

SOBRE LA FORMACION DE LA FENILACETONA
II. - DETERMINACION CUANTITATIVA DE LA DIBENCILCETONA
EN MEZCLAS CON ACETONA Y FENILACETONA (*)

Por

MAURICIO F. BÜHLER, JOSE P. A. CASTRILLON y ALDO E. A. MITTA

SUMMARY — When dibenzylketone is heated with sodium or potassium hypiodite a red color is obtained.

This new reaction, apparently specific for the dibenzylketone, is the basis for the spectrophotometric method described. The most convenient range of concentration is 0.1-0.3 mg/ml although the limit of identification is about 4 µg/ml. The readings are taken at 525 mµ. Several factors affecting the development of the color are studied. The technique has also been adjusted to permit the determination in the presence of twenty fold excess of other ketones.

The substance responsible for the color has been isolated but not identified.

En conexión con el estudio de la pirólisis de mezclas de acetato y fenilacetato de litio que se realiza en nuestro laboratorio (1), se estudia la determinación cuantitativa de las cetonas que se forman en la reacción: acetona, fenilacetona y dibencilcetona, cada una en presencia de las otras.

Se ha dado con una reacción de la dibencilcetona, aparentemente específica, y se la ha desarrollado para ser utilizada en su determinación cuantitativa.

Esta reacción, de la que no se halló antecedentes en la bibliografía, consiste en una coloración rojo carmín que se produce cuando se calientan a ebullición soluciones de esta cetona en presencia de hipoyodito de sodio o de potasio. La reacción es muy sensible y permite identificar cantidades del orden de 4 microgramos por mililitro, sin dificultad.

(*) Trabajo presentado a las Novenas Sesiones Químicas Argentinas, San Juan, 9-11 de Octubre de 1958.

La intensidad del color que se desarrolla depende de la alcalinidad del medio, siendo por ejemplo, para igual normalidad de las soluciones, más intenso con hidróxido de potasio que con carbonato de sodio y apenas visible con acetato de sodio; pero, sobre todo, depende de la relación yodo/álcali, y es función, también, de la velocidad con que se efectúa el calentamiento. El color apenas se desarrolla al colocar los tubos en un baño de María hirviente; mientras que alcanza un máximo de intensidad cuando se lleva rápidamente a ebullición en la llama no luminosa de un mechero Bunsen. Esta circunstancia hace necesario desarrollar el color calentando individualmente cada tubo.

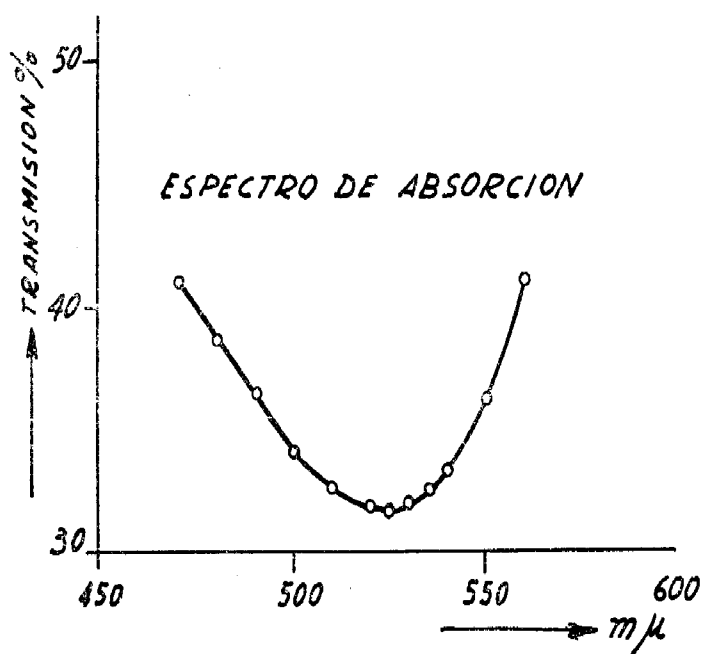


FIG. 1.

La reacción no se produce en medio ácido ni neutro, por lo que es conveniente agregar el yodo antes que el álcali. Pero, añadidos los reactivos no debe esperarse mucho para desarrollar el color, porque si se lo hace al cabo de media hora, por ejemplo, la intensidad de color es apreciablemente inferior.

Sobre la naturaleza de la sustancia o sustancias responsables del color poco se puede adelantar por el momento. El color es extraíble con éter o cloroformo, especialmente en medio

ácido. Ha sido posible aislar una sustancia fuertemente coloreada, cristalina en forma de agujas, la cual no tiene punto de fusión definido y no contiene halógeno. Es insoluble en agua, metanol, etanol y éter, muy poco soluble en acetona y fácilmente soluble en cloroformo y en piridina. Su espectro de absorción presenta, en solución clorofórmica, un máximo en 505 m μ . En cambio, en las condiciones de la reacción, el máximo de absorción se encuentra en 525 m μ , como muestra la figura 1, obtenida con el color que desarrolla 1 ml de una solución milimolar de dibencilcetona.

En la reacción se consumen aproximadamente 5 equivalentes de yodo por mol de cetona. Efectuada con una solución que contiene cerca de 1mg de dibencilcetona por ml, la solución es inicialmente turbia y, después de un tiempo, precipita el color.

Para obtener soluciones aptas para la colorimetría conviene trabajar con concentraciones del orden de 0,1 a 0,3 mg por ml.

METODO PROPUESTO

Reactivos.

Solución de dibencilcetona 0,002 M en metanol 50% v/v. (La dibencilcetona se obtuvo por pirólisis de fenilacetato de litio a presión reducida. Los rendimientos llegaron hasta el 95%. Se recrystalizó dos veces de éter de petróleo, enfriando con nieve carbónica. Se puede facilitar la disolución con un poco de benceno. PF 35°C; Oxima, PF 124°C; Fenilhidrazona, PF 128°C).

Solución de yodo 0,1 N.

Aparatos.

Espectrofotómetro Beckman, modelo B; Cubetas de Corex de 10 mm.

Procedimiento.

Para trazar la curva de calibración se agrega a una serie de tubos de ensayo iguales, los siguientes volúmenes de las

soluciones en el orden indicado:

Solución de dibencilcetona

0,002 M (ml)	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Agua destilada (ml)	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
Solución de yodo 0,1 N (ml).	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sol. de hidróxido de potasio 0,1 N (ml)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Cada tubo se calienta individualmente en la llama no luminosa de un mechero Bunsen y se mantiene la ebullición durante unos 5 segundos. Luego se añade a cada tubo 1,0 ml de solución de hidróxido de potasio 0,1 N. Es importante que el desarrollo de calor se conduzca en la forma más rápida y uniforme posible.

Las lecturas se efectúan, preferentemente a la media hora, a una longitud de onda de 525 m μ y con una ranura de aproximadamente 0,2 mm. La forma de la curva de calibración es la siguiente (figura 2):

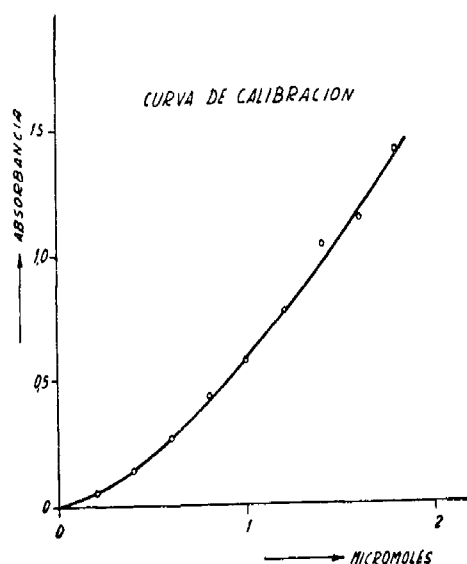


FIG. 2.

Para determinar la dibencilcetona, se procede igual, con 1 ml de la solución incógnita que contenga, preferentemente, menos de 0,3 mg por ml.

FACTORES QUE AFECTAN LA INTENSIDAD DEL COLOR
DESARROLLADO

Efecto de la cantidad de yodo y de la relación yodo/hidróxido de potasio sobre el desarrollo del color.

La intensidad del color es máxima cuando la relación equivalente de ambos reactivos I/KOH es 1:1, y disminuye con el exceso de cualquiera de ellos. Un exceso de yodo cuando es acompañado de la cantidad equivalente de hidróxido de potasio no afecta el máximo desarrollo del color. Si en lugar de hidróxido de potasio se emplea carbonato de sodio, son necesarios dos equivalentes del mismo por equivalente de yodo, para obtener el máximo de color y estabilidad.

Exceso de yodo necesario.

De acuerdo con los resultados indicados en la tabla 1,

TABLA 1

Dibencilcetona (micromoles)	1,00	1,00	1,00	1,00
Yodo (microequivalente).....	0,0	20,0	50,0	100,0
Dibencilcetona determinada (micromoles).	0,67	0,90	1,01	1,02

Se requieren como mínimo 50 equivalentes de yodo por mol de dibencilcetona para obtener mediciones correctas.

Efecto del tiempo transcurrido entre el agregado de los reactivos y el desarrollo del color.

Una vez agregado el álcali, el color debe ser desarrollado antes de los 15 minutos, para que las mediciones no acusen datos bajos. Lo mismo vale para la eliminación del exceso de yodo al final de la reacción.

Estabilidad del color.

Efectuada la reacción como se indicara, con reactivos de concentración 0,1 N, el color se mantiene estable durante por lo menos dos horas (ver tabla 2).

TABLA 2

Solución	Absorbancia		
	1	2	3
A los 30 minutos	0,224	0,390	0,593
> > 42 >	0,261	0,388	0,588
> > 68 >	0,259	0,386	0,583
> > 75 >	0,250	0,383	0,582
> > 90 >	0,250	0,386	0,585
> > 120 >	0,253	0,379	0,577

Interferencias.

El exceso de yodo necesario para la reacción exige prevenir la presencia de sustancias reductoras y limita el exceso de otras cetonas que pueden estar presentes, porque éstas, aunque no dan la reacción, consumen yodo. En ausencia de otras sustancias reductoras, la cantidad total de cetonas por ml no debe ser superior a 2 micromoles; y si se considera que conviene que la concentración de la dibencilcetona sea del orden de 0,5 a 1,5 micromoles por ml, quedaría limitada la cantidad de cetonas extrañas a 1.5-0.5 micromoles por ml, respectivamente.

Esto se puede obviar utilizando reactivos más concentrados. Así por ejemplo, con reactivos de concentración 0,4 N puede determinarse sin dificultad la dibencilcetona en presencia de cantidades hasta 20 veces superiores de cetonas extrañas.

TABLA 3. — *Influencia del tiempo sobre las lecturas*

Dibencilcetona micromoles/ml	Absorbancia a los aproximadamente			
	15 min.	30 min.	60 min.	90 min.
0,2	0,062	0,066	—	—
0,4	0,198	0,166	—	—
0,6	0,323	0,286	0,266	0,262
0,8	0,458	0,390	0,383	0,359
1,0	0,572	0,523	0,513	0,487
1,2	0,721	0,695	0,648	0,607
1,4	0,879	0,822	0,802	0,759
1,6	—	1,000	0,971	0,910

Debe hacerse notar, sin embargo, que en este caso debe destruirse el exceso de yodo con solución de tiosulfato de sodio 0,1 N y "estandarizarse" el tiempo para la lectura, porque el color decae bastante rápidamente con el tiempo (ver tabla 3).

METODO PARA DETERMINAR LA DIBENCILCETONA
EN PRESENCIA DE CANTIDADES HASTA 20 VECES
SUPERIORES DE OTRAS CETONAS

Reactivos.

Solución de yodo 0,4 N.

Solución de hidróxido de potasio 0,4 N.

Solución de tiosulfato de sodio 0,1 N.

Procedimiento.

A un ml de solución que contiene entre 0,5 y 1,5 micromoles de dibencilcetona, se añade 1 ml de la solución de yodo y luego 1 ml de la solución de hidróxido de potasio. Se desarrolla el color en la forma anteriormente indicada, se elimina el exceso de yodo con 1 ml de solución de tiosulfato de sodio y se lee en el espectrofotómetro al cabo de un tiempo fijo, o sea el mismo empleado para determinar la curva de calibración.

Influencia de la acetona y de la fenilacetona.

Estas cetonas no afectan los datos cuando se hallan presentes en cantidad doble (en micromoles) a la de la dibencilcetona. La acetona tiende a dar valores altos, aunque en no más de un 10%, cuando se encuentra en proporción mayor que 2 a 1 con respecto a la dibencilcetona.

RESUMEN

Se presenta una nueva reacción de la dibencilcetona, aparentemente específica, y se da la técnica para la determinación de la misma en presencia de otras cetonas, especialmente acetona y fenilacetona. La concentración más conveniente es la de 0,1 a 0,3 mg/ml y el color rojo que se forma presenta un máximo a 525 m μ .

BIBLIOGRAFIA

- (1) BUHLER, M. F. CASTRILLÓN, J. P. A. MITTA, A. E. A. — *Sobre la formación de la fenilacetona. I. Comprobación de una reacción de intercambio en la pirólisis de mezclas de acetato de litio-1-C¹⁴ con fenilacetato de litio.* (P/1562 Arg.). 2ª Conferencia Internacional sobre Usos Pacíficos de la Energía Atómica, Ginebra, Septiembre de 1958).

Comisión Nacional de Energía Atómica
Departamento de Química
División Química Orgánica

Recibido, mayo de 1959.