

Tesis de Posgrado

Estudio experimental en el campo de las hidrácidas difénicas y nitrodifénicas

Felitte, Alfredo A.

1941

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Felitte, Alfredo A.. (1941). Estudio experimental en el campo de las hidrácidas difénicas y nitrodifénicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0263_Felitte.pdf

Cita tipo Chicago:

Felitte, Alfredo A.. "Estudio experimental en el campo de las hidrácidas difénicas y nitrodifénicas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1941. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0263_Felitte.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

301-1.

FCFN-BA.

TRABAJO DE TESIS

Año 1941

Tesis: 263

Handwritten signature or initials, possibly 'F. Felitto', with a large checkmark.

Alfredo A. Felitto

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES.-

Este trabajo ha sido realizado en el laboratorio de Química Orgánica de Ingeniería Industrial y Doctorado en Ciencias Naturales.-

Agradezco al Dr. Rafael Labriola, bajo cuya dirección he efectuado este trabajo, los consejos y directivas con que me ha guiado y al Dr. Venancio Deulefeu las facilidades dispensadas.-

ESTUDIO  EXPERIMENTAL

EN EL CAMPO DE LAS

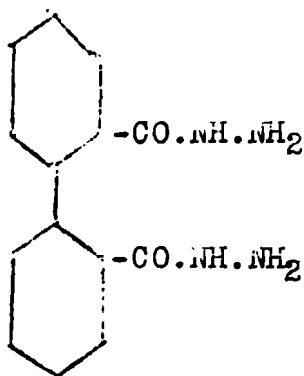
HIDRACIDAS

DIFENICAS Y NITRODIFENICAS

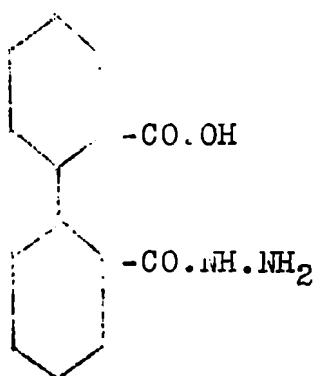
Han sido poco estudiadas las reacciones funcionales de las hidracidas del ácido difénico o de sus productos de sustitución nuclear. Vinculándolas con el problema de la esteoquímica del bifenilo ha sido preparada la dihidracida del ácido 6-6' dimetoxi, 2-2' dicarboxibifenilo (1).- Pero su estudio, no ha ido más allá, de averiguar las modificaciones de carácter óptico que sufren esos cuerpos al comparar su actividad con la de los correspondientes ácidos.-

Desde el punto de vista de sus síntesis y reactividad química se ha ocupado más extensamente R. Labriola(2), si bien en cierto modo no se han hecho más que verificar sobre las mismas las transformaciones propias que experimentan estas funciones.-

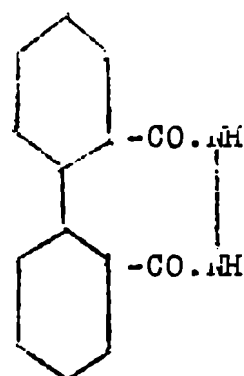
Las hidracidas del ácido difénico: dihidracida (I), monohidracida (II) y la llamada hidracida secundaria (III)



I

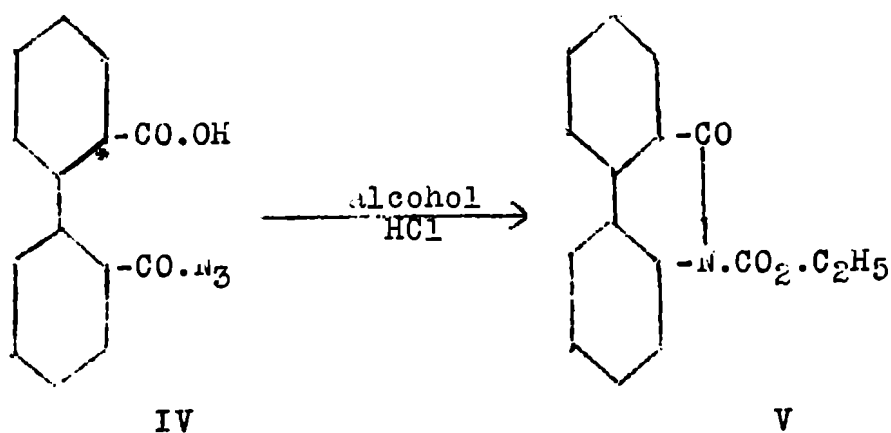


II



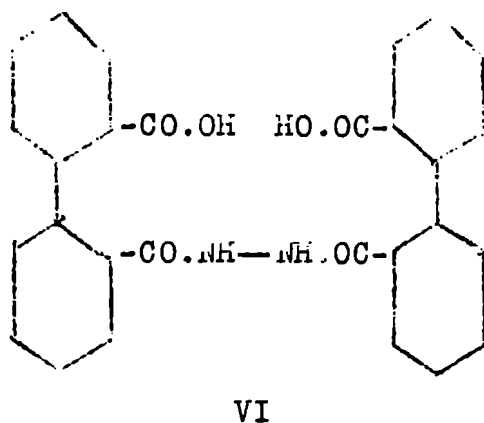
III

fueron preparadas por Labriola(3) hace pocos años, quien llegó a notar en el curso de esas experiencias un comportamiento particularmente interesante al estudiar la degradación de Curtius sobre la monohidracida (II)(4). En las condiciones en que se operaba, descomposición de la azida (IV) en medio alcohólico clorhídrico, no se forma el uretano o la amina, sino un α -carboxi alquil derivado (V).

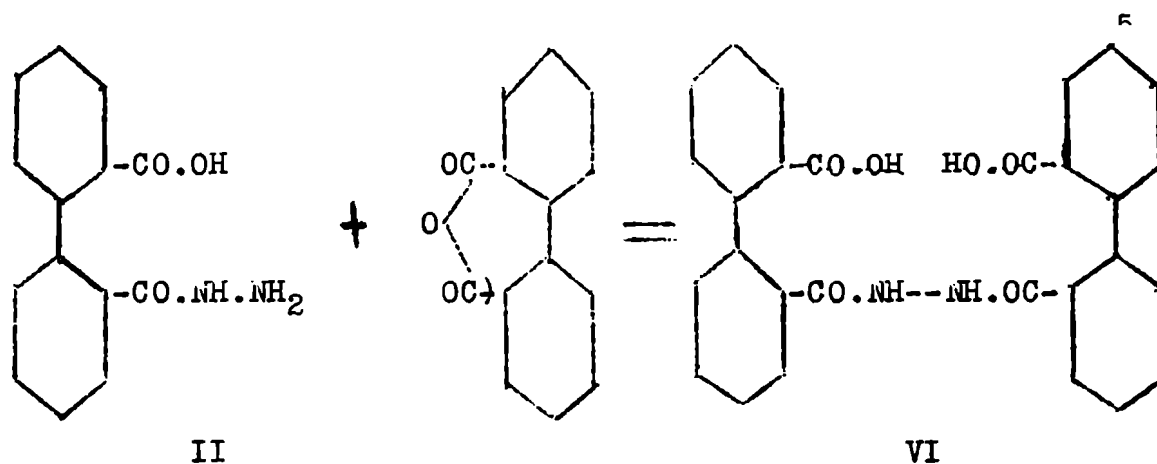


En el presente trabajo han sido ampliadas las investigaciones anteriormente mencionadas en el campo de las hidracidas difénicas e iniciado el de las nitrodifénicas.-

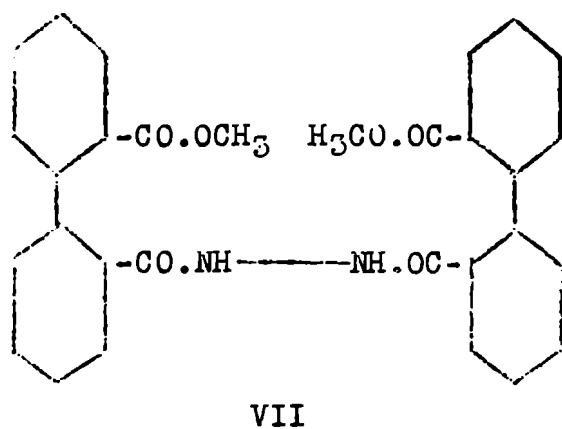
En el curso de las diversas preparaciones de monohidrácida difénica (II) habíase notado la formación de un pequeño residuo insoluble en ácido clorhídrico. Este residuo se hacía más abundante al disminuir la proporción de hidrato de hidracina que entraba en la preparación de la monohidrácida (II). Reunida una porción del residuo se logró cristalizarlo de alcohol, obteniéndose prismas de base hexagonal y P.F. 253°. Con las primeras cifras analíticas se previó para este cuerpo la estructura de una N-N' hidracida del siguiente tipo:



Con esta base experimental se procedió a su síntesis por una vía más simple que consistió en hacer reaccionar una molécula de monohidrácida (II) con otra de anhídrido difénico empleando alcohol absoluto como disolvente.-



Así se logró obtener con muy buen resultado y rendimiento la misma especie anteriormente mencionada, que por determinación de su acidez demostró poseer dos carboxilos, funciones que fueron a su vez confirmadas al lograr el correspondiente éster dimetílico (VIII)



Oxidándola con ferricianuro de potasio alcalino pudo ser determinado el nitrógeno de su función hidracida.-

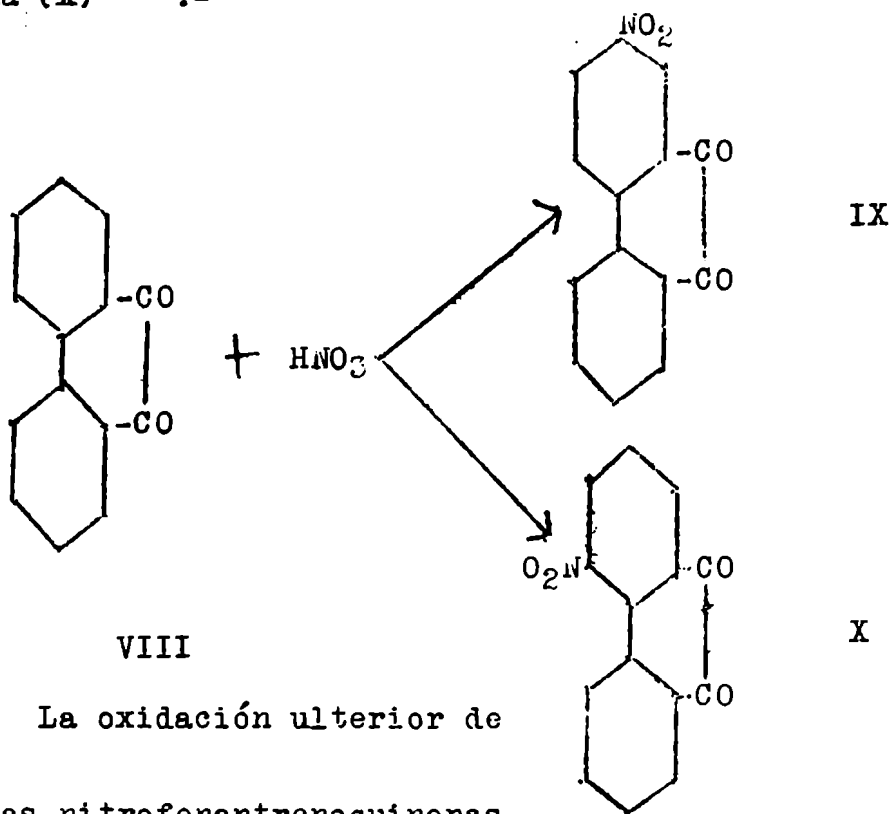
La acción que ejerce el anhídrido acético sobre la N-difenoil N' difenoil hidracina (VI) es de características muy particulares que se manifestó de la misma manera al hacer actuar dicho reactivo sobre los derivados nitrados del mismo ácido. Por esta razón especial se comentará en capítulo aparte.-

ACIDO 4-NITRODIFENICO Y SUS HIDRACIDAS

Merece mencionarse brevemente la obtención del ácido 4-nitrodifénico, que es en cierto modo simultánea con la del 6-nitrodifénico.-

La materia prima es la fenantrenoquinona (VIII) que nitrada produce la 2-nitrofenantrenoquinona (IX) y la 4-nitrofenantrenoqui-

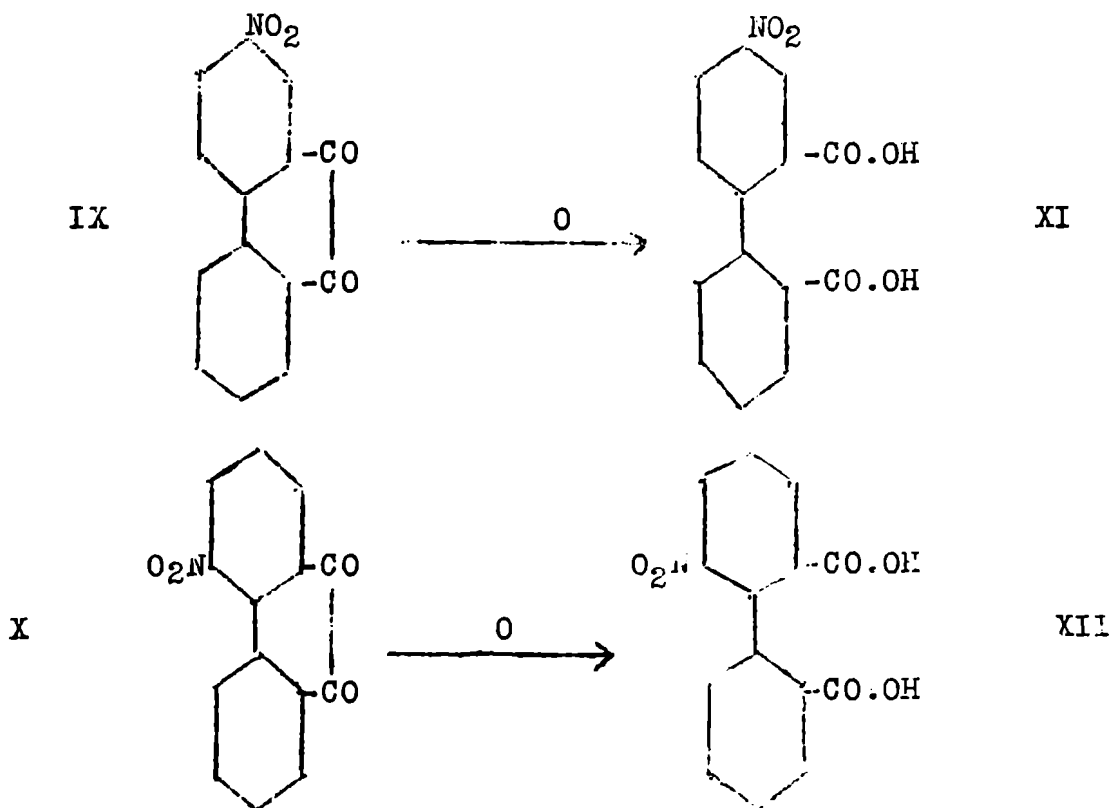
nona (X) (5) .-



La oxidación ulterior de

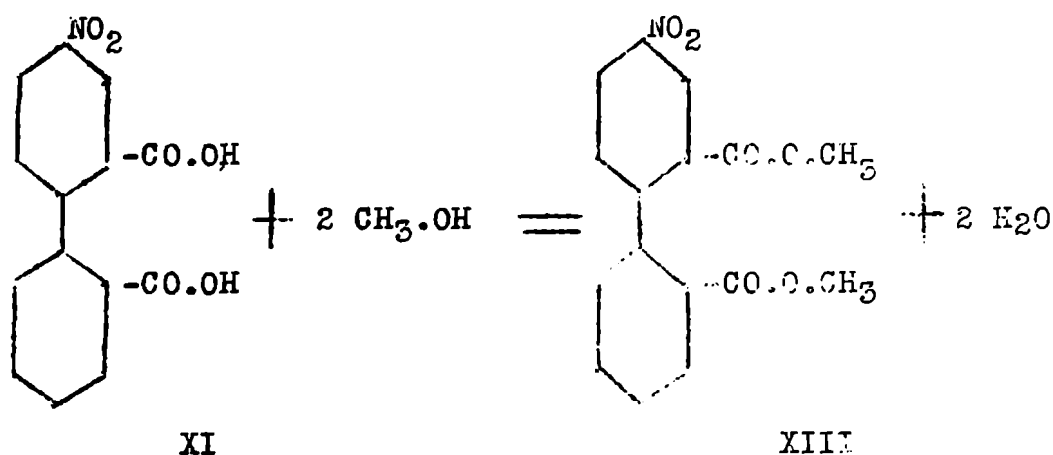
estas nitrofenantrenoquinonas

no se llevó a cabo por la reacción ya conocida del ácido crómico sino que se realizó aplicando a las mismas y con buen rendimiento el método de A. W. Chapman (6), consistente en la oxidación con agua oxigenada en medio acético. Ambas fenantrenoquinonas produjeron los respectivos ácidos

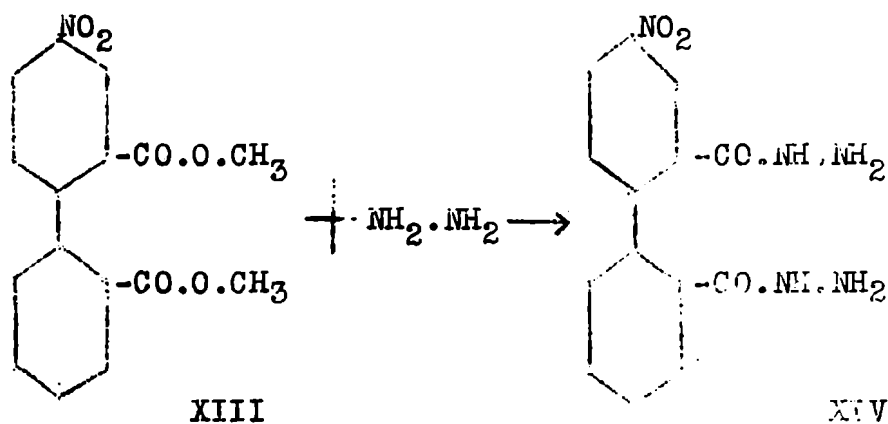


De los ácidos obtenidos solamente se trabajó con el 4-nitro-difénico (XI). Nos llamó mucho la atención que en la literatura

no figurara ningún éster de este ácido. Así que se procedió en primer término a la preparación de su éster metílico, el cual fué fácil obtenerlo por simple acción del alcohol metílico saturado de ácido clorhídrico sobre el ácido 4-nitrodifénico.



La preparación de la dihidracida (XIV) ha sido posible haciendo reaccionar el diéster metílico del ácido 4-nitrodifénico (XIII) con hidrato de hidracina, de acuerdo a la siguiente reacción



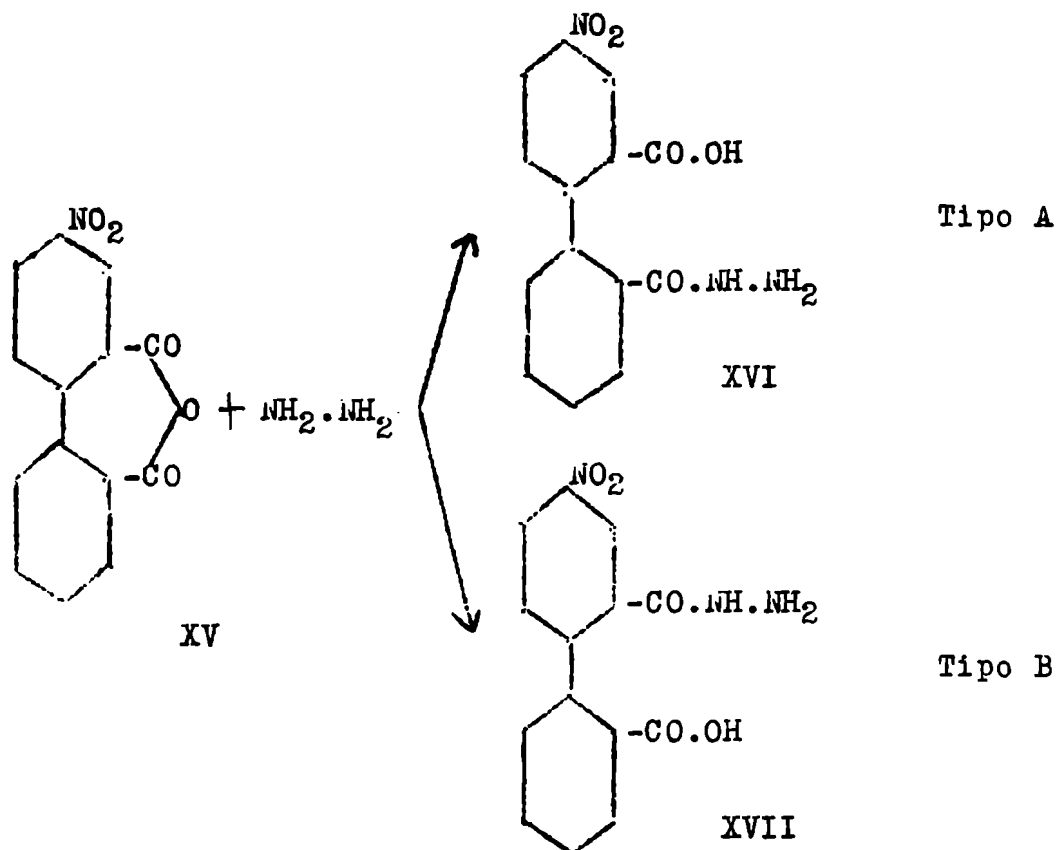
MONOHIDRACIDA DEL ACIDO 4-NITRODIFENICO

Si formulamos la ecuación química para obtener esta monohidracida a partir del anhídrido 4-nitrodifénico (XV) e hidrato de hidracina, observamos que deben formarse dos monohidrácidas...

El mismo tipo de reacción ocurre con el amoníaco; se forman dos amidas, las cuales fueron aisladas por F. J. Moore y E. H. Huntress⁽⁷⁾, en un trabajo sobre otros tipos de derivados del bifenilo.

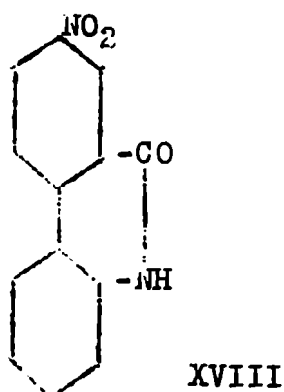
En nuestras experiencias solamente la monohidracida del tipo A fué aislada, a pesar de las múltiples reacciones efectuadas

y de las variaciones introducidas en la técnica de obtención.

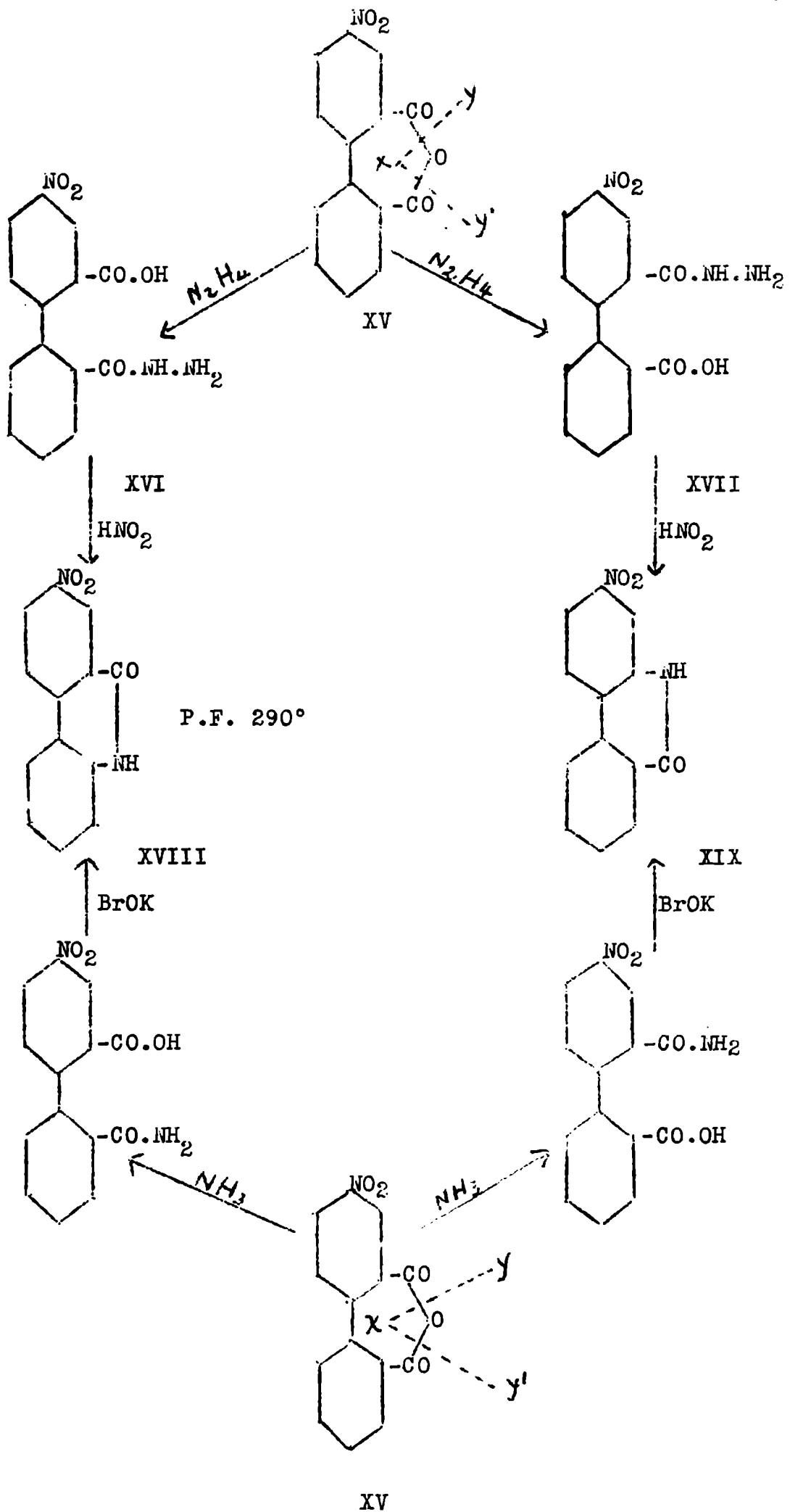


No encontramos razones especiales para que las hidracidas presenten un comportamiento químico diferente al caso del amoniac. El rendimiento de A no excedió del 55%, resultando negativas las tentativas realizadas para tratar de separar el otro isómero de las aguas madres.-

La estructura de la monohidrácida (tipo A) fué determinada por el siguiente camino: la degradación de Curtius produjo como en el caso de la monohidrácida difénica (II) una nitrofenantrodina idéntica a la que se obtiene por degradación según Hoffmann de la 4-nitrodifenamina de P.F. 162-163°, que según los autores mencionados (7) corresponde a la estructura:

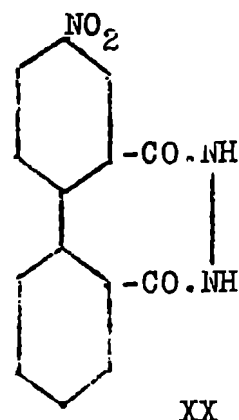
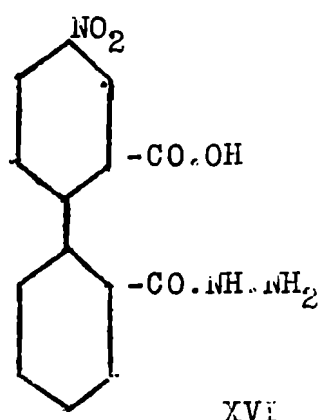


El siguiente cuadro hará más evidente est

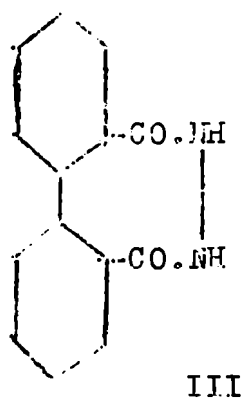


Es curioso hacer notar que mientras el amoníaco produce la abertura según xy' de la función anhídrido de ácido con 23% de rendimiento y según xy con 32%; el hidrato de hidracina lo hace según xy' con 55%.—

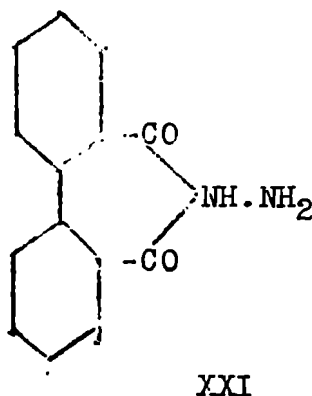
La nitromonohidracida (XVI) sometida a la acción del calor y del vacío, pierde una molécula de agua transformándose en la correspondiente nitromonohidracida secundaria (XX)



a la cual por extensión se le asigna el mismo tipo de estructura que se le atribuyó a la hidracida secundaria difénica (III)

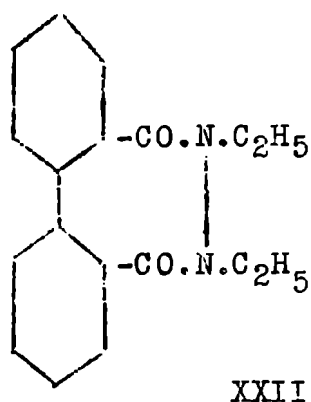


En algunos casos se ha llegado a asignar sin mayores pruebas experimentales para estas hidracidas estructuras derivadas de un tipo fundamental (XXI):



Sin embargo en lo que respecta a la del ácido difénico, las tres síntesis realizadas por Labriola⁽⁸⁾, además del correspondiente derivado acetilado confirman una estructura del tipo N,N' hidracida interna, y en el curso de algunas experiencias vinculadas con este aspecto del problema se ha obtenido un N,N' dietil derivado.

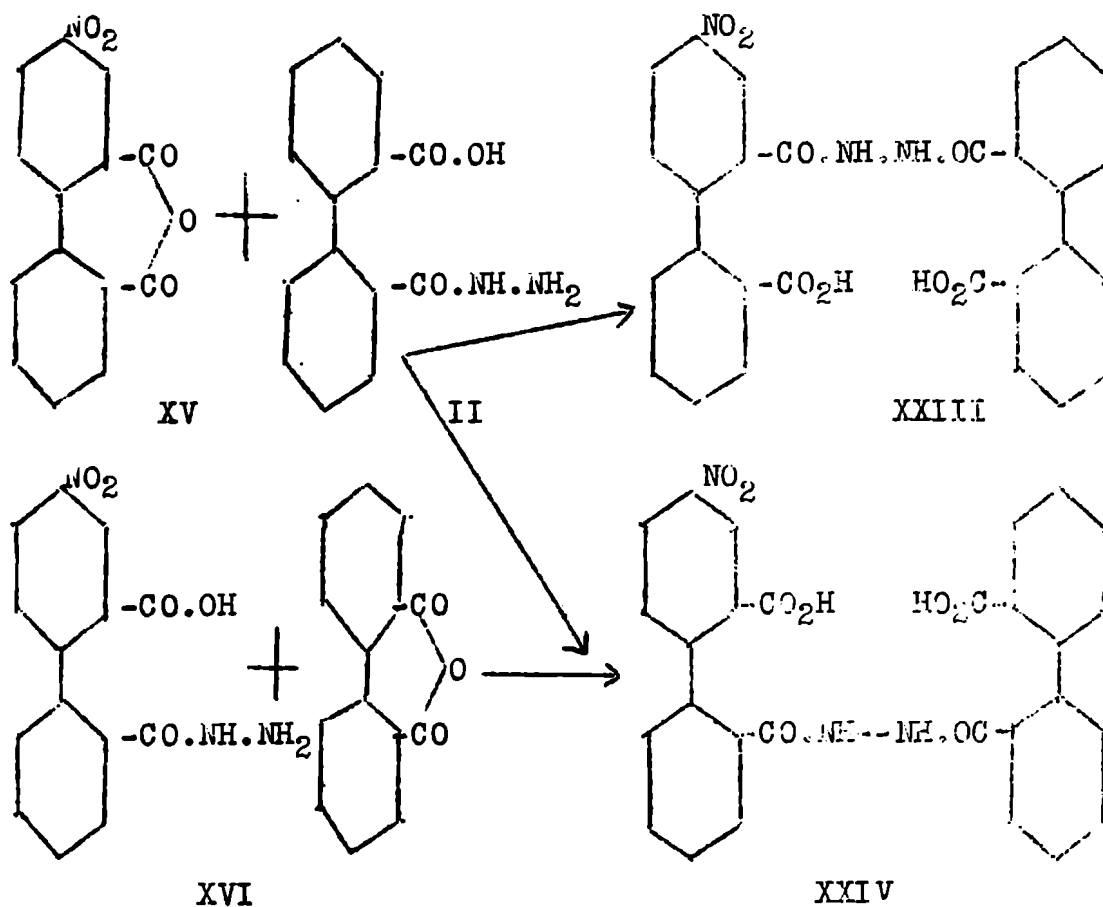
vado de la hidracida difénica secundaria (XXII)



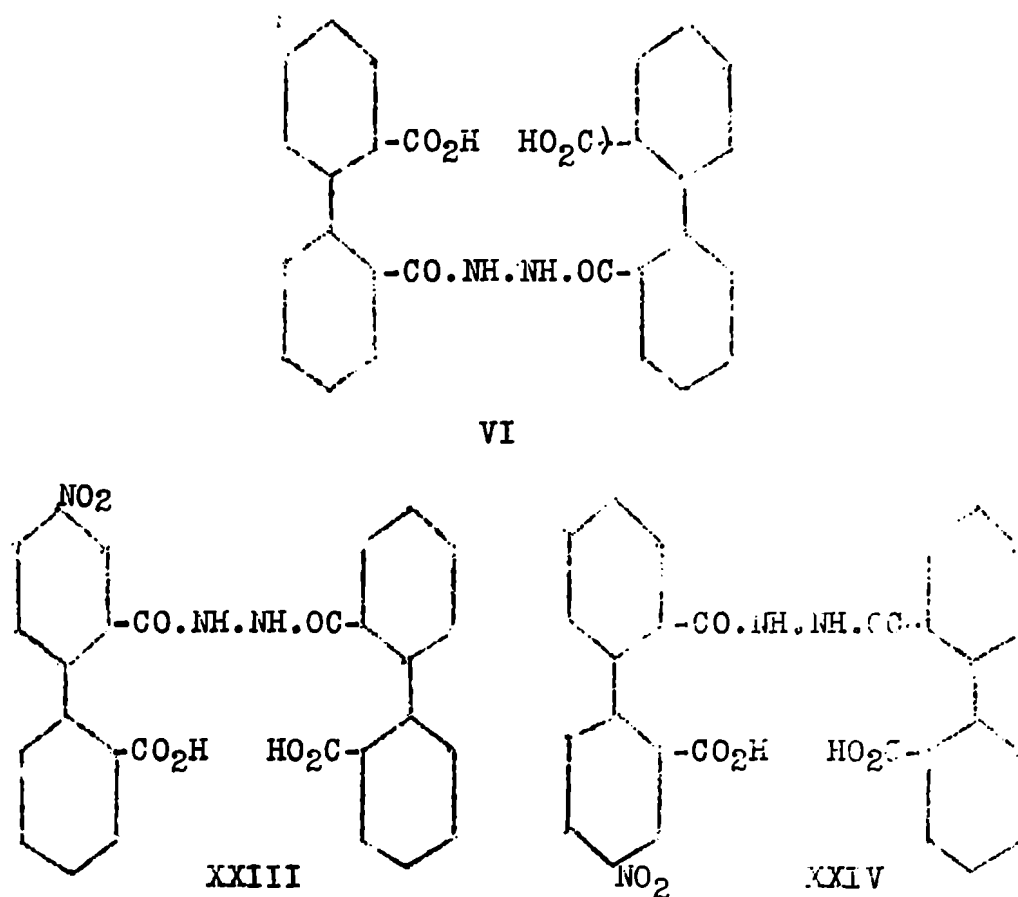
DERIVADOS NITRADOS DEL ACIDO N,N' DIFENOILHIDRACINA

La interesante reacción que tiene lugar entre la monohidracida y el anhídrido difénico, fué realizada también entre la monohidracida difénica y el anhídrido 4-nitrodifénico. Como vemos por el esquema que sigue un poco más abajo, se deben formar dos diácidos hidracídicos: el que lleva el grupo nitro en el núcleo carboxilado (XXIV) y el que lo lleva en el núcleo con la función hidracida (XXIII). Ambas especies han sido aisladas y separadas gracias a su distinta solubilidad en alcohol. Para identificar los isómeros nos valimos de la reacción análoga que se verifica entre la 4-nitromonohidracida difénica (XVI) y el anhídrido difénico de donde se produce solamente la N-4 nitrodifenoil, N' difenoil hidracina (XXIV)

El diácido obtenido por este camino resultó idéntico a uno de los anteriormente mencionados.



ACCION DEL ANHIDRIDO ACETICO SOBRE LOS DIACIDOS N-N' HIDRACIDICOS



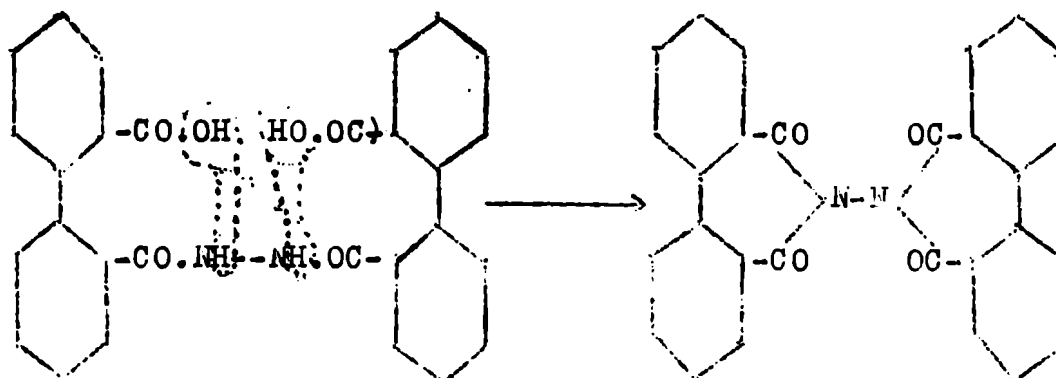
Al obtener primeramente el diácido N difenol, N' difenol hidracina, se pensó a los efectos de comprobar la existencia de los dos carboxilos no solamente en hacer actuar el alcohol metílico, que nos produjo el correspondiente diéster (VII), sino tam-

acción de este reactivo sobre el compuesto en estudio un anhídrido interno del diácido por deshidratación entre los dos carboxilos o, si la acción fuese más lejos, un derivado acetilado en N,N'.

El anhídrido acético reacciona fácilmente tanto sobre el diácido difénico como sobre los dos diácidos del nitrodifénico produciendo nuevos cuerpos distintos entre sí, que saponificados con soda alcohólica y acidificados regeneran los diácidos de origen. Si bien esta prueba pone de manifiesto la función anhídrido de ácido interno lo que equivaldría a haber perdido el cuerpo una molécula de agua, los análisis elementales de las tres nuevas especies obtenidas demuestran que se han eliminado, después del tratamiento con anhídrido acético dos moléculas de agua. La formación de derivados acetilados queda por demás excluida, pues los porcentajes de C e H suben notablemente en vez de bajar como ocurriría en un derivado acetilado.

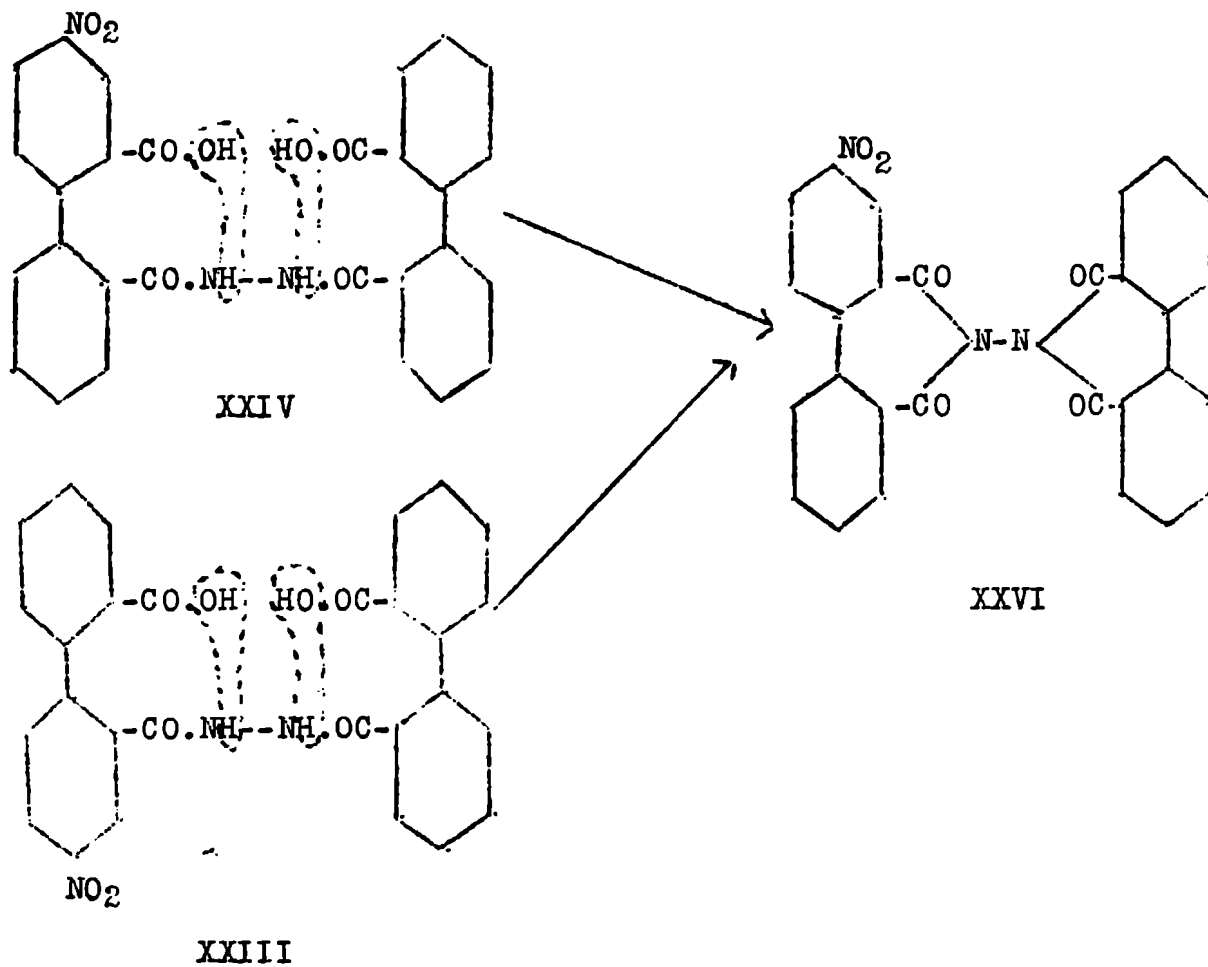
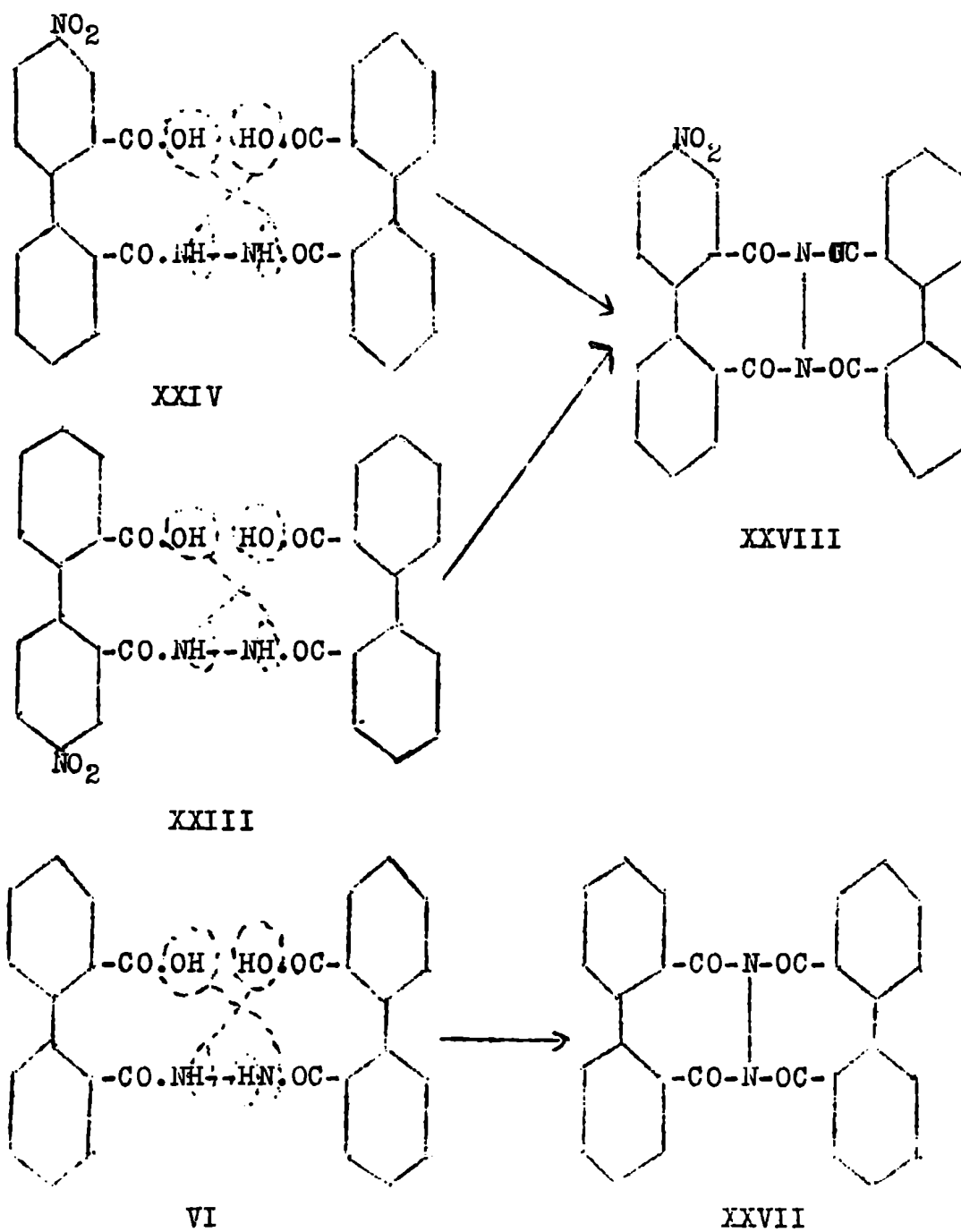
Examinando las posibilidades lógicas de pérdida de dos moléculas de agua entre las funciones de estos cuerpos, podemos plantear el siguiente esquema de sustancias que derivarían de esa posibilidad

TIPO A:

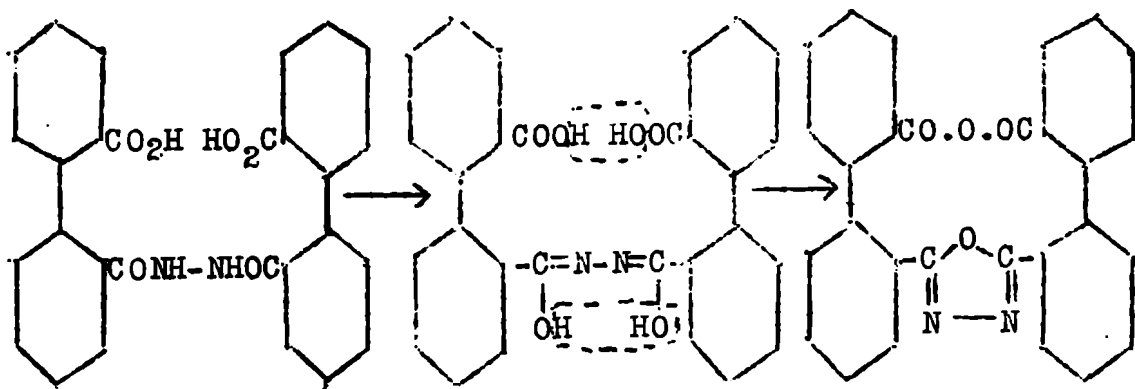


VI

XV

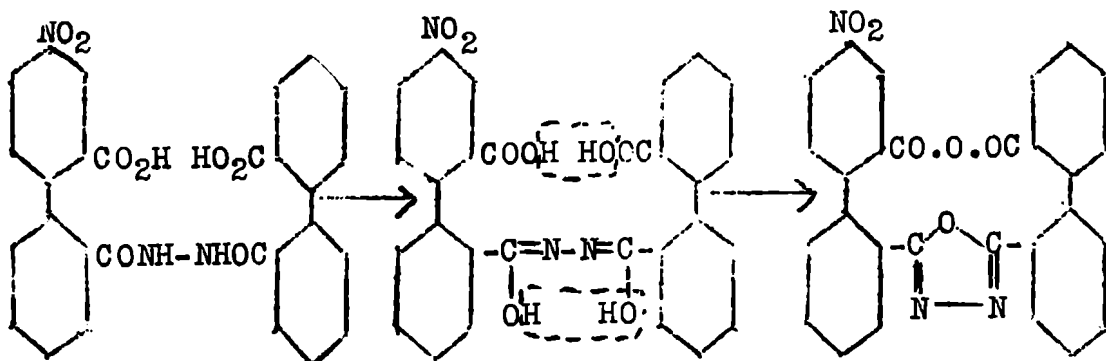
TIPO B:

TIPO C:



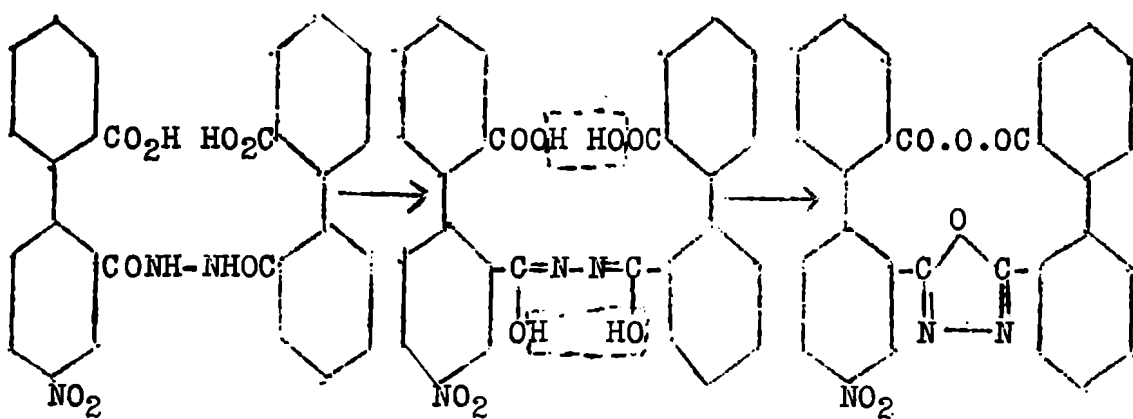
VI

XXIX



XXIV

XXX



XXIII

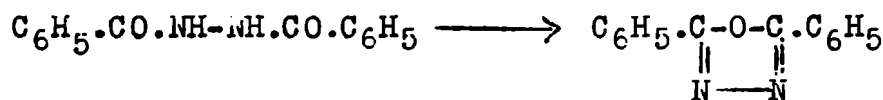
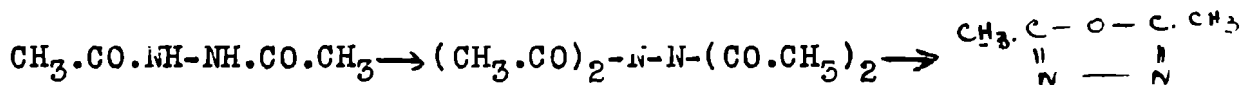
XXXI

Una deshidratación del tipo A o B debe desecharse porque los dos nitro diácidos producirían el mismo compuesto, mientras que de la experiencia resulta uno para cada uno de los correspondientes nitroácidos. Además resultaría también difícil explicar porque después de la saponificación se regeneran los diácidos.-

El tipo C, que involucra una función de anhídrido de ácido interno y un ciclo furodiazol parece ser el más lógico y que concuerda con los hechos experimentales.-

Es conocida la formación de estos ciclos, precisamente haciendo actuar agentes deshidratantes sobre las N,N' hidracidas. (Meyer

y Jacobsen)⁽⁹⁾.-Así por acción del calor o del anhídrido acético sobre la N,N' diacetil hidracina se forma el 2-5 dimetil furodiazol⁽¹⁰⁾. De la misma manera que la N,N' dibenzoil hidracina produce el 2-5 difenil furodiazol⁽¹¹⁾ /-



Son ciclos en general hidrolizables los cuales restituyen la función hidracida. Es de nuestra opinión, entonces, que el anhídrido acético ha actuado formando un anhídrido de ácido y un ciclo furodiazol. Desgraciadamente no es conocida una prueba directa de este ciclo, salvo la ya mencionada saponificación la cual por otra parte concuerda con lo encontrado por nosotros en las experiencias..

Se intentó operando en condiciones moderadas, hidrolizar una de las dos funciones, pero la acción no obstante se ejerció sobre ambas a la vez.

Una experiencia cuyos resultados nos permite algunas conjeturas, fué verificada sobre el diester metílico del ácido N,N' difeniloil hidracina (VII). Haciéndolo reaccionar con anhídrido acético no se forma el ciclo furodiazol sino que se acetila en N,N'. Esto parecería indicar que la formación del anhídrido en los diácidos involucra la formación previa de un anillo poliatómico que facilitarí la deshidratación de la hidracida

PARTE EXPERIMENTAL

Fenantrenoquinona:Preparada según el método de Orthner y Reichel.¹²

Acido difénico:Preparado según el método de A.W. Chapman, por oxidación de la fenantrenoquinona con agua oxigenada en medio acético.⁶

Anhidrido difénico:Preparado según el método de von Ludwig Vanino.

Hemos observado que la formación del anhidrido no se produce por acción del acido sobre el ácido difénico. Es necesario que actúe sobre él, el anhidrido acético.¹³

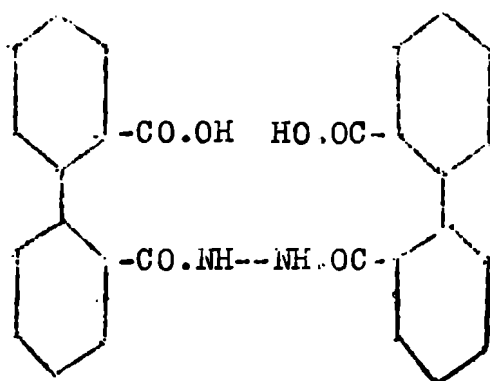
Monohidracida difénica:Preparada según el método de Labriola.¹⁴

2-Nitrofenantrenoquinona y 4-nitrofenantrenoquinona:Preparadas según el método de J. Schmidt y O. Spoun.⁵

Anhidrido 4-nitrodifénico:Preparado según el método de F. J. Moore y E. H. Huntrees.⁷

PREPARACIONES DE TESIS

N-DIFENOIL,N' DIFENOIL HIDRACINA



P.F. 253°

2 g. de monohidracida difénica y 1,75 g. de anhidrido difénico se disolvieron en 20 cc. de alcohol absoluto y calentados a reflujo en un baloncito durante 2 horas. Se deja enfriar y precipita el diácido. Se filtra y se lava con alcohol. De las aguas madres se recupera una nueva porción. Recristalizado de alcohol, forma prismas hexagonales de P.F. 253° (con descomposición)

Rendimiento: 75% del teórico.

El diácido es soluble en alcohol etílico, menos en metílico.

Soluble en álcalis, en carbonatos y bicarbonatos a los cuales descompone con desprendimiento de anhídrido carbónico. Insoluble en agua y en ácido clorhídrico.

Análisis:

Determinación de N.

1) Sust.mg. 4,78

N encontrado....cc. 0,255 (22°/758 mm)

2) Sust.....mg. 4,997

N encontrado....cc. 0,250 (17°,5/763 mm)

Determinación de C e H

Sust..... mg. 5,12

CO₂ encontrado.... mg. 13,18

H₂O encontrada.... mg. 1,97

Calculado para C₂₈H₂₀O₆N₂C: 70,00%-H: 4,16%-N: 5,83%.-

Hallado.....C: 70,20%-H: 4,35%-N: 6,15%
5,90%

Determinación del equivalente químico

1) 16,00 mg. de sustancia en solución alcohólica diluída neutra se

valoraron con Na.OH N/50. Se gastaron 3,50 cc. de Na.OH N/50.-

2) 21,80 mg. de sustancia en iguales condiciones anteriores gastaron

4,60 cc. de Na.OH N/50.

Calculado para C₂₆H₁₈O₂N₂(CO₂H)₂ cc. Na.OH N/50 ...% 20,63

Hallado....." " " ...% 21,80

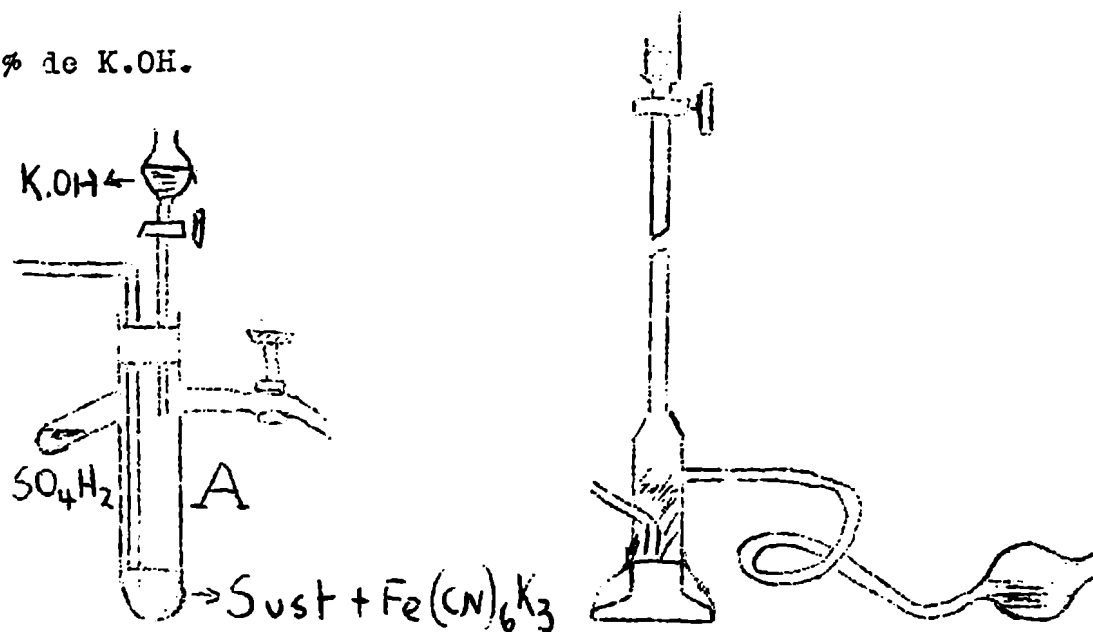
...% 21,10

Determinación de la función hidracina -NH-NH-

Los agentes oxidantes actúan sobre la hidracina desprendiendo nitrógeno y en el desprendimiento cuantitativo de este gas por acción del ferricianuro de potasio se funda su valoración.

El dispositivo empleado consiste fundamentalmente en un tubo

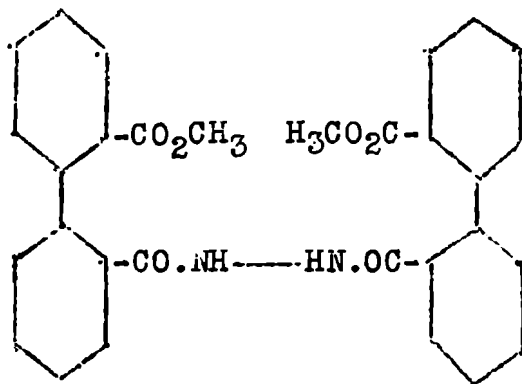
be A, con recipiente lateral para el ácido sulfúrico, entrada de anhídrido carbónico y tubo de desprendimiento para el nitrógeno y de un azotómetro para recoger el nitrógeno sobre solución al 40% de K.OH.



Se coloca el diácido más la solución de ferricianuro de potasio en el tubo A y se desaloja el aire con anhídrido carbónico. Se deja caer luego por el embudo la solución de K.OH al 40%. Se produce una viva reacción con desprendimiento de nitrógeno, se acidifica con el ácido sulfúrico contenido en la tubuladura lateral y se arrastra el nitrógeno con anhídrido carbónico hasta el nitrometro.

Experiencias

I	II
Diácido..... mg. 158,6	Diácido.....mg. 179,5
Ferricianuro..... 6 cc. sol. sat.	Ferricianuro..... 6 cc.
K.OH sol. 40%..... 10 cc.	K.OH sol. 40%.... 10 cc.
N recogido.....8 cc.(27°/760mm)	N recogido.....9,8 cc(24°/ 757mm)
Calculado para $C_{14}H_{10}O_3 \cdot NH-NH \cdot C_{14}H_{10}O_3$	N: 5,83 %
Hallado.....	N: 5,75 %
	6,24 %



P.F. 182°

5 g. del diácido fueron disueltos en alcohol metílico saturado con ácido clorhídrico gaseoso seco. Se dejó reposar 24 horas y se obtuvo un precipitado cristalino cuyo P. F. dió 181°. Recristalizado de alcohol metílico dió P.F. 182°.-Rendimiento: 83%.

Análisis:

Determinación de N.

Sust.....mg. 5,10

N encontrado.....cc. 0,240 (19°/760 mm)

Determinación de C e H

Sust.....mg. 6,846

CO₂ encontrado..mg. 17,82

H₂O encontrada..mg. 3,00

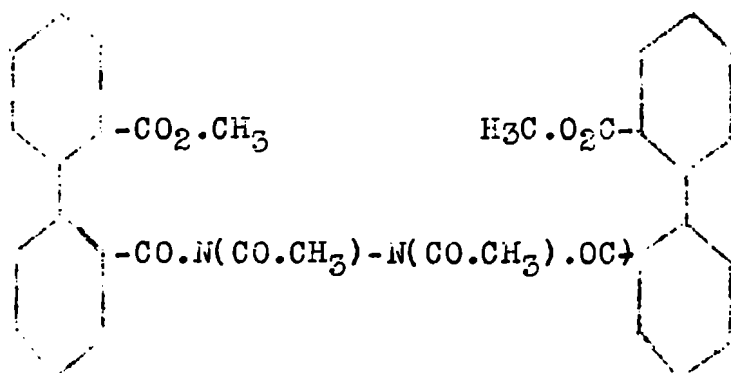
Calculado para C₃₀H₂₄O₆N₂.....C: 70,86% - H: 4,72% - N: 5,51%

Hallado.....C: 70,99% - H: 4,90% - N: 5,50%

Saponificación del éster

0,5 g. del diéster de P.F. 182° se trataron a reflujo con soda alcohólica durante 5 minutos. Se enfriaron y acidificaron con HCl. Precipitó el diácido, que recristalizado de alcohol fundió a 253°. El punto de fusión mezcla no acusó depresión.

DERIVADO ACETILADO DEL DIESTER METILICO DE P.F. 182°



P.F. 145°

1,5 g de diester P.F. 182° fueron disueltos y calentados a reflujo con anhídrido acético durante 4 horas. Se dejó enfriar y luego destilado el exceso de anhídrido acético, al vacío. Se recogió con alcohol etílico y una vez cristalizado y filtrado dió P.F. 145° (sin descomposición). Rendimiento: 79%.-

Análisis:

Determinación de N

Sust.....mg. 5,22

N encontrado.....cc. 0,235 (18°/762 mm)

Determinación de C e H

Sust.....mg. 5,716

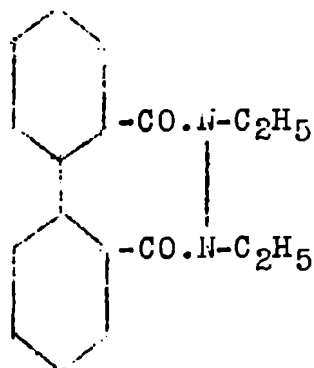
CO₂ encontrado.....mg. 14,53

H₂O encontrada.....mg. 2,50

Calculado para C₃₄H₂₈O₈N₂.....C: 68,91%-H: 4,72%-N: 4,72%

Hallado.....C: 69,31%-H: 4,98%-N: 5,07%

DIETIL HIDRACIDA SECUNDARIA DEL ACIDO DIFENICO



P.F. 139°

0,3 g. de hidracida secundaria fueron tratados con 0,5 g de K.OH a suave fusión. Se deja enfriar y se pulveriza. El polvo más un ligero exceso de ioduro de etilo se colocaron en tubo cerrado a 150°-160° durante 3 horas. Una vez frío se abrió el tubo. Por evaporación del reactivo, previa filtración se obtiene un precipitado cristalino que recristalizado de alcohol funde a 139°. De la parte insoluble, tratada con agua y éter se recupera una nueva porción del derivado dietilado. Se obtienen 150 mg de sustancia pura.

Análisis:

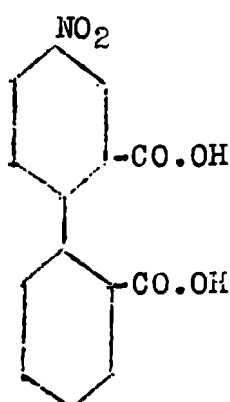
Determinación de N.

Sust.....mg. 23,61

N recogido.....cc. 2,00 (18°/760 mm)

Calculado para $C_{18}H_{18}O_2N_2$ N: 9,52%

Hallado.....N: 9,85%

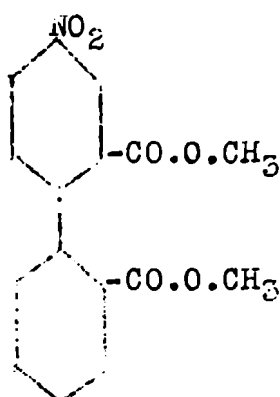
 ACIDO 4-NITRODIFENICO


P.F. 217°

6 g. de 2-nitrofenantrenoquinona, 50 cc de ácido acético y 50 cc. de agua oxigenada (20 volúmenes) fueron introducidos en un balón; se hierven a reflujo durante 3 horas y se deja enfriar.-

El pequeño precipitado obtenido así como el líquido acético se alcalinizan con hidróxido de sodio y se filtra. El líquido así obtenido se acidifica en caliente con ácido clorhídrico hasta reacción ácida al Rojo Congo. El ácido precipita entonces.

P.F.: 217°.-Rendimiento: 5,5 g (81 % del teórico).

 DIESTER METILICO DEL ACIDO 4-NITRODIFENICO


P.F. 96°

2 g. de ácido 4-nitrodifénico se disolvieron en frío en alcohol metílico saturado con HCl gaseoso seco. Se dejó reposar 24

horas, se concentró el líquido a mitad de su volumen y precipitó el diester metílico, cuyo P.F. dió 95°. Recristalizado de alcohol dió P.F.: 96°. -Rendimiento: 89% del teórico

Análisis:

Determinación de C e H

Sust..... mg. 5,65

CO₂..... mg. 12,61

H₂O encontrado..... mg. 2,30

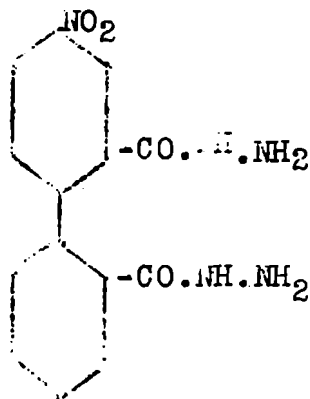
Calculado para C₁₆H₁₃O₆NC:60,95%-H:4,12%

Hallado.....C:60,81%-H:4,55%

Saponificación del diester metílico

Una pequeña porción de sustancia tratada con soda alcohólica a ebullición y luego acidificada, precipita el ácido 4-nitrodifénico de P.F.: 217°. Hecho P.F. mezcla, éste no acusó depresión.-

DIHIDRACIDA DEL ACIDO 4-NITRODIFENICO



P.F. 209°

0,85 g. de diéster del ácido 4-nitrodifénico y 1 cc. de hidrato de hidracina se disolvieron en 10 cc. de alcohol absoluto y calentados a reflujo durante 4 horas. Se dejó enfriar y evaporar lentamente el alcohol. Precipitó así la dihidracida del ácido 4-nitrodifénico de P.F. 208°. Recristalizada de alcohol dió P.F. 209°. De las aguas madres se obtuvo una nueva porción.

Rendimiento: 45% del teórico.

La dihidracida es soluble en HCl y reduce al reactivo de

Follens.

Análisis:

Determinación de N.

Sust.....mg. 4,88

N encontrado.....cc. 0,890 (15°/767 mm)

Determinación de C e H

Sust.....mg. 5,637

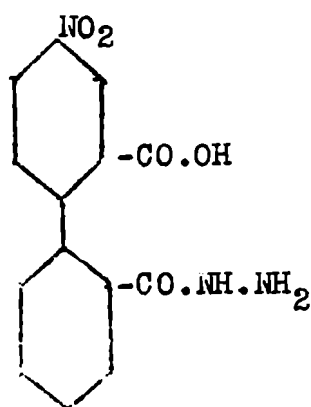
CO₂ encontrado.....mg. 11,08

H₂O encontrada.....mg. 2,20

Calculado para C₁₄H₁₃O₄N₅C: 53,33%-H: 4,12%-N: 22,22%...

Hallado.....C: 53,60%-H: 4,36%-N: 21,80%

MONOHIDRACIDA DEL ACIDO 4-NITRODIFENICO



P.F. 200°

1 g. de anhídrido 4-nitrodifénico contenido en un vaso de precipitación refrigerado exteriormente fué tratado con 1 cc. de hidrato de hidracina al 50%. Terminada la adicción se coloca al baño maría durante una hora. Se vierte la solución en agua y agitando vigorosamente se precipita la monohidrácida con HCl 1:2. Si se disolviera la monohidrácida se reprecipita con bicarbonato de sodio. Filtrada y recristalizada de alcohol dió P.F. 200°.-

Rendimiento: 55% del teórico.-

De las aguas madres no se logró aislar el otro isómero pese a los diversos tratamientos realizados. No obstante tuvimos la evidencia de que aún contiene nitromonohidrácida.-

La nitromonohidrácida es soluble en alcohol metílico, más en etílico. Soluble en álcalis, carbonatos y bicarbonatos a los cuales

descompone. Soluble en ácidos. Reduce el nitrato de plata amoniacal.

Análisis:

Determinación de N.

Sust. mg. 3,972

N encontrado cc. 0,480 (18°/765 mm)

Determinación de C e H.

Sust. mg. 5,812

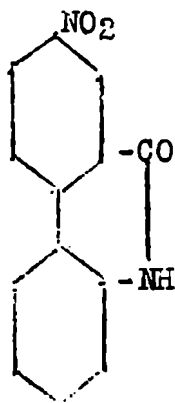
CO₂ encontrada mg. 11,95

H₂O encontrada mg. 2,05

Calculado para C₁₄H₁₁O₅N₃ C: 55,81% - H: 3,65% - N: 13,95%

Hallado C: 55,98% - H: 3,94% - N: 14,26%

Degradación de Curtius: Obtención de la 7-nitrofenantridona.



P.F. 290°

Se disuelven 0,8 g. de monohidracida en 10 cc. de HCl al 10% y se cubre la solución con éter. Todo se refrigera exteriormente y luego se dejan caer 5 cc. de solución de nitrito de sodio al 10% al fondo del vaso agitando continuamente. Se pasa todo a un embudo de decantación, se lava dos veces con agua y se pasa el éter a un vaso de precipitación conteniendo alcohol etílico diluido. Se deja reposar para que se descomponga la azida y se concentra casi a sequedad. Se toma el precipitado formado con ácido acético glacial caliente de donde cristaliza en agujas amarillas la 7-nitrofenantridona de P.F. 290°. Recristalizada de ácido acético glacial dió P.F. 290°.-

La 7-nitrofenantridona obtenida por Moore y Huntress⁽⁷⁾ por

degradación de la amida funde también a 330°

Análisis:

Determinación de N.

Sust.....mg. 4,92

N encontradocc. 0,485 (15°/772 mm)

Determinación de C e H

Sust.....mg. 5,618

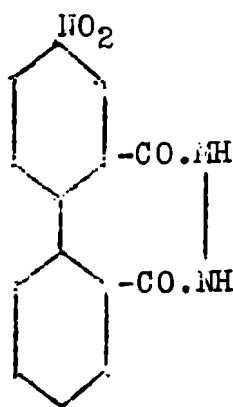
CC₂ encontrado.....mg. 13,39

H₂O encontrada.....mg. 1,82

Calculado para C₁₃H₈O₃N₂C:65,00%-H:3,33%-N:11,835%

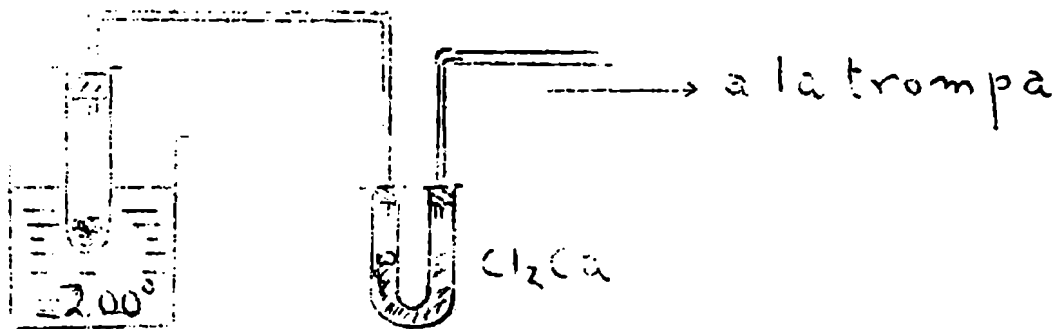
Hallado.....C:65,01%-H:3,62%²-N:11,87%

NI TROHIDRACIDA SECUNDARIA



P.F. 319°

Se coloca 1 g. de nitromonohidrácida en un tubo en conexión con otro que contiene cloruro cálcico, unida a una bomba de vacío.



Mientras se efectúa el vacío, se calienta la sustancia en un baño de aceite a 210° durante 10 minutos. La descomposición es viva y la sustancia funde. Se desconecta el dispositivo y el producto es digerido con bastante alcohol raspando las paredes del tubo. Se evapora parte del disolvente y se filtra la nitrohidrácida secundaria. Recristalizada de ácido acético dió P.F. 319°-

Rendimiento: 48% del teórico.

Análisis:

Determinación de N.

Sust.....mg. 6,71

N encontrado.....cc. 0,858 (19°/757 mm)

Determinación de C e H

Sust.....mg. 6,713

CO₂ encontrado.....mg. 14,64

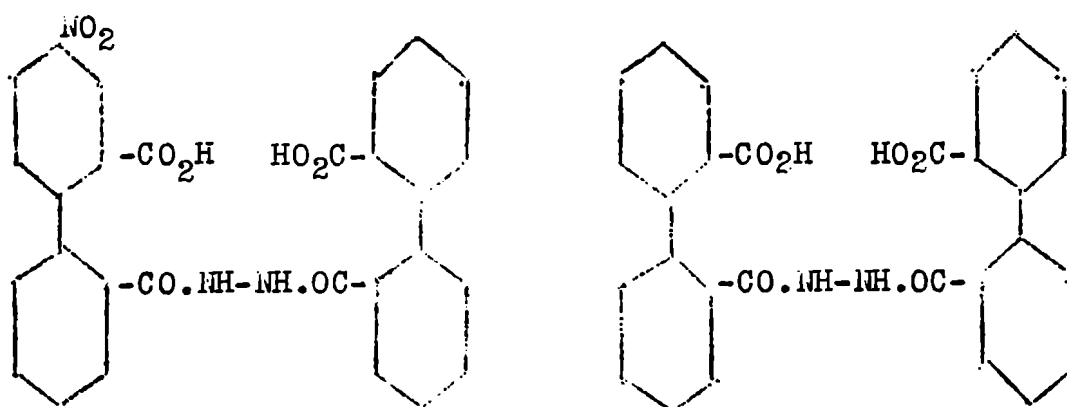
H₂O encontrada.....mg. 2,04

Calculado para C₁₄H₉O₄N₃C:59,36%-H:3,18%-N:14,84%

Hallado.....C:59,47%-H:3,17%-N:14,87%

N-4 NITRODIFENOIL,N' DIFENOIL HIDRACINA y

N-4' NITRODIFENOIL,N' DIFENOIL HIDRACINA



XXIV P.F. 261°

XXIII P.F. 252°

2 g. de anhídrido 4-nitrodifénico;1,9 g de monohidrácida difénica y 25 cc. de alcohol absoluto se calientan a reflujo durante 2 horas;al enfriarse precipita una sustancia blanca cristalina de P.F. 261° y cuyo rendimiento fué 0,7 g. (17,94% del teórico)

Recristalizado de alcohol dió P.F. 261° (XXIV)

Concentrando las aguas madres alcohólicas precipita el segundo diácido (XXIII) de P.F.luego de cristalizado fué 252°.-

Rendimiento 0,8 g (20,5% del teórico)

Obtención del diácido N-4 nitrodifenoil,N' difencil hidracina a partir de la nitromonohidrácina.-

0,5 g de nitromonohidrácina;0,38 g de anhídrido difénico y 5 cc. de alcohol absoluto fueron calentados a reflujo durante 2

horas. Dejando enfriar y concentrando a la mitad de su volumen precipita una sustancia cristalina de P.F. 259°. Recristalizada de alcohol dió P.F. 261°. El punto mezcla entre el ácido obtenido por este camino y el resultante de la experiencia anterior con el mismo P.F. no acusó depresión.

Se disuelven estos ácidos en bicarbonato con desprendimiento de anhídrido carbónico y reprecipitan por acidificación.-

Análisis: Diácido P.F. 261° (XXIV)

Determinación de N.

Sust.....mg. 4,28

N encontrado.....cc. 0,289 (12°/769 mm)

Determinación de C e H.

Sust.....mg. 4,458

CO₂ encontrado.....mg. 10,49

H₂O encontrada.....mg. 1,52

Calculado para C₂₈H₁₉O₈N₃.....C:64,00%-H:3,61%-N:8,00%

Hallado.....C:64,12%-H:3,81%-N:8,18%

Análisis: Diácido P.F. 252° (XXIII)

Determinación de N.

Sust.....mg. 6,033

N encontrado.....cc. 0,407 (17°/767 mm)

Determinación de C e H

Sust.....mg. 6,36

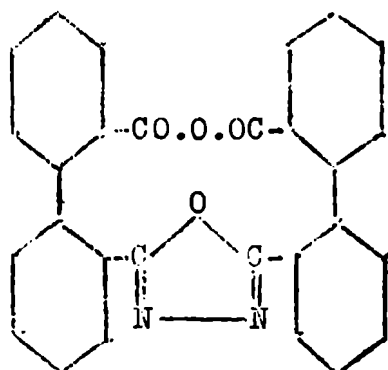
CO₂ encontrado.....mg. 15,02

H₂O encontrada.....mg. 2,30

Calculado para C₂₈H₁₉O₈N₃.....C:64,00%-H:3,61%-N:8,00%

Hallado.....C:64,40%-H:4,04%-N:8,01%

ANHIDRIDO FURODIAZOL DE LA N-DIFENOIL, N'-DIFENOIL HIDRACINA



P.F. superior a 360°

10 g de diácido se tratan a reflujo con anhídrido acético unos minutos. La reacción es instantánea. Se deja reposar y se filtra. P.F. superior a 360° . Rendimiento: 95% del teórico.

Insoluble en los disolventes orgánicos comunes, poco soluble en nitrobenzono de donde puede recristalizarse. La insolubilidad en alcanfor no permitió realizar el micrométodo de Rast.

Análisis:

Determinación de N

Sust.....mg. 3,857

N encontrado.....cc 0,204 ($21^{\circ}/763$ mm)

Determinación de C e H

Sust.....mg 6,895

CO₂ encontrado.....mg. 19,125

H₂O encontrada.....mg 2,37

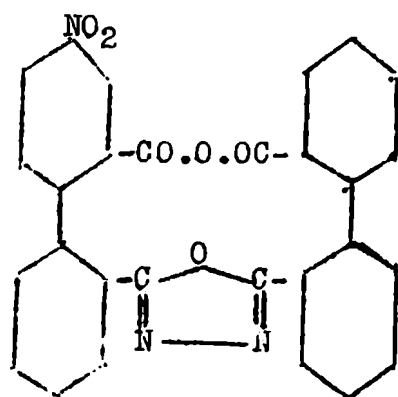
Calculado para C₂₈H₁₆O₄N₂.....C: 75,67%-H: 3,60%-N: 6,30%.-

Hallado.....C: 75,67%-H: 3,84%-N: 6,16%.-

Saponificación del anhídrido furodiazol

Una porción de sustancia fué tratada con soda alcohólica a reflujo 10 minutos, hasta completa disolución. Acidificando precipita el diácido de P.F. 253° . El P.F. mezcla no acusó depresión.

ANHIDRIDO FURODIAZOL DE LA N-4 NITRODIFENOIL, N' DIFENOIL HIDRACINA



P.F. 351°

0,6 g N-4 nitrodifenil, N' difenil hidracina fueron tratados a reflujo 10 minutos con anhídrido acético. La reacción es instantánea. El precipitado obtenido se filtra, se lava con alcohol

Insoluble en casi todos los disolventes orgánicos. Soluble en nitrobenzono del cual se recristalizó y dió P.F. 351°

Análisis:

Determinación de N

Sust.,.....mg. 2,77

N encontrado.....cc. 0,205 (15°/758 mm)

Determinación de C e H

Sust..... mg. 6,247,26

CO₂ encontrado mg. 15,7118,28

H₂O encontrada..... mg. 1,90 2,02

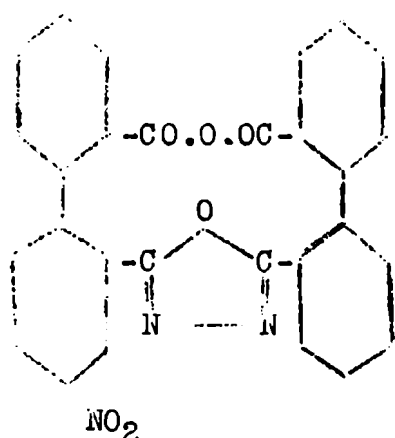
Calculado para C₂₈H₁₅O₆N₃.....C:68,71%-H:3,06%-N:8,58%

Hallado..... C:68,67%-H:3,40% N:8,75%
C:68,65%-H:3,12%

Saponificación del anhídrido furodiazol

Una porción de sustancia fué tratada con soda alcohólica a reflujo 10 minutos, hasta completa disolución. Acidificando precipita el diácido de P.F. 261°. El P.F. mezcla no acusó depresión.

ANHIDRIDO FURODIAZOL DE LA N-4' NITRODIFENOIL, N' DIFENOIL HIDRACINA



P.F. 359°-360°

0,6 g de N-4' nitrodifenil, N'difenil hidracina fueron tratados a reflujo durante 10 minutos con anhídrido acético. La reacción es instantánea. El precipitado obtenido se filtra, se lava con alcohol. Rendimiento: 0,4 g. (66,66% del teórico)

Insoluble en todos los disolventes orgánicos comunes, recristalizado de nitrobenzono dió P.F. 359°-360°.-

Análisis:

Determinación de N

Sust.....mg. 3,520

N encontrado.....cc. 0,260 (17°/761 mm)

Determinación de C e H

Sust.....mg. 5,98

CO₂ encontrado.....mg. 15,08H₂O encontrada.....mg. 1,76Calculado para C₂₈H₁₅O₆N₃.....C:68,71%-H:3,06%-N:8,58%

Hallado.....C:68,77%-H:3,29%-N:8,71%

Saponificación del anhídrido furodiazol

Una porción de sustancia fué tratada con soda alcohólica a reflujo durante 10 minutos, hasta completa disolución. Acidifican- do precipita el diácido de P.F. 252°.-El P.F. mezcla no acusó depresión.-

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado fundamentalmente las reacciones de las monohidracidas difénica y nitrodifénica con anhídrido difénico y nitrodifénico.-

F. O. F. N. - B. A.

Es particularmente interesante la acción que ejerce el anhídrido acético sobre los diácidos obtenidos por el anterior camino.

Con la realización del presente trabajo se han obtenido las siguientes nuevas especies químicas, cuyas propiedades se han descrito:

- 1).-N-difenoil, N'-difenoil hidracina.-
- 2).-Diester metílico de la N-difenoil, N'-difenoil hidracina.-
- 3).-Derivado acetilado del diester metílico de la N-difenoil, N'-difenoil hidracina.-
- 4).-Diethyl hidracida secundaria del ácido difénico.-
- 5).-Diester metílico del ácido 4-nitrodifénico.-
- 6).-Dihidracida del ácido 4-nitrodifénico.-
- 7).-Monohidracida del ácido 4-nitrodifénico.-
- 8).-Hidracida secundaria del ácido 4-nitrodifénico.-
- 9).-N-4 nitrodifenoil, N' difenoil hidracina.-
- 10).-N-4' nitrodifenoil, N' difenoil hidracina.-
- 11).-Anh. furodiazol de N-difenoil, N' difenoil hidracina.-
- 12).-Anh. furodiazol de N-4 nitrodifenoil, N' difenoil hidracina.-
- 13).-anh. furodiazol de N-4' nitrodifenoil, N' difenoil hidracina.-

J. J. N. B.
14-Julio-1927

BIBLIOGRAFIA

- (1).-Hsing y R. Adams.-J. Am. Chem. Soc. 58,587-9 (1936)
- (2).-R. Labriola.-Anales Asoc. Quím. Arg.-25,121 (1937)
- (3).-R. Labriola.-Anales Asoc. Quím. Arg.-25,122 (1937)
- (4).-R. Labriola.- The J. of Org. Chem.- 5,329 (1940)
- (5).-Schmidt y Spoun.-Ber.-55 B,1194-211 (1922) **FORNA.**
- (6).- A.W. Chapman.-J. Chem. Soc. 855 (1939)
- (7).-Moore y Huntress.-J. Am. Chem. Soc.-49,1332 (1927)
- (8).-R. Labriola.-Anales Asoc. Quím. Arg.- 25,125-6 (1937)
- (9).-Meyer y Jacobsbn.-Lehrbuch der Org. Chem. II-3° parte,644.
- (10).-Stollé.-B. 32,797 (1889)
Stern.-J. pr. (2) 69,150 (1904)
- (11).-Günther.-A. 252,67-71 (1898)
Silberrad.-J. Chem. Soc. 77,1189 (1900)
- (12).-Orthner y Reichel.-Práct. Quím. Orgánica.-116
- (13).-L. Vanino.-Org. Preparative.-II,168
- (14).-R. Labriola.-Anales Asoc. Quím. Arg.-25,127 (1937)
-