

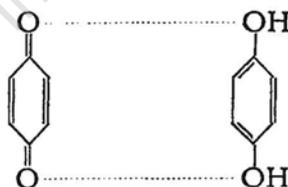
## ESTUDIO DE LAS QUINHIDRONAS

Por José Herrán.\*

Ha sido motivo de diversas hipótesis, la constitución y el modo de formación de las quinhidronas. El problema es interesante por estar íntimamente relacionado con la constitución de las quinhidronas y también, como se verá en el curso de este trabajo, con el potencial de óxido reducción de las mismas.

Las dificultades que las quinhidronas presentan en su estudio, estriban en su mayor parte en la facilidad con que sufren disociaciones en el seno de los disolventes, haciéndose de esta manera muy difícil el obtenerlas puras. Esto explica el porqué la literatura química, o no menciona en el caso de algunas quinonas, la formación de quinhidronas o supone imposible su preparación.

La reacción de formación de una quinhidrona puede formularse de esta manera:



en el caso de la benzoquinona y la hidroquinona.

El proceso de disociación, se estudió mezclando cantidades iguales de soluciones decimonormales de benzoquinona e hidroquinona y diluyéndolas progresivamente con alcohol y estudiándolas con el fotocolorímetro; también se hizo una prueba comparativa con una solución de benzoquinona a las mismas concentraciones, los resultados están en la tabla 1.

\* Ayudante de investigador de la C. I. C. I. C.

TABLA I

Quinhidrona	% de transmisión	P. benzoquinona	% de transmisión
Normalidad		Normalidad	
0.1000	16	0.1000	78
0.0832	23	0.0832	80
0.0713	32	0.0713	83
0.0625	40	0.0625	85
0.0555	46	0.0555	86
0.0500	51	0.0500	87

Como puede verse, la transmisión varía en el caso de la quinhidrona desde 16 hasta 51 mientras en el caso de la benzoquinona pura varía desde 78 hasta 87. Si la dilución se llevara hasta un límite muy grande, teóricamente la quinhidrona estaría totalmente disociada, en sus dos constituyentes: la hidroquinona incolora, y la quinona colorida, por lo tanto la transmisión en este caso debería ser igual a la de la solución de quinona pura para la misma concentración. A pesar de haber efectuado diluciones mayores que las que se indican en la tabla, la sensibilidad del aparato impidió llegar a poderlo demostrar de una manera práctica.

Para poder estudiar el proceso de formación de las quinhidronas, se efectuaron pruebas utilizando como disolvente una mezcla de timol y alcanfor en proporciones iguales en el cual se agregaban cantidades conocidas de cada una de las quinonas. El timol como fenol que es, formaba la quinhidrona correspondiente, y encontrándose en una proporción enorme con respecto a la quinona impediría según se pensaba, el que la quinhidrona se disociara, por dilución. En la tabla 2 se observan los resultados obtenidos, en cada caso se hizo una prueba comparativa con la quinona correspondiente, disuelta en un disolvente adecuado a su solubilidad, pero que no contenía nada de fenol. En el caso de la benzoquinona esta prueba en la cual se usó como disolvente el alcohol etílico, no produjo absorción debido a la dilución tan grande, la transmisión por lo tanto, se consideró como 100%.

TABLA 2

Concentración en mols. por l	Logaritmo de transmisión	% de transmisión	C
0.000482	1.6628	46	3460
0.000705	1.5051	32	2140
0.000900	1.3802	24	1532
0.001080	1.2553	18	1160
ANTRAQUINONA EN TIMOL-ALCANFOR			
0.0314	3	0.4771	63
0.0251	4	0.6021	79
0.0208	5	0.6990	95
0.0132	9	0.9542	148
0.0072	13	1.1139	269
0.0036	25	1.3979	522
0.0024	38	1.5798	748
0.0018	46	1.6628	963
ANTRAQUINONA EN ACETOFENONA-ALCANFOR			
0.0314	70	1.8451	47
0.0251	71	1.8513	58
0.0208	71	1.8513	58
0.0132	72	1.8573	109
0.0072	75	1.8751	194
0.0036	79	1.8976	368
0.0024	83	1.9191	513
0.0018	86	1.9345	636
1.4. NAFTOQUINONA EN ALCOHOL ETILICO			
0.0143	3	0.4771	131
0.0078	9	0.9542	227
0.0039	35	1.5441	405
0.00195	46	1.6628	686
0.00137	60	1.7782	875
0.000958	73	1.8633	
1.4. NAFTOQUINONA EN TIMOL-ALCANFOR			
0.0143	36	1.5563	126
0.0078	55	1.7404	230
0.0039	69	1.8388	382
0.0019	75	1.8751	580
0.0013	80	1.9031	765

En el caso de la antraquinona se utilizó como disolvente para la prueba comparativa una mezcla de acetofenona y alcanfor en vista de que su solubilidad en alcohol es muy pequeña.

Todos los disolventes y las quinonas se purificaron de acuerdo con los métodos que en la parte práctica se indican.

TABLA 3

Potencial de óxido-reducción en alcohol (0.711)

## BENZOQUINONA EN ETER ETILICO

Puntos	Benzoquinona	% de Timol	transmisión	Logaritmo de transmisión	K
---	0.0194 mols. por litro	0.00			
1.-	..	0.104	44	1.6435	---
2.-	..	0.208	34	1.5315	0.494
3.-	..	0.312	23	1.3617	0.
4.-	..	0.416	20	1.3010	0.275
5.-	..	0.520	18	1.2553	0.274
6.-	..	0.624	16	1.2041	0.244
7.-	..	0.728	14	1.1461	0.183
8.-	..	0.832	13	1.1139	0.160
9.-	..	0.936	12	1.0792	0.117
			11	1.0414	0.061

## TOLUQUINONA EN ETER ETILICO

Potencial de reducción óxido 0.656

Puntos	Toluquinona	Timol	Transmisión	transmisión Logaritmo de	K
---	0.0194 mols. por litro	0.00			
1.-	..	0.104	33	1.5185	---
2.-	..	0.208	28	1.4472	0.539
3.-	..	0.312	24	1.3802	0.452
4.-	..	0.416	22	1.3424	0.
5.-	..	0.520	20	1.3010	0.424
6.-	..	0.624	18	1.2553	0.348
7.-	..	0.728	18	1.2041	0.328
8.-	..	0.832	17	1.1761	0.288
9.-	..	0.936	16	1.1761	0.193
10.-	..	1.040	14	1.1461	0.164
			13	1.1139	0.093

## NAFTOQUINONA 1.4 EN ETHER ETILICO

Potencial de óxido-reducción en alcohol ( ) 0.493

Puntos	Naftoquinona 1.4	Timol	% de transmisión	Logaritmo de transmisión	K
---	0.0194 mols. por litro	0.00	26	1.4150	
1.-	"	0.104	24	1.3802	0.803
2.-	"	0.208	22	1.3424	0.652
3.-	"	0.312	20	1.3010	0.510
4.-	"	0.416	19	1.2788	0.506
5.-	"	0.520	18	1.2553	0.458
6.-	"	0.624	17	1.2304	0.402
7.-	"	0.728	16	1.2041	0.310
8.-	"	0.832	15	1.1761	0.216
9.-	"	0.936	14	1.1461	0.114

## NAFTOQUINONA 1.2 EN ETHER ETILICO

Potencial de óxido-reducción en alcohol ( ) 0.493

Puntos	Naftoquinona 1.2	Timol	% de transmisión	Logaritmo de transmisión	K
---	0.0257 mols. por litro	0.000	26	1.4150	---
1.-	"	0.104	24	1.3802	0.198
2.-	"	0.208	22	1.3424	0.655
3.-	"	0.312	20	1.3010	0.513
4.-	"	0.416	19	1.2788	0.506
5.-	"	0.520	18	1.2553	0.463
6.-	"	0.624	17	1.2304	0.397
7.-	"	0.728	15	1.1761	0.189
8.-	"	0.832	14	1.1461	0.097

BENZOQUINONA EN ETHER PARA COMPARAR  
CON NAFTOQUINONA 1.2

Puntos	Benzoquinona	% de transmisión	Logaritmo de transmisión	K
---	0.00257 mols. por litro	85	1.9294	---
1.-	"	81	1.9085	0.650
2.-	"	75	1.8751	0.560
3.-	"	68	1.8325	0.412
4.-	"	65	1.8129	0.324

## ANTRAQUINONA DISUELTA EN ACETOFENONA

Potencial de óxido-reducción 0.155

Puntos	Antraquinona	Timol	% de transmisión	Logaritmo de transmisión	K
---	0.194 mols. por litro	0.000	73	1.8633	----
1.-	..	0.104	71	1.8513	1.335
2.-	..	0.312	67	1.8261	1.220
3.-	..	0.416	64	1.8062	0.700
4.-	..	0.624	60	1.7782	0.586
5.-	..	0.832	57	1.7559	0.438
6.-	..	0.040	55	1.7404	0.350

BENZOQUINONA DISUELTA EN ACETOFENONA.  
PARA COMPARAR CON ANTRAQUINONA

Potencial de óxido-reducción 0.711

Puntos	Benzoquinona	Timol	% de transmisión	Logaritmo de transmisión	K
---	0.0194 mols. por litro	0.000	40	1.6021	----
1.-	..	0.104	30	1.4771	0.648
2.-	..	0.208	24	1.3802	0.645
3.-	..	0.312	20	1.3010	0.631
4.-	..	0.416	17	1.2304	0.597
5.-	..	0.520	14	1.1461	0.510
6.-	..	1.040	9	0.9542	0.410

Por los resultados expuestos en la tabla 3, puede deducirse que a pesar de encontrarse uno de los componentes de la quinhidrona (el fenol), en una proporción enorme con respecto a la quinona, la disociación no puede evitarse, la constante C que aparece en la última columna se calculó dividiendo en el logaritmo de la transmisión entre la concentración molar, sensiblemente este producto debería ser igual entre uno y otro punto, si la quinhidrona siguiera la ley de Beer y no sufriera ninguna disociación, basándose para ello en la fórmula:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = kcd$$

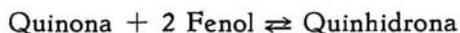
Es también natural que desde el punto de vista teórico, la simple dilución de una solución de la quinona pura en ausencia de cualquier fenol presentara una constante  $K$  igual para todos los puntos. Sin embargo, la variación de esta constante, aunque menor que en el caso de las quinhidronas, es todavía de cierta consideración. Tratando de explicar esta anomalía se hizo la experiencia de determinar la transmisión de la luz en soluciones alcohólicas de las quinonas empleadas en este trabajo; dejando transcurrir un cierto tiempo entre una y otra determinación sin variar la concentración, y se observó que la absorción iba en aumento, por lo cual puede suponerse que algunas impurezas reductoras de los disolventes, reducen en parte a la quinona hasta hidroquinona, la cual reaccionando con la quinona no reducida, forma pequeñas cantidades de quinhidrona, disminuyendo de esta manera la transmisión.

Sin embargo, de ello si se traza la gráfica en estos casos, poniendo logaritmos de transmisión contra concentraciones, debido a la poca sensibilidad del aparato, para esta clase de determinaciones se obtiene una recta, como correspondería a una sustancia que siguiera la ley de Beer, lo cual no ocurre en las quinhidronas.

En el transcurso de este trabajo pudo observarse que había una mayor o menor facilidad para formar la quinhidrona, según se tratase de una u otra quinona.

Buscando una relación entre el potencial de óxido-reducción y esta facilidad, se efectuaron una serie de determinaciones usando una serie de quinonas de diferente potencial de óxido-reducción las cuales se disolvían en éter agregando porciones de timol en forma sólida y observando en cada caso en el fotolorímetro la transmisión de la luz. En este caso, se efectuaba también una prueba comparativa con benzoquinona a la misma concentración de cada una de las quinonas, teniendo de esta manera un tipo como término de comparación.

En la última columna se encuentran los valores de la constante de equilibrio en la reacción:



Para calcular esta constante se hizo uso de la siguiente fórmula:

$$k = \frac{\log \frac{T}{T_m}}{\log \frac{T_m}{T}} [F]$$

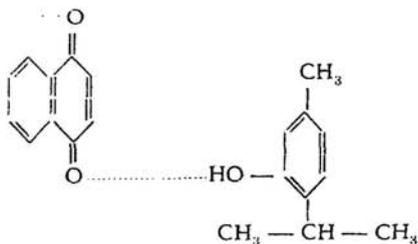
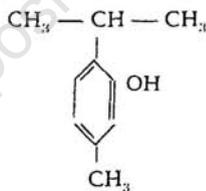
En donde T representa la transmisión de la luz para cada una de las concentraciones de fenol, la concentración del fenol está representada por F. Tm es la transmisión de la luz cuando después de agregar cantidades crecientes de fenol, la transmisión de la luz no variaba.

La constante como puede verse va decreciendo en todos los casos, es menor para las quinonas con potencial de óxido-reducción mayor y menor para las de potencial de óxido-reducción menor. Si en la ecuación de equilibrio se calcula la concentración del fenol de acuerdo con la ecuación:



y por lo tanto  $\frac{C \text{ Quinona} \cdot C^2 \text{ Fenol}}{C \text{ Quinhidrona}} = K$ , cosa posible por estar

descritas en la literatura quinhidronas formadas de esta manera<sup>1</sup> como por ejemplo, la correspondiente a la naftoquinona 1,4, cuya fórmula sería según este caso:



los valores de la constante varían siendo menores al principio y mayores al final. De acuerdo con estas consideraciones todas estas quinonas forman en solución mezclas de quinhidronas de los dos tipos: uno en que una molécula de quinona reaccionó con una molécula del fenol y otro en que una molécula de quinona reaccionó con dos moléculas del fenol. De no ser si en cualquiera de los dos casos, debería obtenerse una constante con un valor fijo para cada uno de los puntos.

## PARTE EXPERIMENTAL

El fotocolorímetro usado en las pruebas colorimétricas fué el modelo 400 A, Lumetron, de la compañía Photovolt Corporation de Nueva York.

### *Purificación de las quinonas*

Las quinonas se purificaron recristalizándolas del disolvente adecuado hasta que dos muestras sucesivas, disueltas en alcohol, a la misma concentración, no mostraban un cambio apreciable en el por ciento de transmisión de la luz en el fotocolorímetro.

### *Preparación de quinonas*

*Benzoquinona*.—Proviene de la Casa Eastman Kodak y fué purificada por recristalización en alcohol.

*Toluquinona*.—Preparada según el método de Erdmann<sup>2</sup> y purificada recristalizándola en éter.

*Naftoquinona 1.4*.—Preparada según L. F. Fieser.<sup>3</sup>

*Metilnaftoquinona 1.4*.—Preparada de acuerdo con el método de M. D. Gates.<sup>4</sup>

*Naftoquinona 1.2*.—Preparada según L. F. Fieser.<sup>5</sup> No se recristalizó por sufrir alteraciones.

*Antraquinona*.—Procede de la Casa Eastman Kodak. Recristalizada de acetofenona.

*Timol*.—De la Casa E. Merck, Darmstadt, destilado al vacío hasta que dos muestras sucesivas del timol fundido no mostraron

un cambio apreciable en la transmisión de la luz en el fotocolorímetro.

*Alcanfor.*—De la Casa E. Merck, Darmstadt, destilado al vacío hasta que la prueba aplicada al timol dió el mismo resultado.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) Beilstein-Handbuch der Organischen Chemie. 4<sup>a</sup> Edición. VII-616.
- (2) Praeparative Chemie. L. Vanino. 2<sup>a</sup> Edición, 684.
- (3) Organic Syntheses Collective. Volume I. 383.
- (4) J. Am. Chem. Soc., 61, 3218 (1939).
- (5) Organic Syntheses Collective. Volume II. 430.