

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



OPTIMIZACION DE LA SINTESIS DEL ACIDO
XILARICO, OBTENCION Y CARACTERIZACION
DE SU SAL DE MAGNESIO

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER
EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(ESPECIALIDAD EN QUIMICA ORGANICA)

P R E S E N T A

Q.F.B. MA. AZUCENA ORANDAY CARDENAS

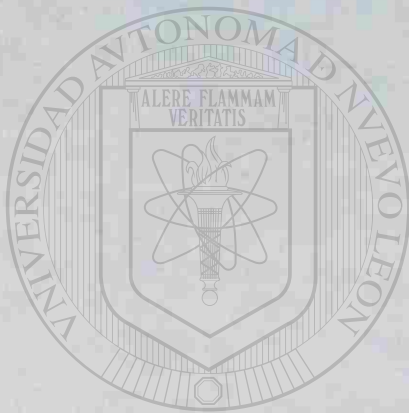
MONTERREY, N. L.

SEPTIEMBRE DE 1988

TM
QD 3.05
A2
07
C.1



1080074500



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

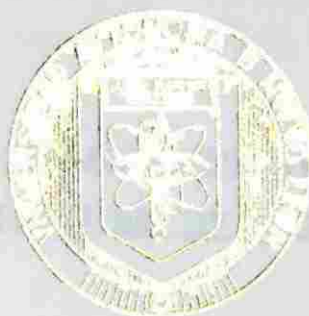
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES



OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DEL ÁCIDO
XILÁRICO, OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE SU SAL DE MAGNESIO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER

EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

(ESPECIALIDAD EN QUÍMICA ORGÁNICA)

P R E S E N T A

QUE MA. AZUCENA ORANDAY CARDENAS

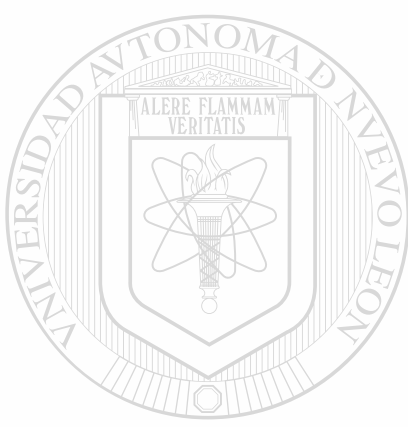
MONTERREY, N. L.

SEPTIEMBRE DE 1986

TM
QD305
.A2
07

Biblioteca Central Maestra
UANL
FONDO
TESIS
(74500)

B U Rabi Rangel Fitas
UANL
FONDO
TESIS MAESTRIA



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

OPTIMIZACION DE LA SINTESIS DEL ACIDO XILARICO, OBTENCION Y
CARACTERIZACION DE SU SAL DE MAGNESIO

Tesis que como requisito para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Especialidad en Química Orgánica) presenta:

MA. AZUCENA ORANDAY CARDENAS

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Jurado:

Dr. Gabriel Gójon Zorrilla

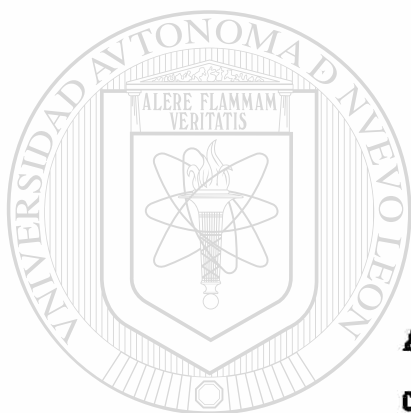
M. en C. Norma Nelly Treviño Flores

M. en C. Juan M. Cuevas Martínez

Septiembre de 1988

DEDICO ESTE TRABAJO:

**A la memoria de tantos . . .
en especial, Jesús, Azucena y Doña Luz.**



**A Félix,
con amor y gratitud.**

U A N L

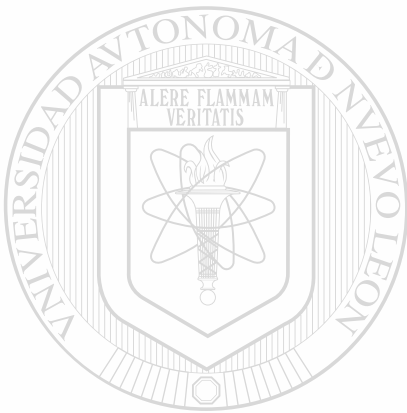
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**A Félix, Jesús y Ernesto,
con todo el corazón.**

**A Jesús, Rodolfo y sus familias,
con el cariño de siempre.**



**A Don Félix, Genoveva y toda la familia
Barrera Canales,**

con gran afecto.

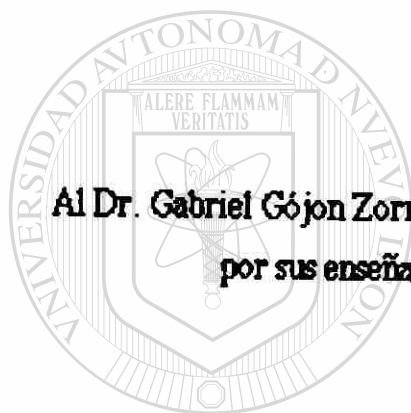
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**A Velia, Irene, Julia y Caty,
con sincera amistad.**

AGRADEZCO:



Al Dr. Gabriel Gójon Zorrilla

por sus enseñanzas y su amable paciencia

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

A mis sinodales:

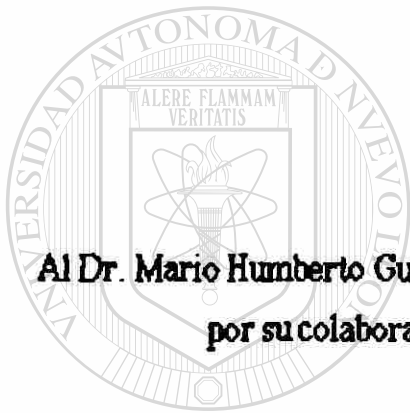
M. en C. Norma Nelly Treviño Flores

M. en C. Juan M. Cuevas Martínez

por la revisión del presente trabajo

Al M. en C. Luis J. Galán Wong

**Director de la Facultad de Ciencias Biológicas de la UANL,
por el impulso y facilidades prestadas durante el
desarrollo de ésta tesis.**



Al Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal

por su colaboración en la realización de los Análisis Térmicos

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Al Q.B.P. Ricardo Moreno

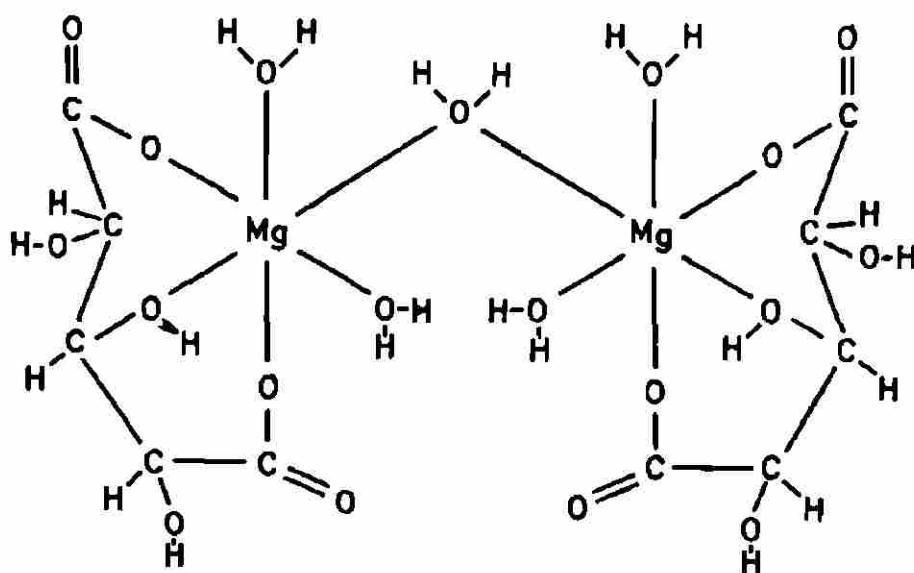
**por la ayuda y facilidades otorgadas en su laboratorio de
Química Analítica.**

RESUMEN

Se probaron diferentes condiciones de reacción para optimar la obtención del ácido xilárico por medio de la oxidación de xilosa con HNO_3 , encontrándose que eliminando el excedente de ácido nítrico con ácido fórmico, se obtiene el ácido xilárico más fácilmente y con mayor rendimiento (40%) que con otros métodos reportados.

Se sintetizó la sal de magnesio del ácido xilárico añadiendo carbonato de magnesio a una solución acuosa diluida de dicho ácido; después del desprendimiento de CO_2 se dejó reposar 24 horas, se filtró y se lavó con agua caliente y acetona.

Se caracterizó la sal por medio de: análisis elemental, determinación del porcentaje de magnesio y agua, espectroscopía infrarroja, análisis térmico diferencial y termogravimétrico. El resultado de dichos estudios indica que el magnesio está coordinado a los dos carboxilos y a un hidroxilo del ácido xilárico, además a dos moléculas y media de agua, proponiéndose la siguiente estructura.



INDICE

	Pág
1.- Introducción	
1.1. Importancia y usos	1
1.2. Propiedades	2
2.- Antecedentes	
2.1. Preparación de Acido Xilárico	6
2.2. Preparación de Carboxilatos	7
2.2.1. Fusión	8
2.2.2. Precipitación	9
2.2.2.1. Reacciones en un medio no acuoso	
2.2.2.2. Precipitación en medio acuoso	10
2.2.3. Deshidratación de las Sales	11
2.3. Caracterización de las Sales	
2.3.1. Enlace Iónico o no Coordinado	12
2.3.2. Enlace Unidentado	13
2.3.3. Complejos Bidentados	13
2.3.4. Puentes en Carboxilatos.	15
3.- Parte Experimental	
3.1. Obtención del Acido Xilárico	16
3.2. Optimación de la Reacción	17
3.3. Obtención de la Sal de Magnesio	18
3.4. Reacciones	18
3.4.1. Obtención del Acido Xilárico	18
3.4.2. Eliminación del HNO_3 Excedente	19
3.4.3. Formación de la Sal.	19
4.- Caracterización de los Compuestos	20
5.- Resultados	23
6.- Discusión	28
7.- Conclusiones	31
8.- Bibliografía	32

1.- **INTRODUCCION**

1.1. **Importancia y Usos**

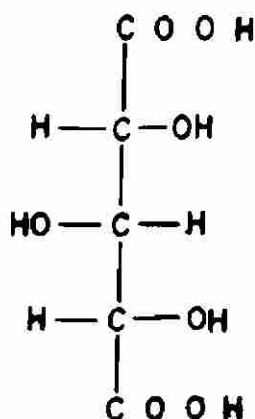
El ácido xilárico o ácido xilo-trihidroxi-glutárico y sus sales son compuestos cuya importancia a nivel industrial y farmacéutica ha sido reportada (principalmente por autores rusos) en varias publicaciones, sin embargo no se puede adquirir comercialmente, posiblemente por las dificultades para su preparación.

Se han dado a conocer usos del ácido xilárico y sus derivados en la rama de alimentos como preservativo en la producción de queso(1) y sus sales de sodio como agentes emulsificantes del mismo(2); se ha reportado como estabilizador del gel pectina-azúcar(3).

En la rama industrial se ha empleado: como un aditivo inhibidor del endurecimiento de cementos (4,5); condensado con hexametildiamina produce una resina usada como cubierta de los productos de piel sintética(6) y sus sales condensadas con la misma, forman un polímero con alta impermeabilidad al agua (7); combinado con hidróxido de sodio y ácido bórico se obtiene un producto que inhibe el crecimiento de hongos, por lo que es recomendado en la preservación de productos maderables(8); se ha utilizado como estabilizador de soluciones altamente concentradas de hidróxido de hierro(9); para eliminar herrumbre y limpiar otros metales(10); En farmacia algunos hidroxiacidos entre ellos el ácido xilo-trihidroxi-glutárico, han sido probados con buenos resultados en el tratamiento de desórdenes en la piel como acné, psoriasis, etc.(11).

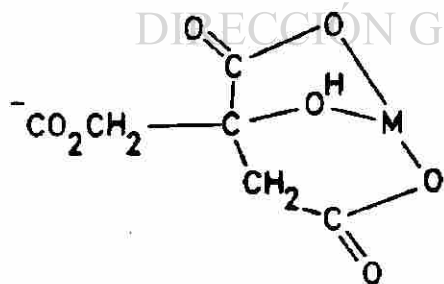
1.2.- Propiedades

El ácido xilárico cuya fórmula de proyección, según Fischer es:

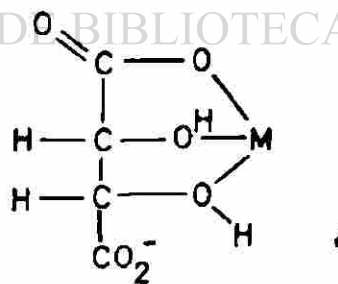


es un sólido blanco, punto de fusión 151°C (desc), muy soluble en agua, soluble en etanol caliente, ligeramente soluble en acetona caliente y cloroformo, reduce al reactivo de Tollens pero no al de Fehling, es ópticamente inactivo(12).

Su actividad como agente quelante la podemos comparar con la de hidróxiácidos como tartárico o cítrico(10, 13).



Acido cítrico



Acido tartárico

los cuales son ligandos con grupos básicos (contienen un átomo con un par de electrones sin compartir que interactúan con el metal, ej. OH) y ácidos (pierden un proton y se coordinan con un átomo metálico, ej. COOH), que comúnmente forman

quelatos neutros; si se satisfacen simultáneamente los números de oxidación y coordinación del ión metálico; cuando dicho ión es coordinado por esta ruta, las propiedades del complejo son muy diferentes a las de las sales simples del metal, por ejemplo los complejos son mucho más solubles en solventes orgánicos que en soluciones acuosas(10). El ácido xilárico, aunque tiene carácter de ligando multidentado ya que posee más de dos átomos donadores de electrones, estéricamente es imposible que los utilice todos, por lo que al igual que los mencionados ácidos cítrico y tartárico, puede usar los dos grupos carboxilos y un hidroxilo para coordinarse con los metales, en el caso del presente trabajo con el magnesio, que según la clasificación de Ahrlund, Chait y Davies (10), pertenece a la clase de metales que forman complejos más estables con los primeros elementos de los grupos V, VI y VII (N, O, F). Estos complejos los forma generalmente con un número de coordinación igual a cuatro como por ejemplo la α -clorofila (Fig. 1) (14).

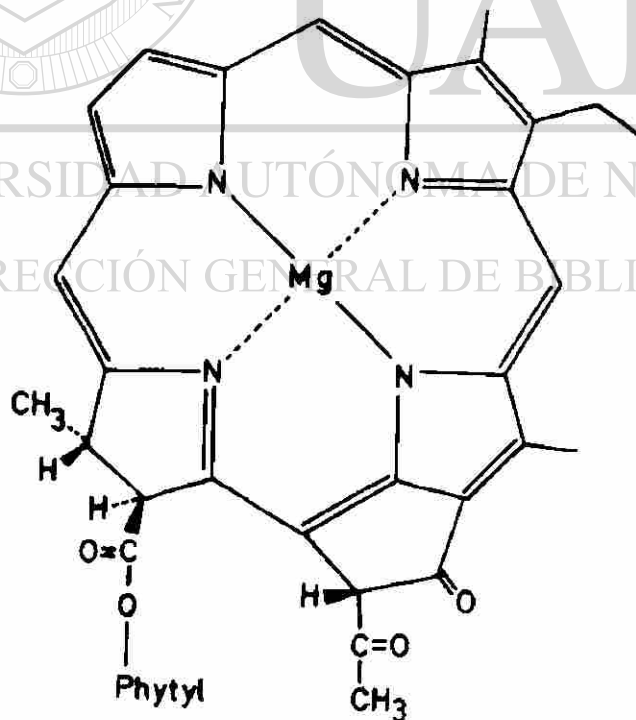


Fig. 1.- α -Clorofila

pero las moléculas de los solventes permiten la expansión del número de coordinación a cinco o seis (10,14,15) (Fig. 2).

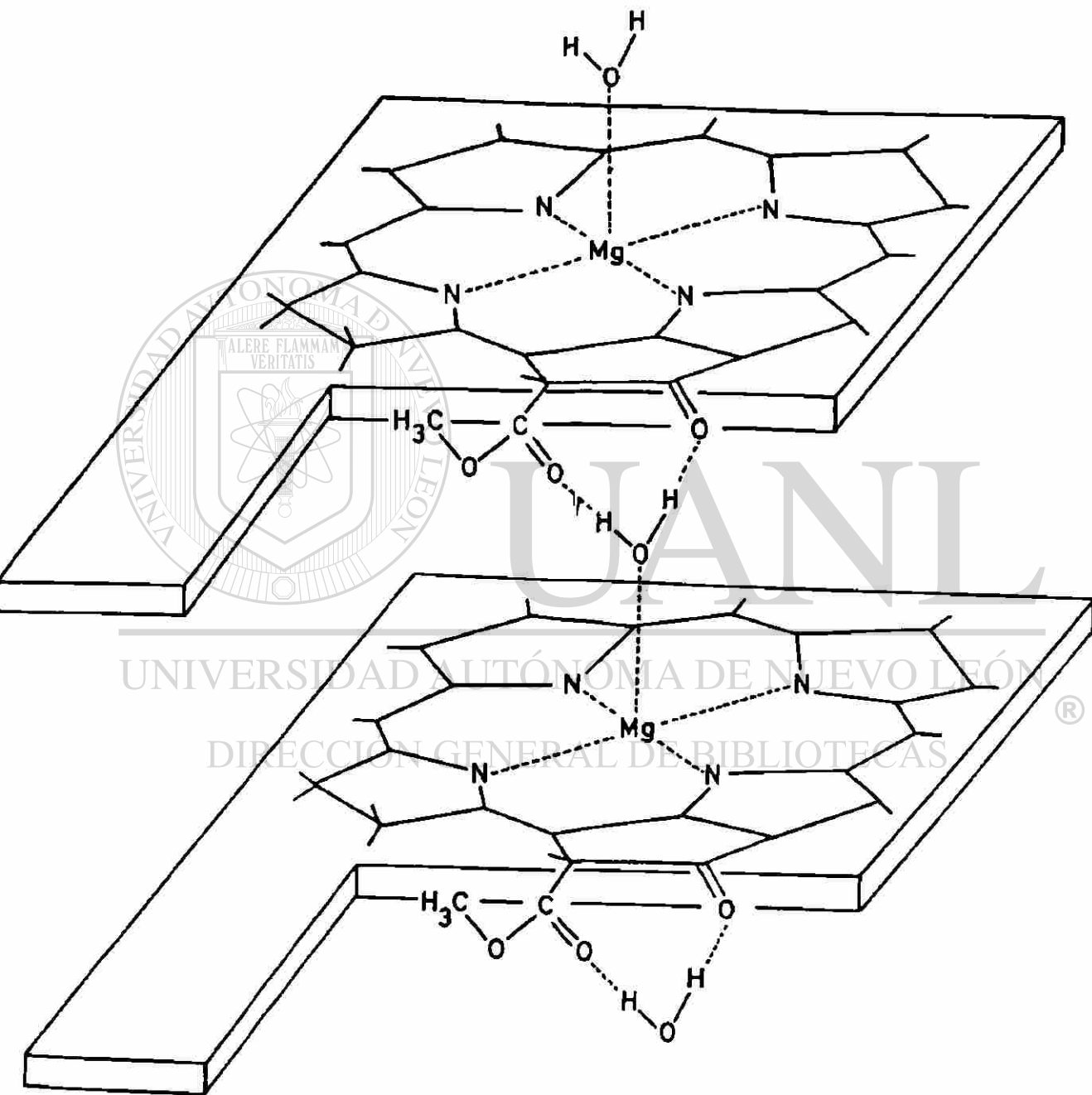
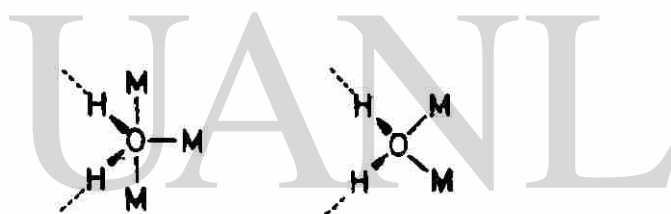
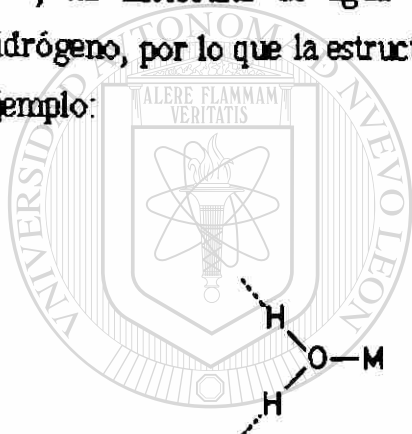


Fig. 2. Interacción α -clorofila-agua

Tomando en cuenta que su configuración electrónica es $ns^2 np^6$ y que el ión Mg^{++} tiene un radio pequeño, este elemento consecuentemente forma enlaces predominantemente electrostáticos(10). Si la interacción ión metálico-agua es primordialmente un efecto ión-dipolo, este efecto es mayor para iones de tamaño pequeño, por lo que el magnesio forma hidratos muy estables. En los hidratos el ión metálico está siempre enlazado al extremo negativo del dipolo agua (oxígeno) y el par de electrones sin compartir de éste, puede o estar directamente formando el enlace con el metal o actuando como aceptor de puentes hidrógeno(16, 17); ahora bien, las moléculas de agua de coordinación generalmente presentan puentes hidrógeno, por lo que la estructura de los hidratos puede ser muy variada(16) por ejemplo:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.- ANTECEDENTES

2.1.- Preparación de Acido Xilárico

A la obtención del ácido xilárico por la oxidación de xilosa con ácido nítrico, no la podemos considerar una reacción más en Química Orgánica; a través de los años se han intentado un sinnúmero de modificaciones a las condiciones de esta reacción, debido a la dificultad para obtener un alto rendimiento del ácido, ya que éste presenta una gran facilidad para descomponerse formando jarabes. Solamente en el Chemical Abstracts de 1907 a la fecha están reportadas más de veinte publicaciones sobre esta reacción de oxidación.

Kiliani (18) en 1922, para evitar la formación del jarabe, diseñó un aparato especial para excluir el aire. Kline(19) después de probar varias relaciones ácido nítrico-azúcar, concluye que la proporción 1:2 xilosa- HNO_3 y un período de oxidación de media hora son las condiciones más adecuadas. A partir de los años treinta varios autores rusos propusieron diversas modificaciones: Aizenberg (20) utilizó una proporción 3:1 de ácido-xilosa y eliminó el ácido nítrico excedente con agua y evaporación al vacío, él mismo poco después (21) recomendó utilizar acetona para eliminar los residuos de ácido nítrico y subproductos de la oxidación; Chalov (22 -29) tiene varias publicaciones sobre el tema: propuso una mezcla de diversas concentraciones de ácido nítrico, diferente tiempo y temperatura en el calentamiento y utilizó varios solventes para lavarlo y recrystalizarlo; para decolorarlo usó carbón activado; lo obtuvo a partir de la cáscara de semilla de algodón; propuso un método a nivel industrial utilizando hidróxido de calcio para separar el ácido formado como sal y después hidrolizarlo. Makarov (30) propuso la purificación del ácido xilárico por disolución en agua, lavado con etanol y

cristalización en THF. Por otra parte Primo Yúfera y colaboradores(31,32) utilizaron los subproductos del arroz y probaron diversas combinaciones de temperatura y densidad del ácido nítrico reportando como óptimos a 80°C con densidad 1.2, a 70°C con 1.3 y a 60°C con 1.38.

El método de Cantrell, Kiely, Abruscato y Riordan (33) tomado como punto de partida en este trabajo, utiliza Kline la proporción 1:2 xilosa-HNO₃; el tiempo de calentamiento de Chalov, 2 horas a 60°C y media hora a 90°C; la acetona para lavarlo de Aizenberg y ellos proponen usar alcohol isopropílico para eliminar el ácido nítrico excedente.

También se ha intentado la oxidación con diferentes reactivos como hidroperóxidos(34), ácido cloroso(35), ácido perclórico(36), etc.

2.2. Preparación de Carboxilatos

En general hablar de antecedentes de la obtención de carboxilatos metálicos, es remontarnos 100 años A.C. cuando los germanos preparaban jabón, calentando grasa de animales con ceniza. El término jabón metálico fué mencionado por primera vez en 1758 por Macker, para indicar la unión de un ácido graso con un metal y Bertholet los preparó agregando una sal metálica a una solución de jabón.

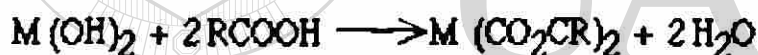
Posteriormente las técnicas comúnmente usadas para sintetizarlos son fusión y precipitación(37).

2.2.1. Fusión.

Puede llevarse a cabo haciendo reaccionar ácidos monocarboxílicos con metales altamente electropositivos como Na, K, Rb, etc.



Otro método de fusión, generalmente con mayor aplicación es la reacción de neutralización de óxidos, hidróxidos o carbonatos metálicos con ácidos carboxílicos, con la salvedad que para ácidos superiores, las altas temperaturas que son requeridas pueden descomponer los reactivos, lo que limita su uso.



Pratt (38) usando este método y este tipo de reactivos preparó varias sales de tierras raras.

Además de carbonatos, óxidos e hidróxidos se han utilizado sales tales como acetatos, cloruros o nitratos seleccionando el anión (A) con la consideración que el ácido liberado pueda ser volatilizado:



En el caso de acetatos de metales divalentes:



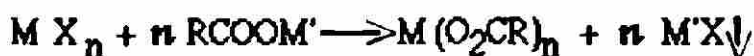
Este método tiene el inconveniente de que el producto final se contamina con la retención de algo del ácido acético formado en la reacción(39). Con cloruros y nitratos la desventaja es que el ácido formado (nitríco o clorhídrico) puede producir descomposiciones colaterales.

2.2.2.- Precipitación

Es el método que generalmente se emplea en el laboratorio; puede llevarse a cabo utilizando solventes orgánicos o en medio acuoso.

2.2.2.1.- Reacciones en un medio no acuoso

Esta técnica es útil para la preparación de carboxilatos metálicos que pueden hidrolizarse en medio acuoso y se basa en el uso de ácidos carboxílicos o carboxilatos de plata, metales alcalinos, torio, etc., y derivados metálicos como haluros, alcóxidos, óxidos, hidróxidos, hidruros, etc., los cuales se mezclan con solventes orgánicos y se ponen a reflujo hasta que se complete la reacción; usando haluros metálicos los carboxilatos son preparados por doble descomposición del haluro soluble y el carboxilato metálico, en un solvente orgánico en el cual el subproducto sea insoluble:



Esta reacción la empleó Koenig (40) para obtener carboxilatos, mezclando cloruros y sulfatos de metales pesados, con ácido esteárico y palmítico en solventes

como piridina, benceno, tolueno, etc.; Geo Field (41) preparó sales de berilio utilizando cloruro de berilio y ácido carboxílico con ausencia completa de agua para evitar la hidrólisis de la sal formada; este mismo problema se presentaba en la preparación de sales de aluminio y Hood y colaboradores (42) lo resolvieron trabajando bajo condiciones estrictamente anhidras, por reflujo del ácido apropiado y su anhídrido con tricloruro de aluminio anhidro.

Como se mencionó, en estas reacciones con solventes orgánicos también se pueden usar alcóxidos:



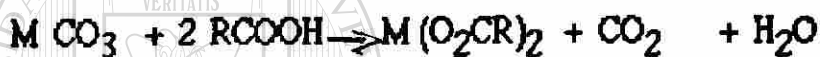
Bohra (37) preparó palmitato de aluminio utilizando butóxido de aluminio ya que con sistemas acuosos se tenían muchas dificultades (43). La ventaja principal de esta ruta es que los subproductos (alcoholes), son menos reactivos que los ácidos halogenhídricos o agua cuando se usan haluros, óxidos o hidróxidos; otra ventaja es que cuando se usa benceno como solvente, éste forma mezclas azeotrópicas con el alcohol producido, que son fáciles de eliminar.

2.2.2.2.- Precipitación en medio acuoso.

La síntesis de carboxilatos por este método ha sido ampliamente utilizada (43-49), incluso varias sales del ácido xilárico (50-55) han sido preparadas por esta vía. Generalmente el método se basa en la reacción de soluciones de varias sales metálicas (cloruros, nitratos, sulfatos, acetatos, etc.), con cantidades estequiométricas del ácido carboxílico o carboxilatos alcalinos:



Para obtener un rendimiento adecuado y productos con alta pureza, las soluciones usadas para la precipitación de carboxilatos deben ser diluidas; la adición del ácido carboxílico o carboxilato alcalino a la sal metálica, debe ser lenta con agitación constante y la mezcla de reacción debe ajustarse a una temperatura y pH apropiados. Utilizando óxidos, hidróxidos o carbonatos:



Pueden obtenerse los carboxilatos disolviendo los reactivos mencionados en soluciones acuosas del ácido carboxílico y evaporando la solución hasta que ocurra la cristalización.

2.2.3.- Deshidratación de las Sales

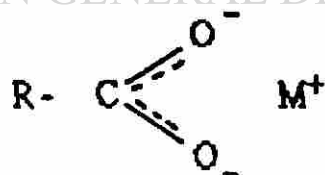
Los carboxilatos obtenidos por el método anterior son generalmente sales hidratadas; para deshidratarlas se han empleado diversas técnicas como: calentar a 100°C (40,42) a 100°C al vacío (44); sobre ácido fosfórico (46) o pentóxido de fósforo (45, 47, 56) ó refluir con solventes orgánicos (57), por ejemplo benceno (47).

2.3.- Caracterización de las Sales

Además de la síntesis de los carboxilatos metálicos es muy importante su caracterización: antes de 1940, cuando Zachariassen (58) por medio de análisis de rayos X reportó la naturaleza iónica del formato de sodio, solamente el análisis elemental (38, 40, 41, 57, 59 y 60); punto de fusión (40, 41) y conductividad (47, 56); eran determinados en las sales. Posteriormente fueron efectuados además estudios de sus propiedades magnéticas (45, 46, 47, 68), análisis térmicos (61, 62), de espectroscopía Raman (63, 65) e infrarrojo (62 - 68) y de difracción de rayos X (42).

Actualmente, aunque esta última técnica contribuye en gran medida a la elucidación de estructuras, la espectroscopía infrarroja, con la ventaja de ser más accesible, es más sensible a algunas diferencias estructurales que determinan la naturaleza del enlace metal-carboxilato, el cual puede ser de cuatro tipos: iónico o no coordinado, unidentado, quelato bidentado y con formación de puentes.

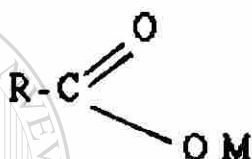
2.3.1.- Enlace iónico o no coordinado



Generalmente ha sido encontrado en carboxilatos de elementos altamente electropositivos como Na y K. El formato de sodio ha sido ampliamente estudiado, Zachariassen (58) como se mencionó, determinó que el ángulo de enlace $\text{C}-\text{O}$ es 124° , la distancia C-O 1.27 Å y en promedio el metal se encontraba equidistante de ambos oxígenos lo que corresponde a la estructura del enlace iónico representada anteriormente. Ito y Bernstein (63) estudiaron espectros ir y raman de formato,

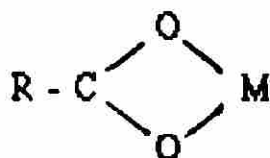
oxalato y acetato de sodio y también consideraron de acuerdo a las absorciones, que el formato estaba en forma de ión, asignándole al estiramiento simétrico del CO_2^- la banda a 1366 cm^{-1} ; aunque Spinner (65) reportó algunas discrepancias sobre este punto, posteriormente otros autores como Ross (78) y Nakamoto (17), asignaron como iónica o no coordinada la naturaleza del enlace carboxilato-metal del formato de sodio.

2.3.2.- Enlace Unidentado



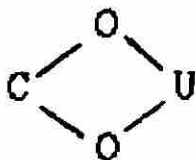
En esta estructura se tienen diferentes longitudes de enlace de los C-O; por ejemplo el acetato de litio dihidratado (37, 17), tiene 1.33 \AA en el enlace C-O y 1.22 \AA en el enlace de C=O. Por medio del espectro ir puede diferenciarse del COO^- iónico o no coordinado porque éste presenta una banda a 1750 cm^{-1} 1700 cm^{-1} (17) del estiramiento asimétrico C-O, mientras que un coordinado la presenta a $1650\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ región que es importante considerar para diagnosticar la coordinación unidentada (16).

2.3.3.- Complejos Bidentados

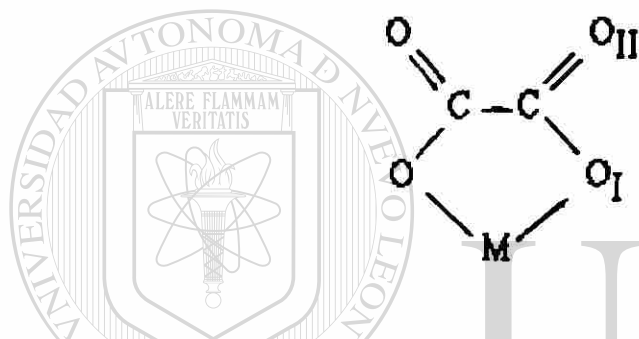


Aunque menos común que los anteriores, por análisis de difracción de rayos X se han encontrado complejos tipo quelatos bidentados, formando un anillo de cuatro miembros; Caldow (64) por medio del ir del acetato de uranilo dedujo la

siguiente estructura:



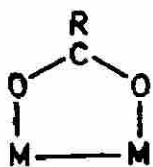
El análisis de rayos X de complejos de oxalato:



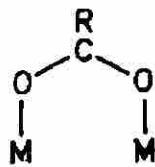
Indica que los cuatro enlaces C-O de un ión libre, son equivalentes, su longitud de enlaces es 1.27 Å y su constante de fuerza es de 7.20 mdyn/Å (UBF). Sin embargo cuando los dos enlaces C-O_I están coordinados al metal (complejo bidentado), la longitud de enlace en C-O_I se alarga a 1.38 Å y su constante de fuerza se reduce a 5.30 mdyn/Å (UBF); mientras que en la de los dos enlaces C-O_{II} que están libres de coordinación, se acorta su longitud de enlace a 1.17 y la constante de fuerza se incrementa a 9.4 mdyn/Å (UBF). (17).

2.3.4.- Puentes en carboxilatos:

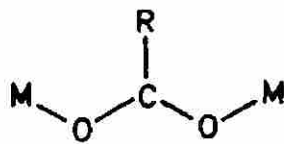
Hay cuatro tipos de estos:



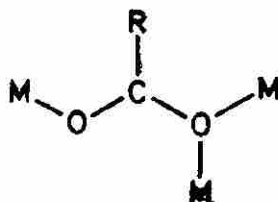
syn - syn



anti-anti



anti-syn



monoatomica

Cuando el carboxilato está como ligando bidentado en el que los dos átomos de oxígeno están enlazando cada uno al metal, es común que se formen puentes metal-metal siendo el Syn-Syn el que más frecuentemente se presenta; se ha encontrado en el acetato de cromo, de cobre, de berilio y de zinc (17).

La figura No. 3 muestra el acetato de cobre representando este tipo de coordinación (37):

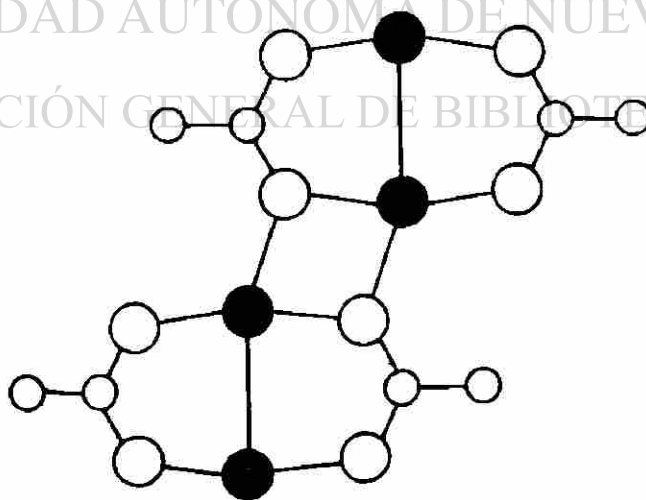


Fig. No. 3 Acetato de cobre

3.- **PARTE EXPERIMENTAL**

3.1.- **Obtención del Acido Xilarico (Según Cantrell, et al.)**

El ácido xilárico se obtuvo según el método de Cantrell y colaboradores (33). Una solución de D-Xilosa (101 g, 0.7 mol.) en agua (78 mL), fué colocada sobre un matraz de fondo redondo de un litro, equipado con un condensador a reflujo y un agitador magnético, se agregaron 203 mL de ácido nítrico al 70% (184 g, 2.1 mol) y la solución fué cuidadosamente calentada hasta que empezó a desprenderse vapores rojizos (aproximadamente a 60°C); la mezcla de reacción fué transferida inmediatamente a un baño de hielo hasta que la evolución del gas terminó. El matraz se dejó a temperatura ambiente por 15 minutos, enseguida se calentó a 60°C y así fué mantenido por dos horas, luego se elevó gradualmente la temperatura a 90°C en 30 minutos y a esta temperatura se dejó por 10 minutos. La solución fué enfriada a 60°C y se le agregaron 200 mL de 2-propanol (157 g, 2.6 mol) en porciones de 20 mL y con agitación constante para destruir el exceso de ácido nítrico; se le añadió agua (100 mL) y ácido clorhídrico (10 mL) y se calentó entre 60 y 70°C por treinta minutos. La solución amarillo-verdosa fué concentrada al vacío a 50°C hasta la formación de una masa semicristalina; se agregó 2-propanol (100 mL) (78.5 g, 1.3 mol) y se calentó a reflujo por 30 minutos, se concentró al vacío a 50°C hasta obtener un producto semicristalino que se guardó en el refrigerador por 48 horas; se lavó varias veces con acetona helada, se secó, se le determinó el punto de fusión y se pesó, obteniéndose 27.7 g (23.1 % de rendimiento) con un punto de fusión (no corregido) de 139-141°C. (punto de fusión teórico 150-151°C).

3.2.- Optimización de la Reacción.

Debido al bajo porcentaje de rendimiento obtenido, se procedió a hacer algunas modificaciones: variar las concentraciones de ácido nítrico, el tiempo y temperatura de calentamiento y los solventes usados para el lavado del producto, sin obtener resultados satisfactorios. Sin embargo al probar a eliminar el excedente de ácido nítrico con ácido fórmico se obtuvo más fácilmente el ácido xilárico, más puro y con mayor rendimiento; el método seguido fue:

En un matraz de fondo redondo de un litro equipado con un condensador a reflujo y un agitador magnético, se colocaron 78 mL de agua y 101 g (0.7 mol) de xilosa, se añadieron 203 mL de ácido nítrico al 70% (184 g, 2.1 mol) y se calentó cuidadosamente hasta el desprendimiento de vapores rojizos (aproximadamente a 60°C), inmediatamente se colocó el matraz en un baño de hielo hasta que la evolución del gas terminó, la solución se dejó a temperatura ambiente 24 horas, se calentó a 60°C por dos horas, se elevó gradualmente la temperatura a 90°C (en un lapso de 30 minutos), dejándose así por 10 minutos; se enfrió a 60°C, se agregó cuidadosamente 150 mL de ácido fórmico (98%), (180 g, 3.9 mol) observándose que la temperatura se elevó hasta 90°C y hubo desprendimiento abundante de vapores nítricos y efervescencia por el dióxido de carbono formado. Una vez que terminó la reacción, se enfrió a 60°C y se llevó a reflujo por 30 minutos. La solución se concentró al vacío a 50°C hasta la formación de una masa semicristalina, se dejó en el refrigerador por 48 horas, el producto fue lavado con acetona helada, se secó, se pesó, obteniéndose 48 g (39.3% de rendimiento), con un punto de fusión (no corregido) de 139-142°C.

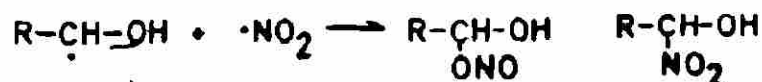
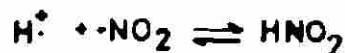
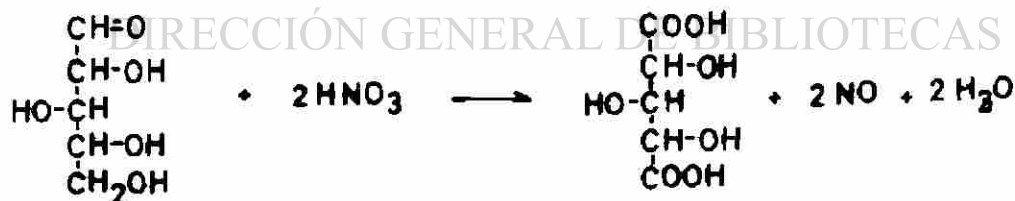
3.3.- Obtención de la Sal de Magnesio

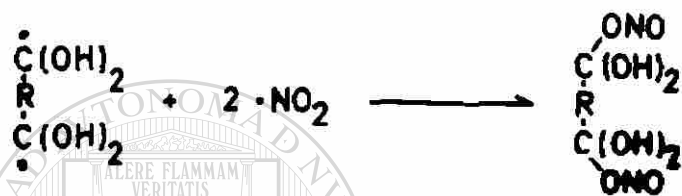
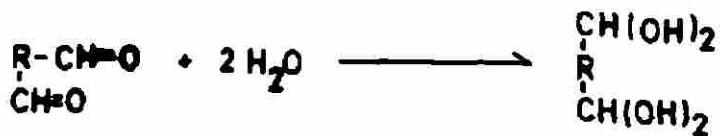
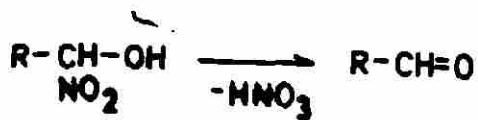
En un matraz equipado con agitador magnético, se agregaron 12.9 g del compuesto $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ a una solución acuosa diluida de ácido xilárico (22 g); cuando la efervecencia concluyó se dejó reposar 24 horas, se filtró, se lavó con agua caliente y acetona. Se obtuvieron 18.1 g (81% de rendimiento).

3.4. - Reacciones

Tomando en consideración que el ácido nítrico comercial contiene pequeñas cantidades de NO_2 y ácido nitroso, los cuales sirven de iniciadores en la oxidación (69) se propone la siguiente reacción y mecanismo.

3.4.1. Obtención del ácido xilárico.

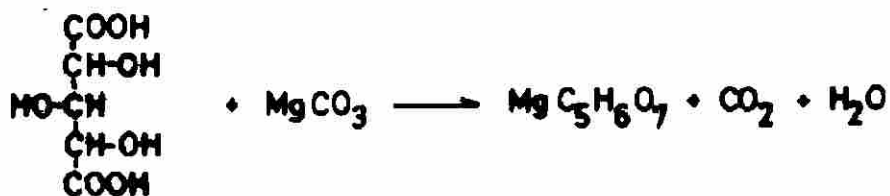




3.4.2. Eliminación del HNO₃ excedente.



3.4.3. Formación de la sal



4.- CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

4.1.- Métodos Físicos

4.1.1.- Punto de Fusión

Se utilizó un aparato Melt-temp para determinarlo en capilar.

4.1.2.- Porcentaje de humedad

4.1.2.1.- Fue calculado con un Analizador de Humedad, marca DuPont Modelo 903.

4.1.2.2.- También se calculó utilizando una balanza analítica marca Sartorius y estufa: Se secó la muestra a 110°C, se pesó, se colocó en un crisol tarado, el cual fue llevado a la estufa a 170°C por 5 horas, la diferencia de peso fue determinada por triplicado.

4.2.- Métodos Espectroscópicos

4.2.1.- Espectro Infrarrojo

Se utilizó un espectrómetro Beckman Acculab modelo 6. Las muestras se mezclaron con bromuro de potasio para hacer las pastillas a presión.

4.3.- Métodos Térmicos

4.3.1. Análisis termogravimétrico:

Fue practicado en un aparato DuPont modelo 990.

4.3.2. Análisis Térmico diferencial:

Se llevó a cabo en un Calorímetro Diferencial de Barrido marca DuPont, modelo 990, unidad gráfica modelo 910.

4.4.- Métodos Químicos

4.4.1.- Análisis elemental

4.4.2.- Determinación volumétrica de magnesio:

Se utilizó una balanza Sartorius y mufla, llevándose a cabo en primer lugar con un testigo que contenía 7.0% de magnesio (butirato de 4-ciclohexan-magnesio).

La muestra se secó a 100°C por 12 horas, se pasó a un crisol tarado, se pesó y llevó a la mufla (450°C aproximadamente) por 12 horas, se pesó nuevamente, se diluyó en una mínima cantidad de ácido clorhídrico 6 M (unas 6 gotas), se calentó un poco hasta su total disolución, se pasó a un matraz y se aforó a 50 mL; de ahí se tomaron 20 mL, se le agregaron 2 mL de solución amortiguadora amoniacal $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, con valor de pH cercano a 10.0 y el indicador eriocromo T., se tituló con EDTA 0.1 N hasta el viraje de rojo vino a azul. (71,72,79) La determinación se hizo por cuadruplicado tomándose un promedio de los resultados, tanto de la muestra como del testigo.

Calculos

$$\frac{100 \times \text{mL gastados (EDTA)} \times N \times \text{Meq. Mg}}{\text{mL muestra}} = \text{peso en g de Mg}$$

Muestra:

$$\frac{100 \times 0.9 \times 0.1 \times 0.024}{20} = 0.010 \text{ g de Mg}$$

$$\frac{\text{P/g Mg} \times 100}{\text{g muestra}} = \% \text{ Mg}$$

$$\frac{0.010 \times 100}{0.0935} = 10.6 \% \text{ de Mg}$$

Testigo:

$$\frac{100 \times 0.6 \times 0.1 \times 0.024}{20} = 0.0072$$

$$0.0072 = 6.9 \% \text{ de Mg}$$

$$0.1033$$

5.- **RESULTADOS**

Con el método de Cantrell y colaboradores se obtuvo un porcentaje de rendimiento igual a 23.1 en promedios. Cantrell et al. reportan haber obtenido 44% de rendimiento liofilizando la muestra antes de lavarla con acetona, con la técnica propuesta, suprimiendo algunos pasos, entre ellos el liofilizado se logró obtener cerca del 40% de rendimiento con un punto de fusión (139-142°C sin corregir) (punto de fusión teórico 154-155°C).

En la obtención de la sal de magnesio se obtuvo un rendimiento de 81% con un ANALISIS ELEMENTAL igual a: 24.1% de carbón, 4.7% de hidrógeno y 10.07% de magnesio.

El PORCIENTO EN PESO del magnesio determinado volumétricamente fue de 10.6.

La sal refluida con benceno por 6 horas dió el mismo porcentaje de magnesio.

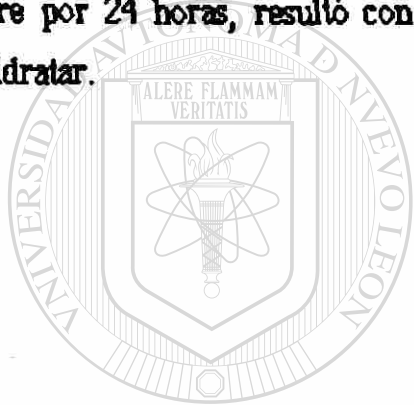
En el ESPECTRO INFRARROJO, se tienen bandas fuertes a 3200 cm^{-1} (estiramiento C-H y O-H) y a 1620 cm^{-1} (estiramiento asimétrico C-O); mediana a 1450 cm^{-1} (estiramiento simétrico C-O) y débiles a 1380 cm^{-1} (flexión en el plano de O-H coordinado a metal), 1100 cm^{-1} (flexión M-OH). Figura # 4.

El ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL presenta una endoterma a 168°C, una pequeña exoterma a 191°C y a 360°C una gran endoterma final. Figura # 5.

El ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO de la sal llevada a sequedad a 170°C por 12 horas, dió los siguientes resultados: a 75°C pierde 4% de su peso que

equivale a 8.08 g; entre 340 y 400°C se observa una descomposición en tres pasos, el primero con una pérdida de 44% (88.8 g), el segundo a 380°C pierde 14% (28.8 g) y el último a 390°C 22% (44 g); quedando a los 400°C un 20% de la muestra como un sólido estable: óxido de magnesio. Figura # 6.

El PORCIENTO DE HUMEDAD determinado por método directo y con el Analizador de Humedad dió un promedio de 18.5. La sal secada a 110°C y expuesta al aire por 24 horas, resultó con el mismo porcentaje de humedad que antes de deshidratar.



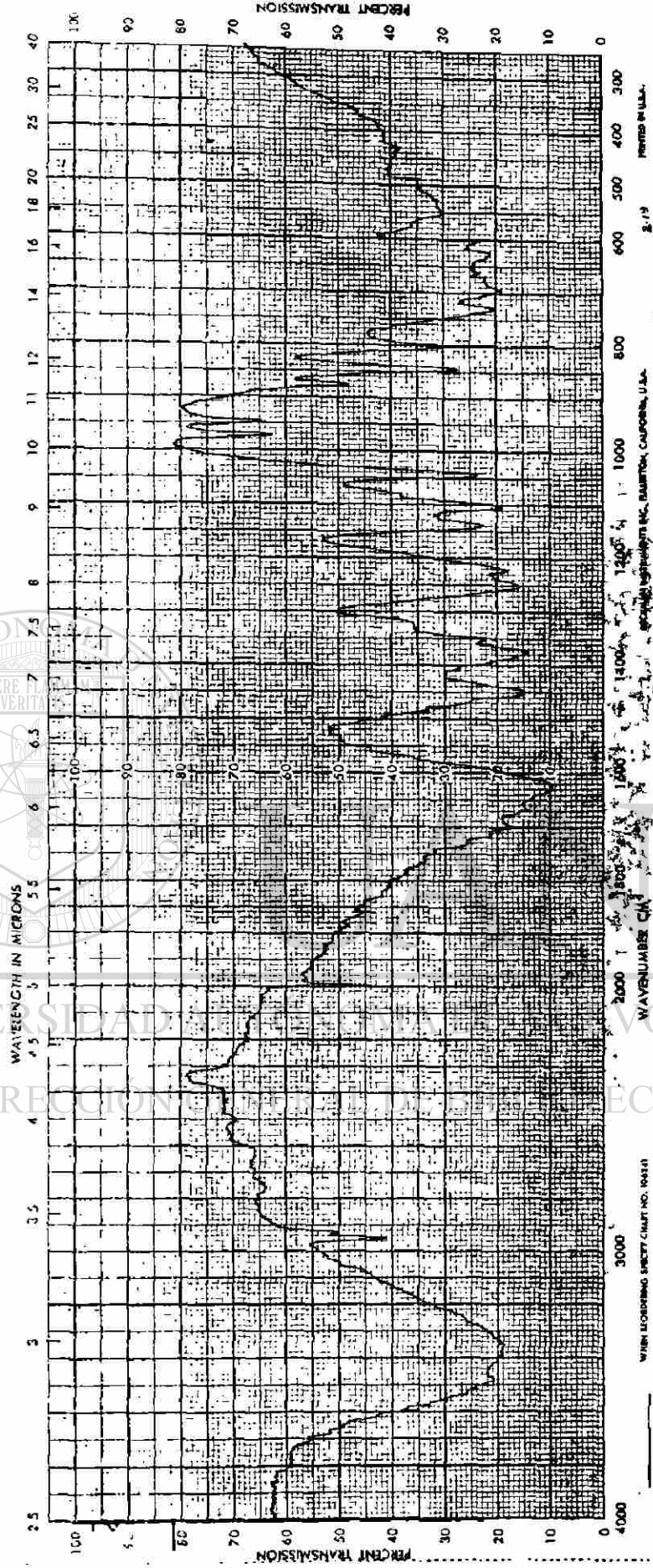
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

FIG 4



PRINTED IN U.S.A.

PERKINELMER INSTRUMENTS INC. SAULBURY, CALIFORNIA, U.S.A.

WATER LOOSENING SPECTRUM, CHART NO. 10411

PART NO. 990325

RUN NO. _____ DATE _____
 OPERATOR _____
 SAMPLE _____
 ATM _____ 6 _____
 FLOW RATE _____

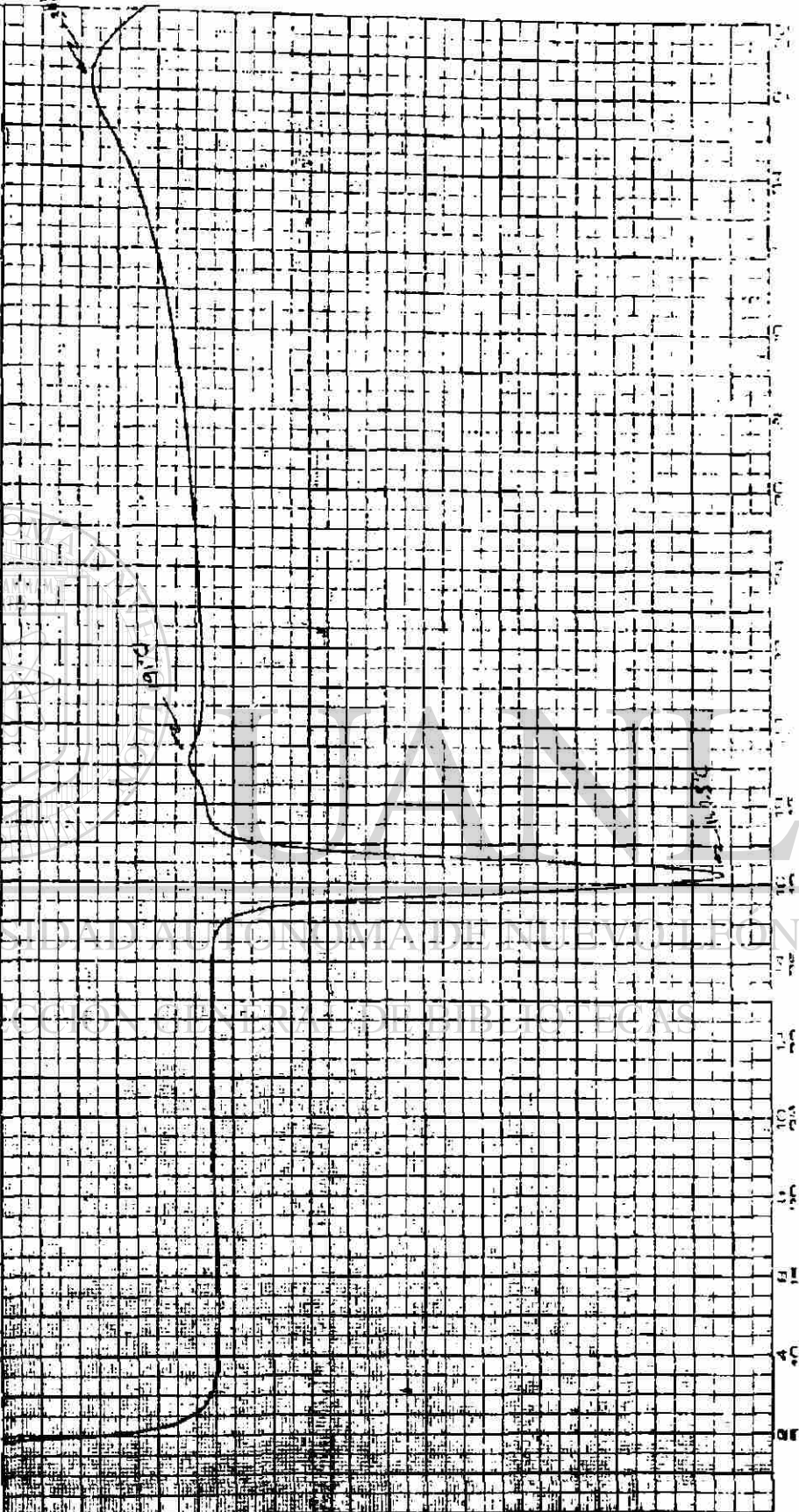
T-AXIS
 PROG RATE: °C/min _____
 RANGE, mV/cm _____
 HEAT / COOL / ISO _____
 SHIFT, cm _____
 TIME, min/cm _____

DSC
 DTA
 RANGE, mV/cm _____
 WEIGHT, mg _____
 REFERENCE _____

TMA
 1 μ m/mV
 DTM 0.1 μ m/(min μ m)
 MODE _____
 RANGE, mV/cm _____
 SAMPLE SIZE _____
 LOAD, g _____

DMA
 0.05 Hz/mV
 0.05 dB/mV
 FREQ, mV/cm _____
 DAMPING, mV/cm _____
 OSC A/P, mm _____
 A/Z GAIN, % _____
 SAMPLE SIZE _____

Sol de Mg



DU PONT INSTRUMENTS

MEASURED VARIABLE

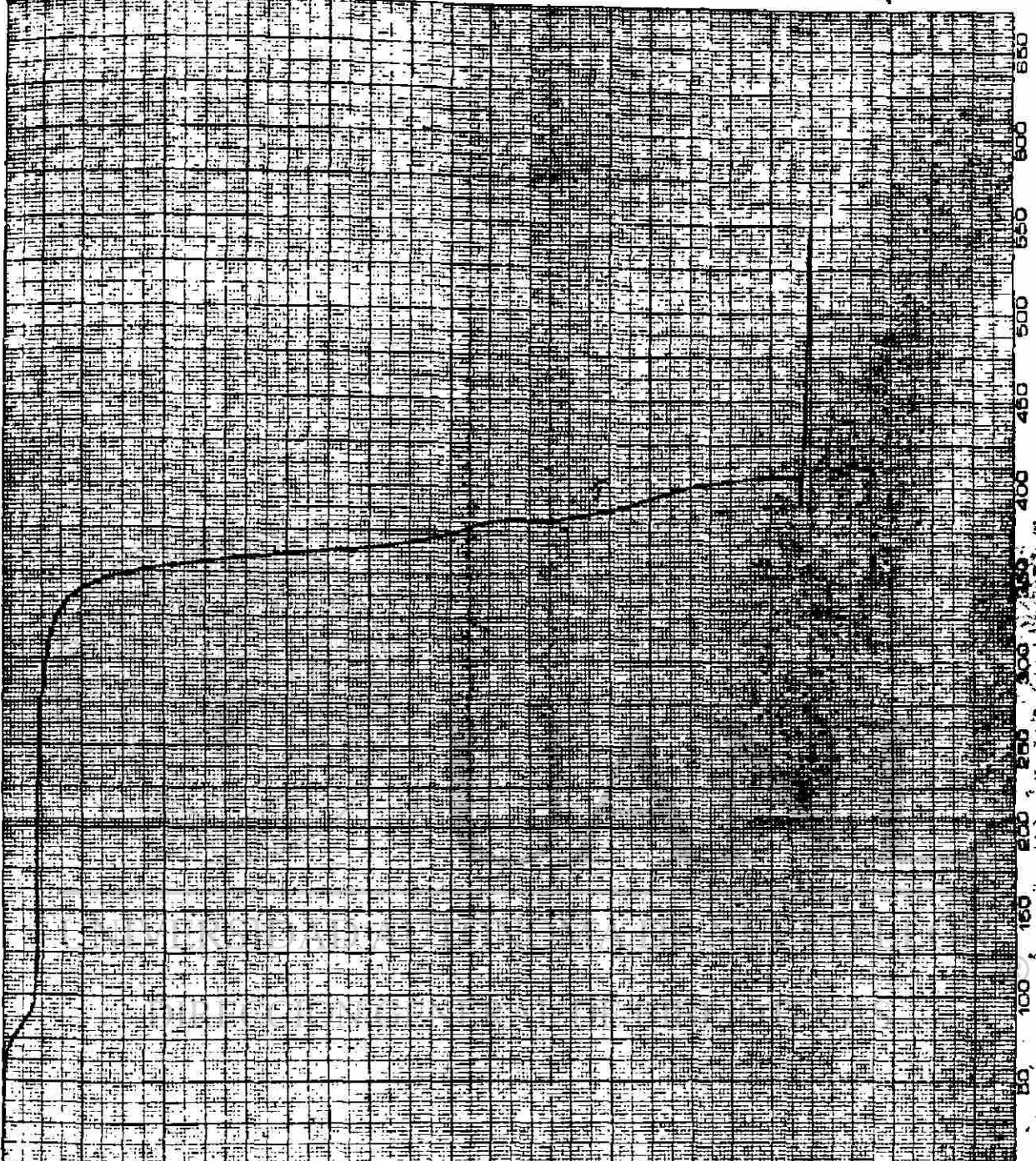
RUN NO. _____ DATE 2/2/58
 OPERATOR MANDEL
 SAMPLE Metal Organic ch 14
 ATM bars
 FLOW RATE _____

T-AXIS
 PROG. RATE. °C/min _____
 RANGE. °C/cm 25
 HEAT X COOL. ISO
 SHIFT. cm +10
 TIME. min/cm _____

OSC 200 μ V/mV
 DTA 50 mK/mV
 RANGE. mV/cm _____
 WEIGHT. mg _____
 REFERENCE _____

TGA 50 μ g/mV DTG 50 μ g/(min mV)
 SUPPRESSION, mg 0
 RANGE. mV/cm 20
 WEIGHT, mg 31.5
 TIME CONST., sec _____
 dY _____

TMA 1 μ m/mV DTM 0.1 μ m/(min mV)
 MODE _____
 RANGE. mV/cm _____
 SAMPLE SIZE _____
 LOAD, g _____
 dY _____



TEMPERATURE (°C) (DUAL/ALUMEL)

6.- DISCUSION

El porciento de rendimiento obtenido (39.3) por el método propuesto, no es tan alto como se desearía, pero si superior al que se obtiene en la práctica (22 a 24%) con el método de Cantrell y colaboradores (33), además de que permite sintetizar con mayor facilidad el ácido xilárico.

En cuanto a la sal, el resultado del análisis elemental: valores experimentales C 24.1%, H 4.70%, Mg 100%; valores teóricos: C 24.2%, H 4.45%, Mg 9.7%, el porciento de magnesio y el porciento de humedad obtenidos, nos indican que tenemos una sal hidratada con dos y media moléculas de agua:



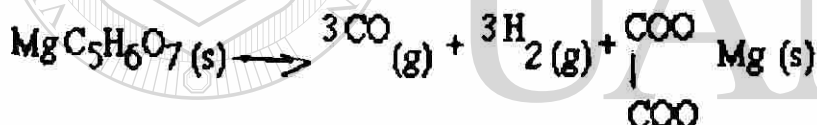
lo cual confirmamos con la endoterma a 168°C en el análisis térmico diferencial y la pérdida de masa de 4.1% equivalente a media molécula de agua, en el análisis termogravimétrico, de la muestra previamente puesta a sequedad.

El hecho que obtengamos el mismo porciento de magnesio después de refluir varias horas con benceno, nos indica que por este medio no se deshidrata fácilmente la sal; sin embargo al llevarla a la estufa a más de 130°C pierde el agua de hidratación, la cual puede recuperar con solo ponerla veinticuatro horas en contacto con el medio ambiente, según se pudo comprobar con la determinación del porciento de humedad después de este tiempo. El análisis térmico diferencial nos muestra una endoterma pequeña a 71°C y una grande a 169°C producidas por la pérdida de agua de hidratación, resultado semejante al del xilarato de sodio que la pierde a 158°C (54); la exoterma pequeña a 191°C puede deberse al reacomodo de

las moléculas, pues ocurre precisamente después de la pérdida de agua. La endoterma final a 360°C es la descomposición de la sal; estos datos concuerdan con el análisis termogravimétrico practicado a la muestra previamente secada a 170°C por 24 horas, en el cual se observa una pérdida de 4% de peso, equivalente a media molécula de agua que posiblemente adquirió por una ulterior hidratación parcial quizá debida a su manipulación en atmósfera húmeda:



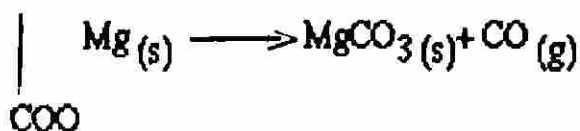
Entre 340 y 400°C sufre una descomposición, diferente de la del xilarato de calcio que ocurre a 450°C (61). La de la sal de magnesio la presenta en tres pasos; en el primero pierde 44% de su masa que corresponde a 88.8 g



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

El segundo con pérdida de 14%, equivalente a 28.2 g.

COO DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Y en la última etapa pierde 22% de peso que corresponde a 44 g.



En esta descomposición se tiene una pérdida de masa de 76% que sumada al 4% inicial representa un 80% total de pérdida, quedando un 20% de óxido de magnesio que equivale a 11.88% de magnesio; el porcentaje de Mg esperado para la sal anhidra de xilarato de magnesio es 11.88 lo que concuerda con lo obtenido en el análisis termogravimétrico.

La absorción en el infrarrojo nos confirma la presencia de agua de hidratación y nos da la información de que el enlace carboxilato-metal es coordinado. La banda ancha a 3400 cm^{-1} abarca las absorciones de estiramiento simétrico y asimétrico de O-H, tanto del agua (68, 74, 17), como oxidrilos de la sal (68, 74, 52); a 2980 cm^{-1} aparece la absorción de estiramiento C-H (74, 75); el pico más importante, que nos da la información de la coordinación de los dos carboxilos con el metal, es el del estiramiento asimétrico C-O, el cual aparece a 1620 cm^{-1} como una banda ancha debido a la quelación con el metal (13, 16, 62, 76) y también porque en esa región ($1640\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$) ocurre la vibración de flexión H-O-H del agua de cristalización (17, 66, 74).

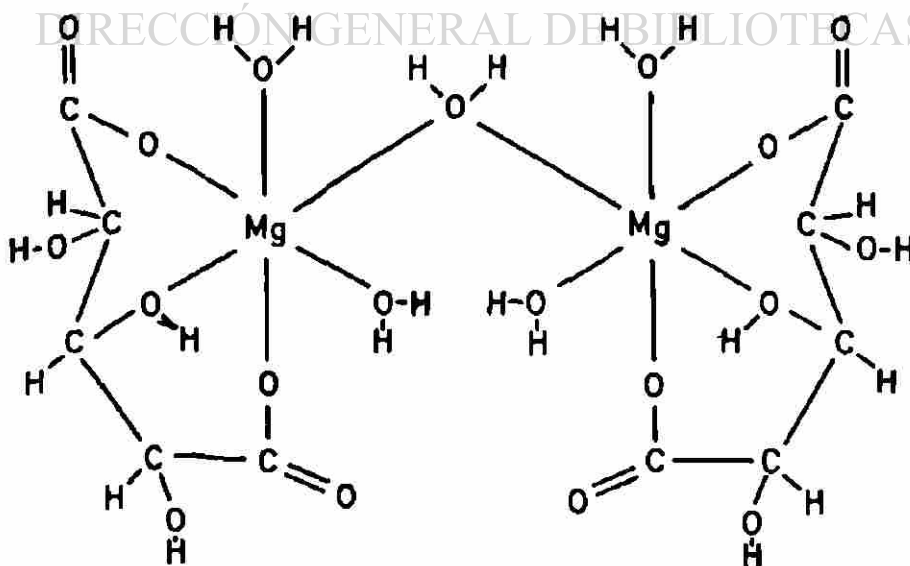
La banda a 1450 cm^{-1} es originada por el estiramiento simétrico C-O característica de los carboxilatos (74, 75, 78). A 1380 cm^{-1} ocurre un estiramiento C-C y flexión en el plano del enlace O-H que está coordinado con un metal (16) la absorción a 1100 cm^{-1} puede atribuirse a flexión M-OH (16).

7.- CONCLUSIONES

La modificación propuesta para obtener ácido xilárico, produjo mejores resultados que los previamente reportados, en cuanto a la facilidad de la síntesis y porcentaje de rendimiento.

Con los resultados obtenidos en la caracterización de la sal y teniendo en consideración:

- Que el magnesio tiene un número de coordinación igual a seis.
- Que los hidratos que forma son muy estables, debido a que el efecto ión-dipolo es grande porque el ión magnesio es pequeño.
- Que la coordinación es estéricamente posible. Se propone la siguiente estructura.



8.- **BIBLIOGRAFIA**

- 1.- P.F. Krasheninin, K.S. Lebedeva, y M.R. Gibshman
"Production of preserved, sterilized cheeses"
Chem. Abstr., 55, 834 b (1961).
- 2.- E.M. Shubin
"Improvement in taste and consistency of process cheese by the use of mixed emulsifying agent salts"
Chem. Abstr. 54, 7919f (1960).
- 3.- T. K. Gaponenkov y Z. I. Protsenko
"Influence of organic acids on the stability of pectin-sugar gels"
Chem. Abstr., 55, 7687h (1961).
- 4.- Katenayev, E.P., Munayev, V.M., Ostapenko, A., Visotenko, A.N.
"Production of the reagent L-6"
Chem. Abstr., 77, 7708f (1972).
- 5.- Rakhinayev Sh. M. Bash, S.M.
"Retardation of the hardening time of oil well cements".
Chem. Abstr. 72, 35401v (1970).
- 6.- B. Ya., Makarov, Zemlyanskii, Yu, S. Bokov
"The condensation of xylohydroxyglutaric acid and hexametildiamine"
Chem. Abstr. 58, 8094d (1963).

- 7.- Y.U.S. Bokov, B. Ya Makarov.
"The preparation of copolyamides from trihydroxy glutaric acid"
Chem. Abstr. 60, 8144c (1964).
- 8.- Puntis, A.
"Borotrihydroxyglutarate"
Chem. Abstr. 82, 98323a (1975).
- 9.- Odilavadze, L.N., Shishniashvili, M.E. Gegelashvili, E.S.
"Highly concentrated sols- of ferrous hydroxide stabilized by polihydroxiacids"
Chem. Abstr. 71, 129131p (1969).
- 10.- Colin, F. Bell
"Principles and applications of metal Chelation"
Claredon Press, Oxford (1977).
- 11.- Yu, Ruy J., Van Scott, Eugene J.
"α-hydroxyacids, α-keto acids and their use in treating skin conditions"
Chem. Abstr., 98, 95669k (1983).
- 12.- Heilbron, H. & Bunbury, H.,
"Dictionary of organic compounds Vol. 4"
Oxford University Press, New York (1953).

- 13.- Stanley Kirschner y Robert Kiesling
"The structure of copper II tartarate trihydrate".
J. Am. Chem. Soc. 82, 4174 (1960).
- 14.- H. J. Emeleus
"Main group elements. Hydrogen and Group IV" "Inorganic Chemistry Series One" Vol. 8.
Univ. Park Press, Baltimore, Butterworths London (1972).
- 15.- D. H. Hey
"Aliphatic Compounds" "Organic Chemistry series one" Vol. 2
Univ. Park Press Baltimore, Butterworths London (1974).
- 16.- F. Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson
"Advanced Inorganic Chemistry"
4a. Ed. John Wiley & Sons, New York (1980).
- 17.- K. Nakamoto
"IR Spectra of inorganic and coordination compounds"
John Wiley & Sons, New York (1970).
- 18.- H. Kiliani
"New (Observations) in the Chemistry of the Sugars II"
Chem. Abstr. 16, 2120 (1922)
- 19.- G.M. Kline y S. F. Acree
"Consumption of nitric acid in the oxidation of xylose"

Chem. Abstr. 24, 5527 (1930).

20.- V.N. Aizenberg

"Xilotrihydroxyglutaric acid prepn"

Chem. Abtr. 33, 5363 (1939).

21.- V.N. Aizenberg

"Trihydroxyglutaric acid"

Chem. Abstr. 34, 5093⁷ (1940).

22.- N.V. Chalov

"Trihydroxyglutaric acid"

Chem. Abstr., 41, 5547i (1947)

23.- N.V. Chalov y S. T. Filippova

"Detn. of trihydroxyglutaric oxalic and nitric acid in their mixts"

Chem. Abstr., 43, 5343c (1949).

24.- N.V. Chalov y E.F. Goryachikh

"Prepn of trihydroxyglutaric acid from xilose"

Chem. Abstr., 43, 6982h (1949).

25.- N.V. Chalov, O.G. Temir, Z.P. Gavrilova

"Evaluation of various methods of preparation of trihydroxyglutaric acid from xylose"

Chem. Abstr., 46, 2500d (1952).

- 26.- N.V. Chalov y E.P. Goryachikh
"Production of trihydroxyglutaric acid from cotton seed hulls"
Chem. Abstr., 50, 12468d (1956).
- 27.- N.V. Chalov y E.P. Goryachikh
"Trihydroxyglutaric acid"
Chem. Abstr., 51, 12966f (1957).
- 28.- N.V. Chalov, N.S. Maksimenko, E.F. Goryachikh y M.M. Grigorova
"Technology of the preparation of trihydroxyglutaric acid"
Chem. Abstr., 54, 7553b (1960).
- 29.- N.V. Chalov y E.F. Goryachikh
"Decolorizing trihydroxyglutaric acid solution"
Chem. Abstr., 60, 13443c (1964).
- 30.- B.Y. Makarov y Y. Zemlyanskii
"Derivatives of xilotrihydroxyglutaric acid"
Chem. Abstr., 59, 2638g (1963)
- 31.- E. Primo Yúfera, A. Casas y A. Carrasco Andreu
"Industrial utilization of the by-products of rice. Trihydroxyglutaric acid, preparation and preliminary determination of its sequestering properties"
Chem. Abstr., 57, 16384a (1962).
- 32.- E. Primo Yúfera, A. Carrasco Andreu, y A. Casas
"Trihydroxyglutaric acid: sesquestering ability"

Chem. Abstr., 57, 7407c (1962).

33.- Cantrell, CH. E., Kiely, D.E., Abruscato, G.J. y Giordan J. M.
"δ-dicarbonyl sugars. 5. A Novel synthesis of a branched-chain cyclitol"
J. Org. Chem. Vol. 42, No. 22 (1977).

34.- Karl Myrbäck
"The oxidation of aldoses by hypiodite"
Chem. Abstr., 34, 992⁹ (1940).

35.- Horace S. Isbell
"Polyhydroxydibasic acids such as trihydroxyglutaric acid"
Chem. Abstr. 38, 3296 (1944).

36.- Mizuno, I., Hujiwara, H., Kishi, H.
"Xylaric acid formation of, in xylan degradation by perchloric acid"
Chem. Abstr., 70, 5336u, 5337v (1969).

37.- R.C. Mehrotra y R. Bohra
"Metal carboxylates"
Academic Press, London, New York (1983).

38.- L.A. Pratt y C. James
"New rare earth compounds"
J. Am. Chem. Soc. 33, 1330 (1911)

- 39.- Benjamin Joachim
"The causes, diagnosis and possible elimination of failures of interior architectural paints"
Chem. Abstr., 25 4416 (1931)
- 40.- Alfred E. Koenig
"Stearates and palmitates of heavy metals"
J. Am. Chem. Soc., 36, 951 (1914)
- 41.- Geo B. Field
"Normal and basic organic salts of beryllium"
J. Am. Chem. Soc., 61, 1817 (1939)
- 42.- George C. Hood y Aaron J. Ihde
"Aluminium acetates and propionates their preparation and composition"
J. Am. Chem. Soc., 72, 2094 (1950).
- 43.- Gerould H. Smith, Harold H. Pomeroy, Charles G. McGee y Karol J. Mysels
"Preparation of aluminium disoaps"
J. Am. Chem. Soc., 70, 1053 (1948).
- 44.- Reinosuke Hara y George Cady
"Solubilities of salts in trifluoroacetic acid"
J. Am. Chem. Soc., 76, 4285 (1954).
- 45.- A. Gilmour and R. C. Pink

"Magnetic properties and structure of copper laurate"

J. Chem. Soc., 2198 (1953).

46.- R.L. Martin y Hanneke Waterman

"Magnetic studies with copper salts. Part II".

J. Chem. Soc., 2545 (1957).

47.- S.M. Nelson y R.C. Pink

"Solutions of metal soaps in organic solvents. Part IV. Direct current conductivity in solutions of some metal oleates in toluene"

J. Chem. Soc., 4412 (1954).

48.- S. Liberman y A. Sergeev

"Soap froth glycerol refuse"

Chem. Abstr., 24, 3668 (1930).

49.- J. Skellon y J. W. Spence

"Some metallic compounds of unsaturated fat acids: their preparation and properties with special reference to the influence of the acidic group in auto-oxidation processes"

Chem. Abstr., 29, 1997i (1949).

50.- Y.A. Fialkov y N.K. Davidenko

"Complex compounds of gallium with trihydroxyglutaric acid"

Chem. Abstr., 51, 16187g (1957).

51.- Y.A. Fialkov y v. Grigor

"Complex formation of trihydroxyglutaric acid with trivalent iron"

Chem. Abstr., 51, 7931b (1957).

52.- A. I. Mudrestov

"Strontium and barium trihydroxyglutarate"

Chem. Abstr., 75, 54005x (1971).

53.- E. G. Chirzova y E. E. Toplay

"Mixed complexes of copper II and chromium III with trihydroxyglutaric acid"

Chem. Abstr., 75, 54063q (1971).

54.- A. Putnis, E. Svares y A. Tevinss

"Solubility of xilotrihydroxyglutaric acid and of sodium trihydroxyglutarate and their state in aqueous solutions"

Chem. Abstr., 63, 14121b (1965).

55.- Lapenko, V.L.

"Structural features of organic derivatives of xylaric acid esters"

Chem. Abstr., 100, 170669a (1984).

56.- H.P. Cady y E. J. Balwin

"Reactivity and conductance of benzene"

J. Am. Chem. Soc., 43, 646 (1921).

57.- Richard C. Pink

"Studies in water-in-oil emulsions. Part I. Preparation of anhydrous

magnesium oleate"

J. Chem. Soc., 1252 (1938).

58.- W.H. Zachariasen

"The crystal structure of sodium formate"

J. Am. Chem. Soc., 62, 1011 (1940).

59.- Morris, S. Kharasch

"An indirect method of preparation of organic mercuric derivatives and a method of linking carbon to carbon"

J. Am. Chem. Soc., 43, 2238 (1921).

60.- Morris, S. Kharasch y Mildred Watkins

"The preparation and decomposition of unsymmetrical mercuric-organic compounds. A method of establishing the relative degree of negativity of organic radicals"

J. Am. Chem. Soc. 47, 1948 (1925).

61.- Z.F. Kasatochkin, V.I. y Allenova, L.A.

"Thermal analysis and infrared spectra of trihydroxyglutaric acid and calcium and copper trihydroxyglutarates"

Chem. Abstr., 69, 15433r (1968).

62.- Kazuo Nakamoto, Junnosuke Fujita, Shizuo Tanaka y Masahisa Kobayashi

"Infrared spectra of metallic complexes IV. Comparison of the infrared spectra of unidentate and bidentate metallic complexes"

J. Am. Chem. Soc., 79, 4904 (1957)

- 63.- K. Ito y H. Bernstein
"The vibrational spectra of the formate, acetate and oxalate ions"
Can J. Chem., 34, 170 (1956).
- 64.- G.L. Caldow, Van Cleave, A.B. y Eager, R.L.
"The infrared spectra of some uranyl compounds"
Can J. Chem., 38, 772 (1960).
- 65.- E. Spinner
"Vibration spectral studies of carboxylate ions. Part III. Sodium formate, HCO_2Na and DCO_2Na ; Raman spectral depolarisation ratios in aqueous solution, and band splitting in the solid-state infrared spectrum"
J. Chem. Soc., B, 879 (1967).
- 66.- Ristova, M., Soptrajanov, B.
"The water bending region in the spectra of the hydrates of some metal carboxilates"
Chem. Abstr., 106, 164871t (1987).
- 67.- B. N. Figgis y R. L. Martin
"Magnetic studies with copper II salts. Part I. Anomalous paramagnetism and δ bonding in anhydrous and hydrated copper II acetates".
J. Chem. Soc., 3837 (1956).
- 68.- F. Vranty
"Infrared spectra of metal acetates"

Anal. Chem., 33, 1455 (1961).

- 69.- Yoshiro Ogata
"Oxidation in Organic Chemistry"
Academic pres, New York (1978).
- 70.- Ayres H. Gilbert
"Análisis Químico Cuantitativo"
2da. Ed. Edit. Harla (1970).
- 71.- Willard, H.H., Merrit, L.L., y Dean, J.A.
"Métodos Instrumentales de Análisis"
Edit. Ccsa, Impen Mex (1982).
- 72.- C.F. Baes
"The hydrolysis of cations"
Wiley Interscience, New York (1976).
- 73.- James W. Dodd y Tonge Kennet
"Thermal methods"
Wiley-Interscience. New York (1987).
- 74.- Copper N. James
"Spectroscopic Techniques for Organic Chemists"
John Wiley & Sons. New York, (1980).

75.- Silverstein, G., Clayton Bassler y Terence C. Morrill
"Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos"
Edit. Diana (1980).

76.- Stanley Kirschner y Robert Kiesling
"The Structure of copper II tartrate trihydrate"
Anal. Chem. 82, 4174 (1960).

77.- L.J. Belamy
"The infrared spectra of complex molecules"
2a. Ed. Vol. 2, John Wiley & Sons, New York (1980).

78.- S.D. Ross
"Inorganic infrared and Raman Spectra"
McGraw Hill (1972).

79.- John G. Dick
"Química Analítica"
Edit. Manual Moderno, S.A. México (1979).

