

CNEA 352

9 - 10 Hidroxiborazaro  
Fenantreno. Variantes en los  
Métodos de Preparación y  
Purificación

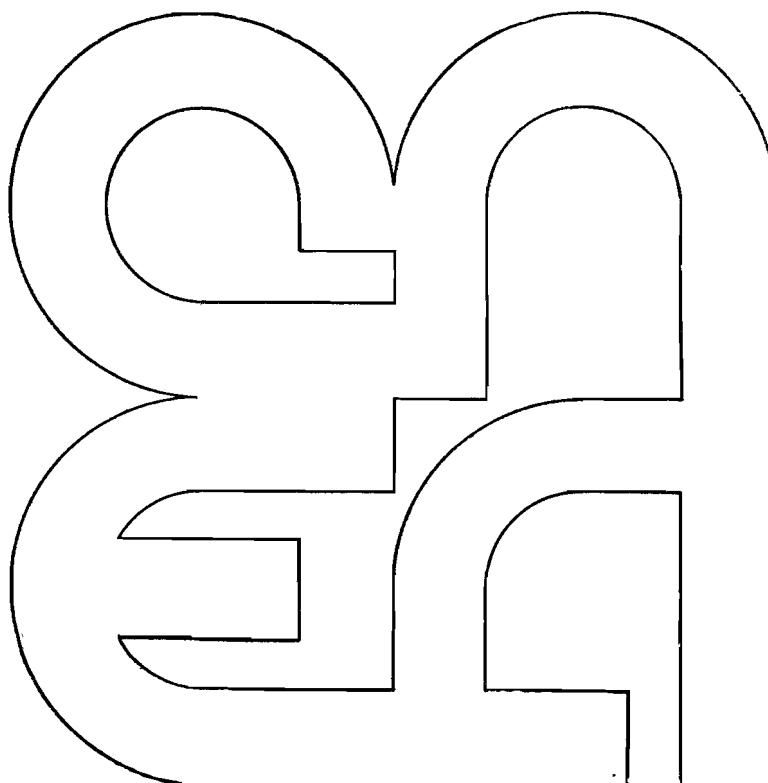
G. J. Videla

M. A. Molinari

Comisión  
Nacional  
de Energía  
Atómica

República Argentina

Buenos Aires, 1973



**INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS**

**B12**

**CHEMICAL PREPARATION  
CRYSTALIZATION  
BORIC ACID  
BORON COMPOUNDS  
OXIDES  
AMINES  
PHENYL RADICALS  
FRIEDEL-CRAFTS REACTION  
CRYSTAL ESTRUCTURE  
CHEMICAL ANALYSIS  
SPECTROPHOTOMETRY  
BIPHENYL**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

9-10 HIDROXIBORAZARO FENANTRENO. VARIANTES EN LOS  
METODOS DE PREPARACION Y PURIFICACION\*

G.J. Videla y M.A. Molinari

RESUMEN

Se describen dos variantes del método corriente de preparación, las cuales lo simplifican permitiendo obtener un producto de mayor pureza y rendimiento. La primera es una modificación del método de Dewar, efectuando en una sola etapa la incorporación de B en posición 9 al orto-amino-bifenilo y la ciclación por una reacción de Friedel y Crafts, utilizando cloruro de aluminio y fluoborato de potasio. La segunda es una reacción entre o-amino-bifenilo y ácido bórico, en presencia de un agente deshidratante. Se describe un método de purificación por cristalización en soluciones acuosas, que permite obtener un producto de alta pureza, como lo indican análisis, ensayos espectrofotométricos y determinaciones de estructura cristalina.

SUMMARY

*9-10 Hydroxiborazaro Phenanthrene. Alternative methods of  
preparation and purification*

Two alternatives of the usual method of preparation, which make it simpler and give a product of higher purity and yield, are presented. The first one is a modification of Dewar's method, performing in a single operation the introduction of B in position 9 in the o-amino diphenyl and the ring formation, by means of a Friedel-Crafts reaction with aluminum chloride and potassium fluoborate. The second one is a reaction between o-amino diphenyl and boric acid, in the presence of a dehydrating agent. A method of purification by crystalization from aqueous solutions is described. It gives a product of high purity, as shown by analysis, spectrometry and determination of crystal structure.

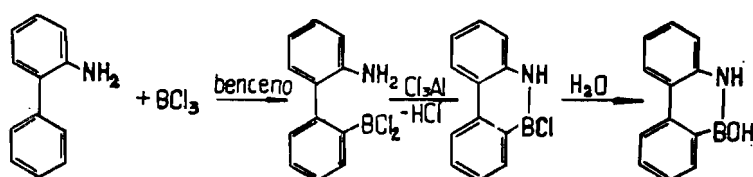
\* Parte de estos resultados fueron presentados en el XI Congreso Latinoamericano de Química, Santiago de Chile, Enero de 1971. Resumen VI-18.

## INTRODUCCION

El 9-10 hidroxiborazaro fenantreno fue preparado por primera vez por Dewar et al (1). Posteriormente se estudió sus propiedades de fluorescencia (2) y su aplicabilidad como centellador para neutrones (3). Sus propiedades estructurales también fueron investigadas (4) y además se está estudiando su absorción selectiva en sarcomas (adenocarcinoma y sarcoma 180) (5) en relación a su posible uso en terapia de cáncer (6).

Tanto su aplicación en centelladores, como los estudios para su uso biológico requieren disponer de cantidades apreciables de material de alta pureza, por lo que se decidió encarar el presente trabajo.

El método de Dewar (1) para obtención de 9-10 hidroxiborazaro fenantreno consiste en la reacción de o-amino-bifenilo con  $\text{BCl}_3$ :



El proceso requiere varias operaciones dificultosas en medio anhidro y se consideró conveniente su simplificación.

La purificación del material obtenido, especialmente para estudiar su fluorescencia, con los métodos convencionales de cristalización, sublimación, etc., resulta dificultosa y de resultados variables, por lo que se buscó un nuevo método de cristalización a partir de soluciones acuosas.

### PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron reactivos comerciales sin purificar.

Las reacciones se realizaron en aparatos convencionales de vidrio.

Se efectuaron ensayos de control por espectrofotometría infrarroja y difracción de Rayos X.

#### Método 1:

0,1 mol de o-amino-bifenilo se mezclaron con 0,1 mol de  $\text{AlCl}_3$  y 0,1 mol de fluoborato de potasio en una cámara seca y se transfirieron

a un balón con un tubo con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  a la salida.

Se calentó hasta  $250^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 1 hora. Se extrajo con agua y el material se purificó por cristalización en agua. Rendimiento: 75%. P.F.:  $168-169^\circ\text{C}$ .

#### Método 2:

0,1 mol de 0-amino-bifenilo se mezclaron con 0,1 mol de ácido bórico y 100 g de ácido acético glacial. Se calentó a ebullición suave durante 1-2 hs. y se extrajo con agua en caliente. Se neutralizó la solución acética y el material crudo obtenido se purificó por cristalización en agua. Rendimiento: 80%. P.F.:  $168-169^\circ\text{C}$ .

#### Purificación:

Se disolvió el hidroxiborazaro fenantreno en agua a ebullición, (solubilidad de aprox. 1 g/l).

Se ajustó el pH con solución de hidróxido de amonio hasta un valor de 8 y se agregó agitando 1 g de carbón activado. Se filtró y el líquido filtrado se concentró en caliente hasta que empezó a precipitar el borazareno. Se cristalizó dejando enfriar lentamente. Se filtró y se secó en estufa a  $100^\circ\text{C}$ .

Repetiendo el procedimiento se obtuvieron cristales blancos, de aspecto fibroso, de PF =  $169^\circ\text{C}$ , con un rendimiento de 95%.

Los exámenes por espectrometría infrarroja (ver Fig. 1) y de difracción de rayos X (4), indicaron la ausencia de impurezas. Complementariamente se constató la pureza mediante propiedades de fluorescencia [(espectro de emisión e intensidad de fluorescencia (2)).

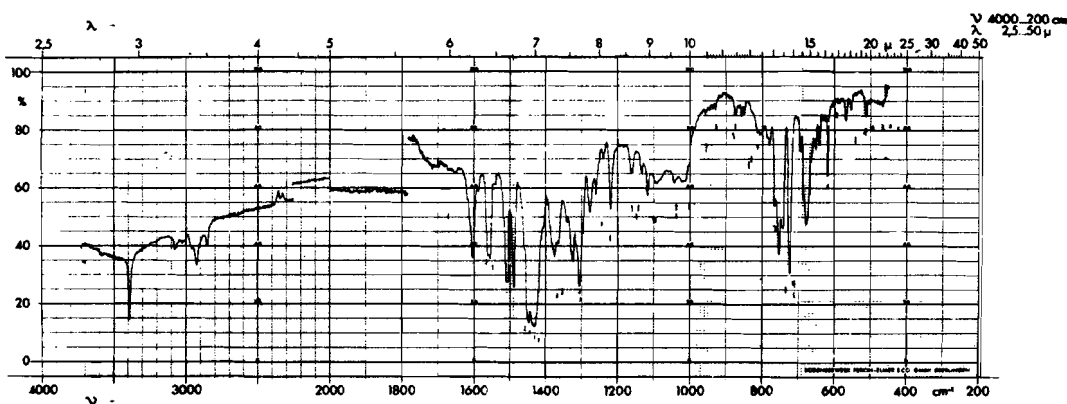
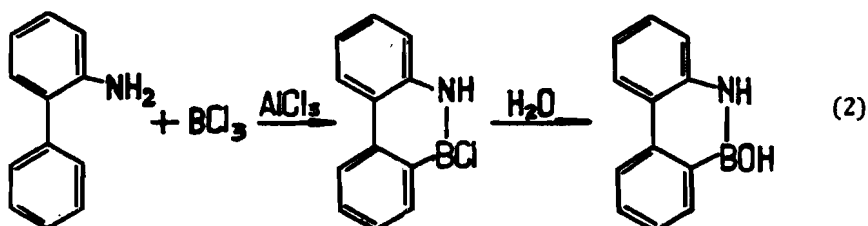


Figura 1  
Espectro IR de 9-10 hidroxiborazaro fenantreno purificado

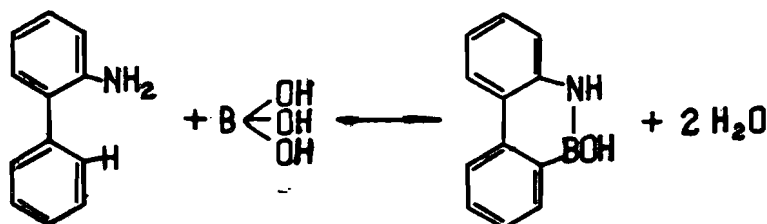
DISCUSION Y RESULTADOS

El método 1 consiste en la ejecución en un mismo recipiente de las 2 siguientes reacciones:



Se basa en la formación "in situ" de  $\text{BCl}_3$  por la reacción (1), así como en la eliminación simultánea de  $\text{HCl}$  del o-aminodifenil cloruro de boro (reacción (2)). Esto permite evitar el uso de  $\text{BCl}_3$  gaseoso y manipulaciones de trasvase, etc., así como el uso de solventes.

El método 2 consiste en la fijación directa del grupo B-OH sobre aminobifenilo en presencia de un agente deshidratante (ácido acético glacial).



El método es muy sencillo y los reactivos son de fácil obtención. Esta reacción está basada en la especial labilidad del hidrógeno en la posición 2 del 2-amino difenilo como lo indican otras reacciones de sustitución. La formación del tercer anillo con N y B, se explica por la estabilidad de esta estructura que posee marcado carácter aromático.

El método de purificación propuesto se basa en la precipitación selectiva a pH ligeramente alcalino de algunas impurezas, acompañada por la adsorción en carbón activado.

Varios solventes orgánicos (eter de petróleo, benceno, tetracloruro de carbono) que se usaron en ensayos previos, no proveen una diferencia de solubilidad suficiente respecto a las impurezas y la forma de cristali-

zación favorece además la oclusión de las mismas. Ambos inconvenientes se evitan usando agua como solvente, con la única desventaja de tener que manipular volúmenes algo mayores, debido a la baja solubilidad del borazareno en agua.

**CONCLUSIONES:**

Los métodos de preparación y de purificación descriptos presentan ventajas sobre los existentes en lo que respecta a simplicidad de realización y pureza del producto.

BIBLIOGRAFIA

1. DEWAR, M.J.S.; KJBBA, V.P.: J. Chem. Soc. 1959, 3075.
2. ROJO, E.A.; VIDELA, G.J.; MOLINARI, M.A.; LIRES, O.A.; CASAS, L.H.; Int. J. of Applied Rad. & Isotopes 15, (1964) 611.
3. VIDELA, G.J.; MOLINARI, M.A.; ROJO, E.A.; IEEE Trans. Nuclear Science NS14, (1967) 393.
4. TORRIANI, I.L.; DIODATI, P.; BENYACAR, M.A.R.; ABELEDO, M.J.; Acta Crystalogr. 23, (1), (1967) 176.
5. ISAURRALDE, H.; VIDELA, G.J.; comunicación privada.
6. SOLLOWAY, A.H.; Progress in Boron Chemistry, Vol. I, p. 203. The McMillan Co., N.Y., 1964.