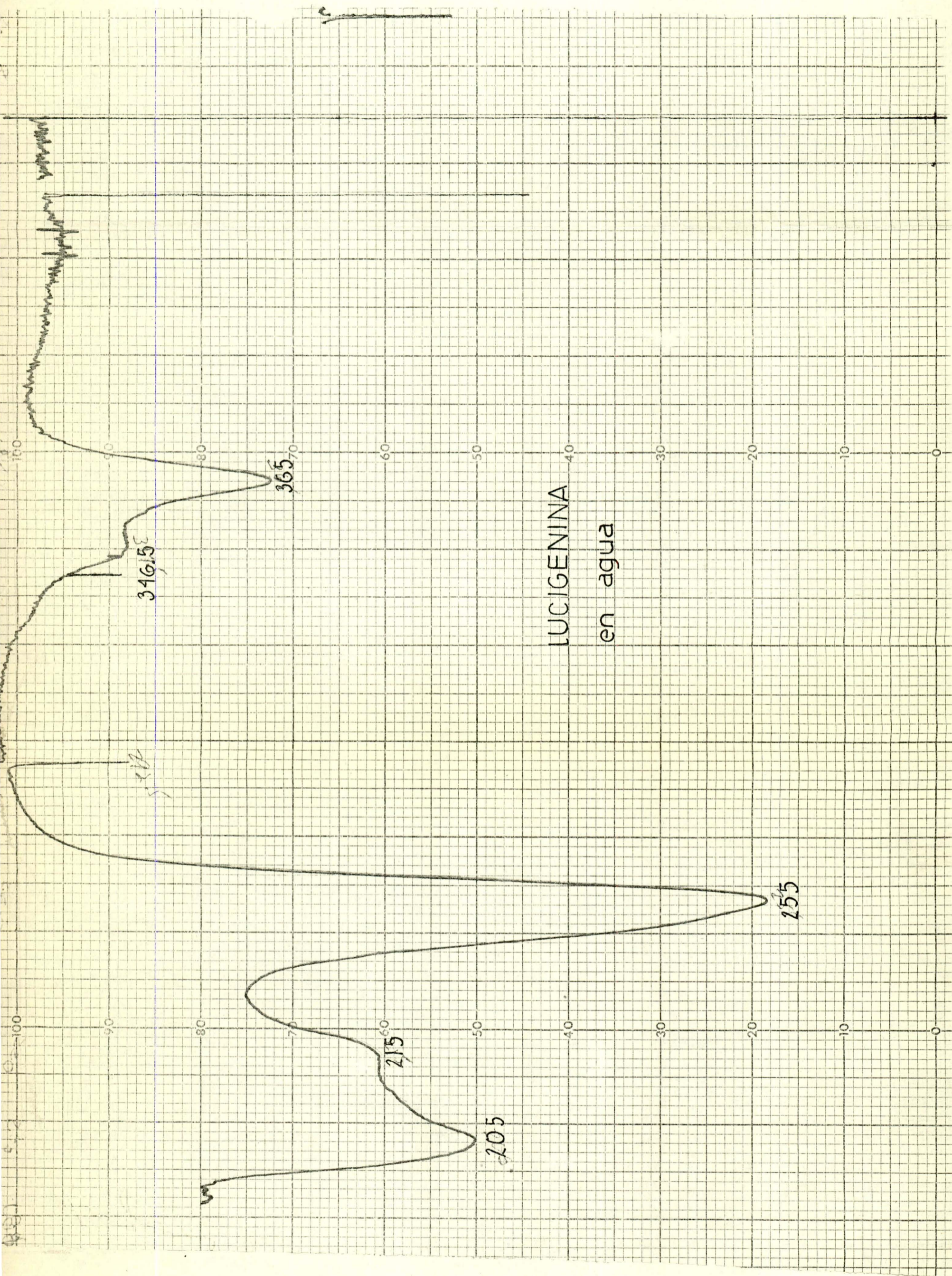
210

255



ACRIDONA
en etanol

ACRIDONA en etanol 1000-1000 cm⁻¹



DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se logró obtener la Lucigenina.

Los rendimientos del o-Nitrotolueno fueron bajos ya que no se logró su total purificación, estando contaminado con el p-Nitrotolueno que asemejan en el punto de ebullición. Sin embargo la cromatología corrida en Benceno dió una sólo mancha, por lo que se veía aparentemente puro. En el espectro ultra-violeta aparecieron dos bandas, una a 255 nm - corrida a la derecha ya que la reportada es a 259 nm, y la otra a 210 nm no reportada en la bibliografía. No se siguió el avance de la reacción debido a que no se encontró un -

eluente adecuado para el Tolueno. El índice de refracción confirma que el compuesto está impuro, ya que varía grandemente del teórico.

En la obtención de la o-Toluidina se lograron bajos rendimientos, resultando impura con la presencia de p-Toluidina. En un principio estaba contaminada con el reactivo pero se pudo separar por medio de destilación fraccionada. En el espectro U.V. se observaron las siguientes bandas, 235 nm y 285 nm, mientras que las reportadas en la literatura eran 232.5 y 281.5 nm, corridas hacia la izquierda debido a que se encontraba impuro. El índice de refracción - varía notablemente del reportado, confirmando así su impureza. Este procedimiento de obtención se repitió debido a que las cantidades reportadas(11) estaban equivocadas, por lo que se rectificaron modificándolas, aumentando así el rendimiento.

El o-Clorotolueno se obtuvo puro, con un rango en el punto de ebullición de 2 grados, el índice de refracción concuerda con el reportado en la bibliografía, lo mismo que su longitud de onda máxima en el U.V., los rendimientos fueron bajos debido a que el reactivo utilizado se encontraba impuro.

La primera vez que se preparó la Acridona se obtuvieron muy bajos rendimientos siguiendo el procedimiento reportado(13) al pie de la letra, se recuperó el 80% del reactivo que no reaccionó. Se repitió el procedimiento modificándose el tiempo de calentamiento de 2 horas a 3, siguiéndose el avance de la reacción por cromatografía. Los rendimientos obtenidos fueron buenos.

En la obtención de la N-Metilacridona, los rendimientos del producto puro fueron buenos, quedando además una parte sin purificar.

Los rendimientos obtenidos de la Lucigenina fueron buenos, no se verificó su pureza, dió positiva la reacción de caracterización y sus propiedades físicas coincidieron con las de la literatura.

Todas las reacciones se realizaron dos veces, primeramente a microescala verificándose los resultados deseados y posteriormente utilizando toda la muestra.

Los rendimientos de las reacciones variaron de un 40 a un 80% con respecto a la estequiometría y de un 60 a un 100% on respecto a la bibliografía.

Se lograron purificar completamente cinco compuestos de la serie de ocho reacciones.

No pudieron ser caracterizados todos los compuestos por no disponer de un espectrofotómetro de infra rojo.

La caracterización de la Lucigenina, como ya se mencionó no fué completa. La Lucigenina se obtuvo impura, pudiéndose probar sólomente su propiedad quimioluminiscente; para su completa caracterización se sugiere recurrir a la literatura citada y probar las propiedades mencionadas que no fué posible realizarlas por falta de tiempo.

R E S U M E N

Cumpliendo con el objetivo de este trabajo, se sintetizó y caracterizó el Dinitrato de 10,10'-dimetil-9,9'-biazridona mediante ocho reacciones partiendo del Tolueno.

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

- 1.- Decker, Herman y Werner Petsch, "Biacridil and its derived radicals and luminescent salts, luzigenin salts".
En: Journal of Prackt. Chemistry, E.U.A., 143 (1935), p.p. 211-235.
- 2.- Lazló, Erdey y Mrs. Lajos Buzás, "Luminescent reduction oxidation titrations".
En: Magyar Tudományos Akad. Kem., Tudományok Osztályának Közleményei, 5 (1954), p.p. 279-292.

- 3.- Michalski, E. y Adolf I., "Lucigenin and its ethyl analog as chemiluminescent indicators".
En: Lódz. Towarz. Nauk Wydział, Polonia, III (1956),
p.p. 33-49.
- 4.- Michalski, E. y Maria Turowska, "Identification and determination of several alcohols by means of chemiluminescent indicators".
En: Chem. Anal., Polonia, 4 (1959), p.p. 651-652.
- 5.- Totter, J.R., J.L. Scoseria y U.J. Medina, "Artificial systems: Luciferin-luciferase".
En: Anales Fac. Med., Uruguay, 44 (1959) p.p. 463-468.
- 6.- Dubovenko, L.I.; Notsyk, O.K. y L.V. Kononenko, "Determination of nickel and lead by a Chemiluminescent method in a water-alcohol medium".
En: Ukr. Khim. Zh., Rusia, 198, 46 (1980), p.p. 854-857.
- 7.- Dubovenko, L.I y A. Nazarenko, "Chemiluminescence of lucigenin in the presence of iron (II)".
En: Ukr. Khim. Zh., Rusia, 41 (1975), p.p. 1205-9.

- 8.- Tananaico, M.M., Drovkov, V.G. y L.I. Dubovenko, "Extraction-spectrophotometric study of catalytic reaction in the lucigenin-copper (II)-hydrogen peroxide system".
En: Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., Rusia, 18 (1975), p.p. 1068-1971).
- 9.- Gilman, Henry y otros, Organic Syntheses.
E.U.A., John Wiley & Sons, Inc., Vol. I, 1941.
p.p. 580.
- 10.- Perrin, W.L.F. Armarego y Dawn R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals.
2a. Edición, Gran Bretaña, Pergamon Press, 1980,
p.p. 568.
- 11.- Domínguez, Xorge A., Química Orgánica Experimental.
2a. Edición, México, I.T.E.S.M., 1971, p.p. 491.
- 12.- Adams, Roger y otros, "Organic Syntheses".
E.U.A., John Wiley & Sons, Inc., Vol. II, 1943,
p.p. 654.
- 13.- Amiet, R.G., "The Preparation of Lucigenin".
En: Journal of Chemical Education, E.U.A., 59(1982),
p.p. 163-164.

- 14.- Adams, Roger y otros, Laboratory Experiments in Organic Chemistry.
7a. Edición, E.U.A., Macmillan Publishing Co., Inc.
1979, p.p. 538.
- 15.- House, Herbert O., Modern Synthetic Reactions.
2a. Edición, E.U.A., W.A. Benjamin, Inc., 1972,
p.p. 856.
- 16.- Sabel, William, Basic Techniques of Preparative Organic Chemistry.
Gran Bretaña, Pergamon Press, 1967, p.p. 196.
- 17.- Diamond, P.S. y R.F. Denman, Laboratory Techniques in Chemistry and Biochemistry.
2a. Edición, Gran Bretaña, Butterworths & Co.,
1973, p.p. 523.
- 18.- Olah, George A., Carbocations and Electrophilic Reactions.
Alemania, Verlag Chemie y John Wiley & Sons, 1973,
p.p. 148.
- 19.- Mc Lafferty, F.W., Interpretación de los Espectros de Masas.
Barcelona, Editorial Reverté, S.A. 1969.

- 20.- Lowry, Thomas H. y Kathleen Schueller R., Mechanism and Theory in Organic Chemistry.
E.U.A., Harper & Row, 1976, p.p. 748.
- 21.- Zubizarreta, Armando F., La Aventura del Trabajo Intelectual.
Perú, Fondo Educativo Interamericano, S.A.,
1969, p.p. 184.
- 22.- Estrada A., Francisco, "Síntesis y Caracterización de Tres Compuestos Orgánicos".
Monterrey, N.L., México, UDEM, 1982, p.p. 34.
- 23.- Morrison, Robert y R. Boyd, Química Orgánica.
3a. Edición. E.U.A., Fondo Educativo Interamericana,
S.A., 1976, p.p. 1291.
- 24.- Mestre, R. Juan, Enciclopedia de la Ciencia y la Técnica.
Vol. II, Barcelona España, Danae, S.A., 1977.
- 25.- Brioux, Jorge A., Mecanismos de las Reacciones Orgánicas.
E.U.A., Departamento de Asuntos Científicos, U.P.
Sría. General, O.E.A., 1968, p.p. 59.

900086