

Tesis de Posgrado

La degradación de Curtius en hidracidas nitrodifénicas

Salerno, Rosario Alberto

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química 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:

Salerno, Rosario Alberto. (1942). La degradación de Curtius en hidracidas nitrodifénicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0289_Salerno.pdf

Cita tipo Chicago:

Salerno, Rosario Alberto. "La degradación de Curtius en hidracidas nitrodifénicas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0289_Salerno.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

DOCTORADO EN QUIMICA

TRABAJO DE TESIS

Rosario A. Salerno

1942

Tesis: 289

A handwritten signature in cursive script, reading "Rosario A. Salerno", written over a horizontal line.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

Bs. As.

LA DEGRADACION DE CURTIUS

EN

HIDRACIDAS NITRODIFENICAS

Al Dr. Rafael Labriola agradezco los consejos con que me ha guiado en la presente Tesis.-

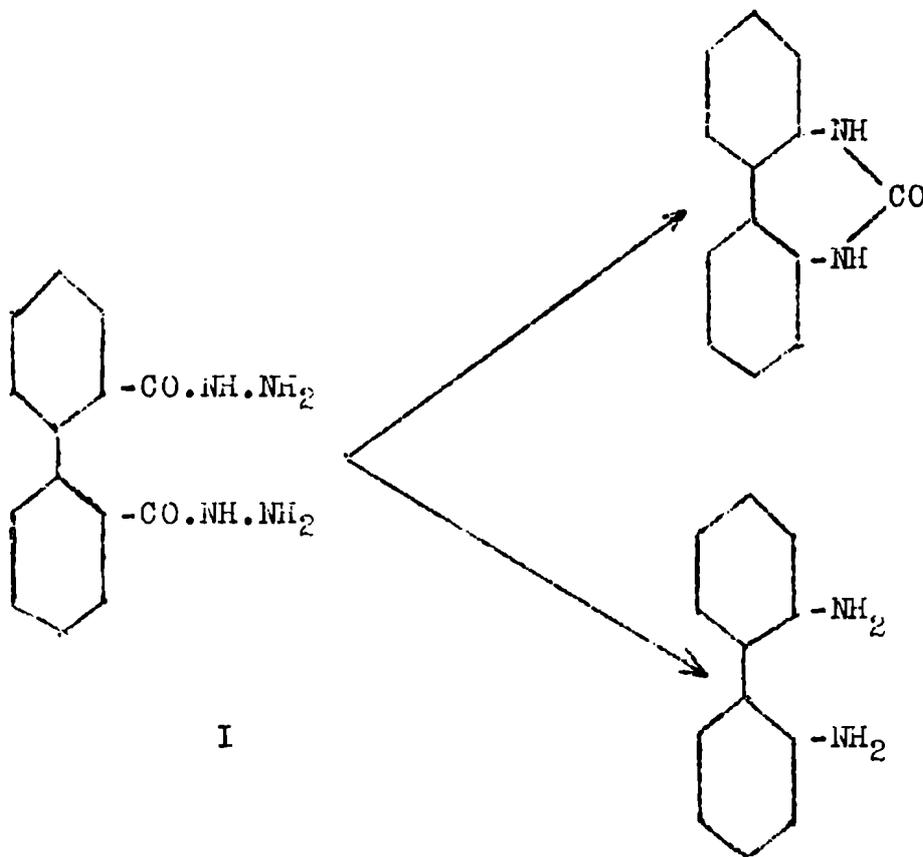
Al Dr. Venancio Deulofeu mi reconocimiento por las facilidades acordadas.

PEÑA

Este trabajo fué realizado en el Laboratorio
de Química Orgánica de Ingeniería Industrial y
D
Doctorado en Ciencias Naturales

La degradación de Curtius sobre las hidracidas difénicas ofrece diversos aspectos químicos que son de verdadero interés.-

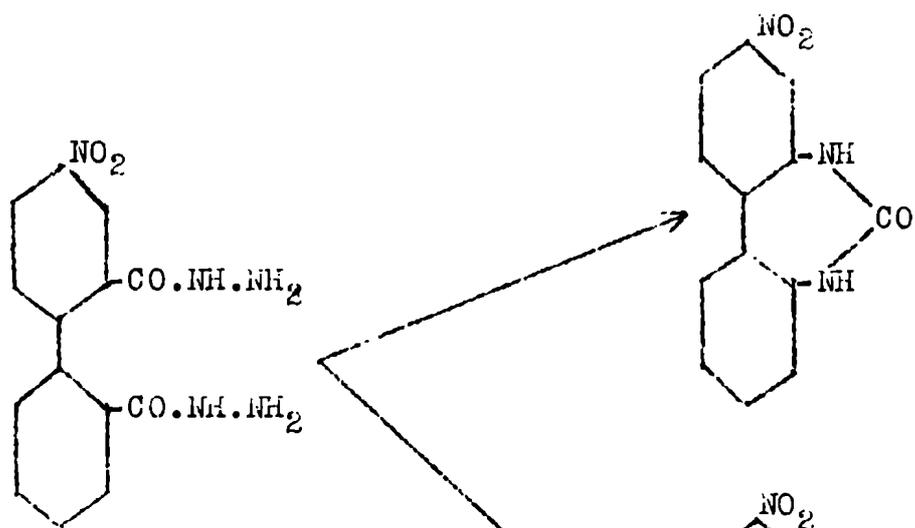
En parte el proceso ocurre normalmente, en particular sobre las dihidracidas del ácido difénico (I):



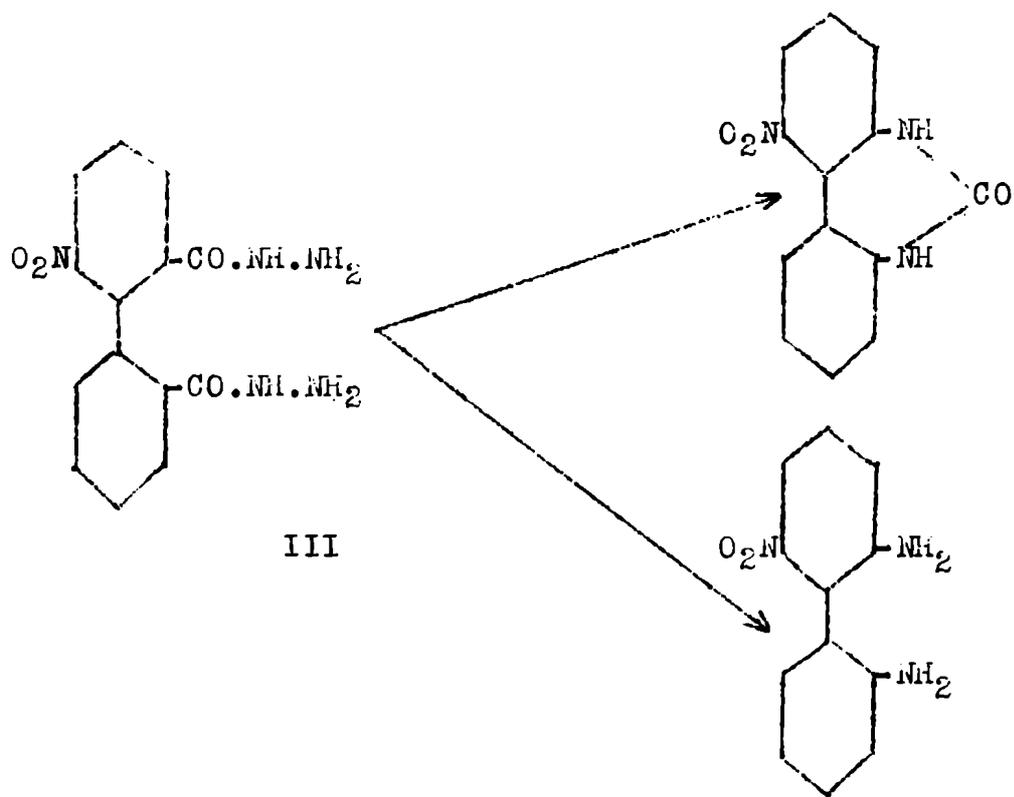
En las dihidracidas del ácido 4-nitrodifénico (II) y del 6-nitrodifénico (III) ocurre un proceso análogo.-

Este proceso se desvía de su curso normal en la monohidrácida difénica (IV) como lo hiciera notar Labriola (1).-

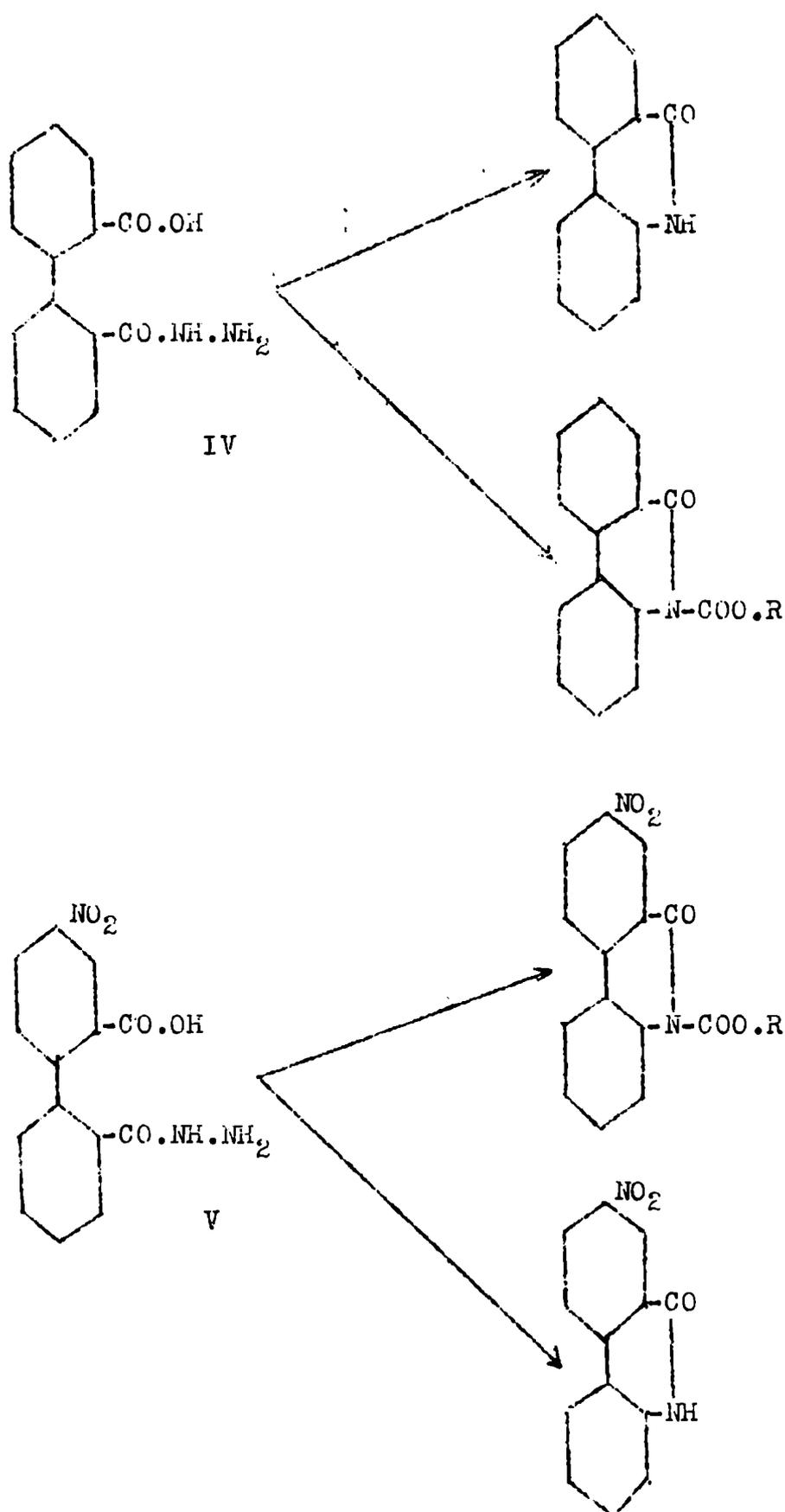
En la 4-nitromonohidrácida difénica (V) el proceso también desvía de su curso normal, como se describe en la presente tesis.-



II

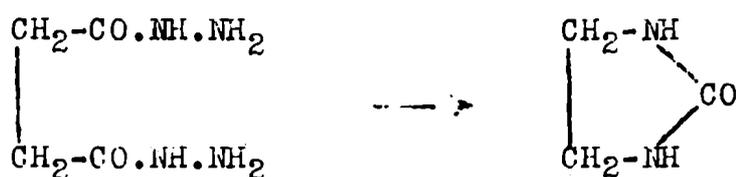


III

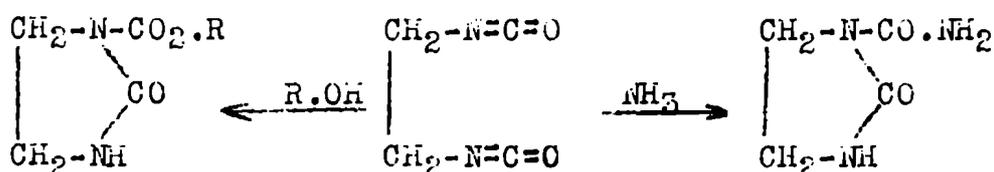


Algunas acciones degradativas anormales ya son conocidas:

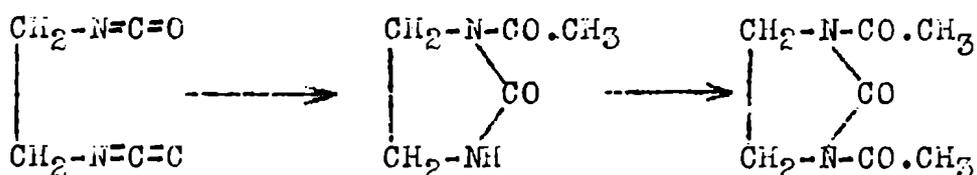
Curtius aplicó con gran extensión su método degradativo a los ácidos bibásicos. Este y sus colaboradores indicaron la posible formación de cuerpos ciclados cuando el número de átomos de carbonos del ácido original era favorable para tales estructuras (2).-



También G.Schroeter y Chr. Seidler ⁽³⁾ se refieren en una comunicación sobre la descomposición espontánea del cloruro del cianacético, a un trabajo de Nussbaeg (Tesis doctoral, disertación inaugural) cuyo original no hemos podido consultar, quien preparó el diisocianato de la etilendiamina y observa que este etilendiisocianato no da con los alcoholes, fenoles y aminas: el etilendiuretano y etilenurea obtenidos por Curtius ⁽⁴⁾ a partir de la diazida succínica calentada con alcoholes, sino que reacciona solamente con una molécula de alcohol o amina formando ésteres cíclicos alofánetiléicos o etilen biuret



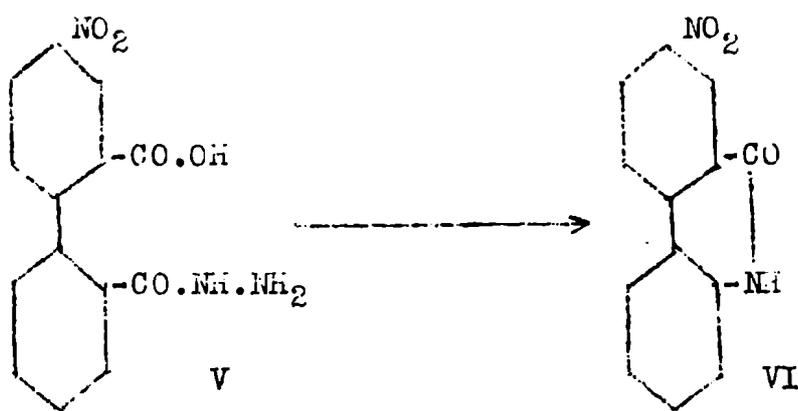
Procesos similares a éste encuentran Naegeli y Leudorff ⁽⁵⁾ al degradar el anterior etilendiisocianato en presencia de ácido acético y anhídrido acético.



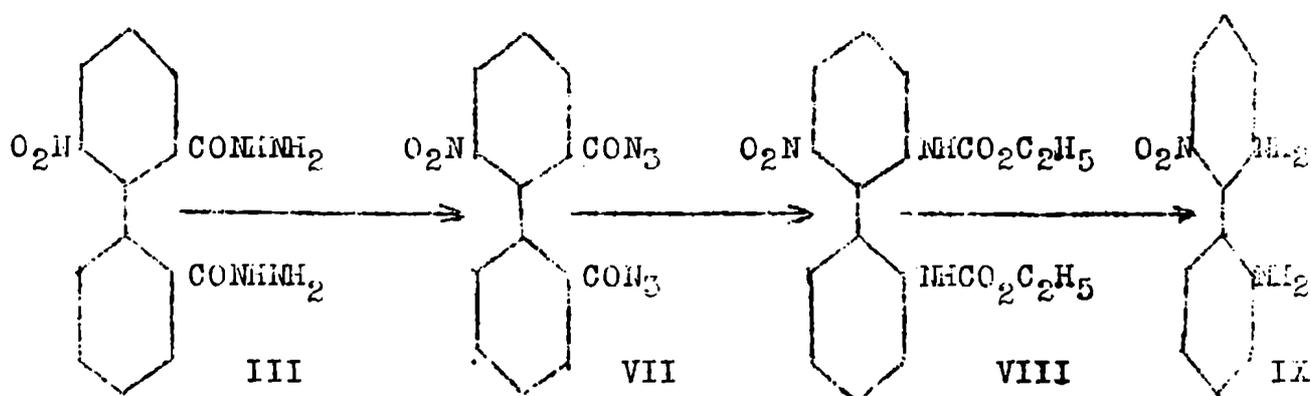
y de otras degradaciones de Curtius modificadas se ocupan además en otras publicaciones los últimos autores citados.-

Para demostrar la estructura de la 4-nitromonohidracida difé-

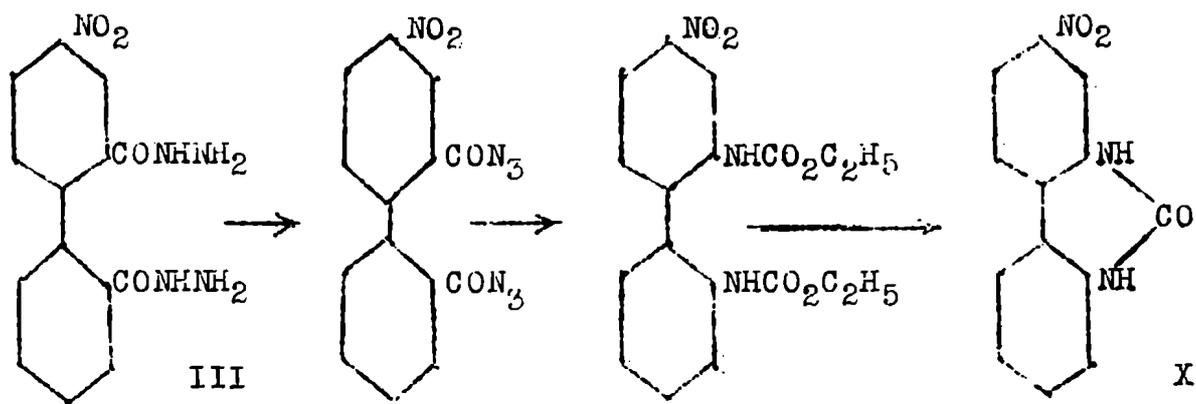
nica(V) hizo Felitte⁽⁶⁾ su degradación de donde resultó la 7-nitrofenantridona (VI)



La 6-nitrodifendihidracida (III) fué ahora degradada. La correspondiente diazida (VII) descompuesta en alcohol produjo el diuretano (VIII) que saponificado debió dar lugar a la formación de la 6-nitro 2,2' diamino bifenilo (IX) y la 6-nitro difenilenurea. Este último cuerpo no alcanzó a ser aislado, mientras que pudo aislarse la diamina

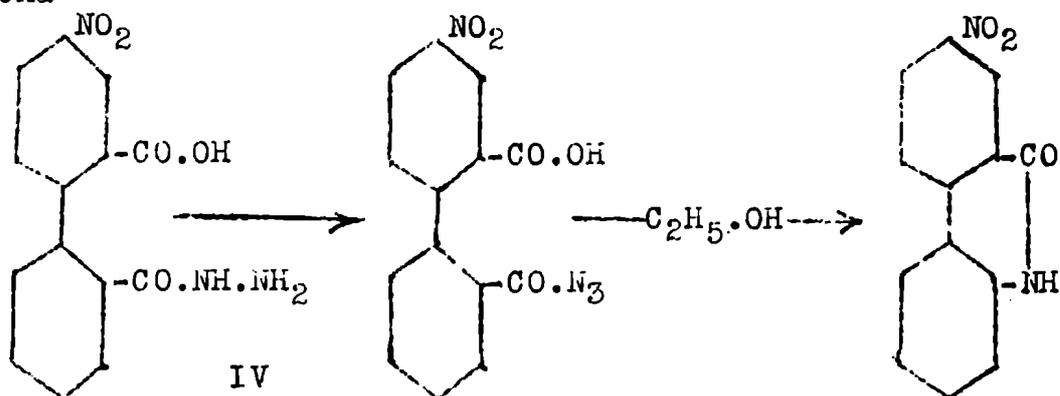


De una manera análoga reaccionó la dihidracida del 4-nitrodifénico (II) de donde no se pudo aislar la diamina y en cambio se obtuvo la 4-nitro difenilenurea (X)

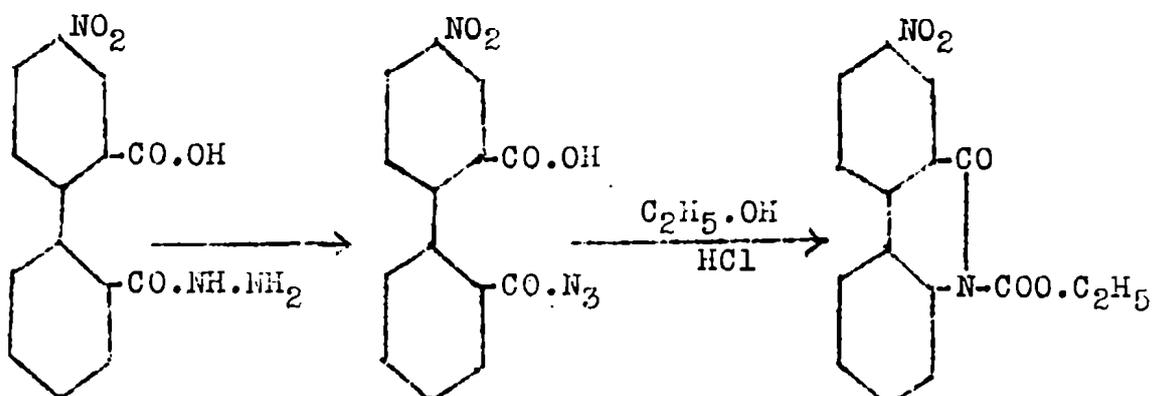


Del 6-nitrodifénico no fué posible obtener el respectivo anhídrido como ya lo hicieron notar Bell y Robinscn⁽⁷⁾.-

En cambio el 4-nitrodifénico da fácilmente su anhídrido que por acción del hidrato de hidracina produce la monohidracida, de la cual se obtiene al degradarla en etanol absoluto la 7-nitrofenantridona

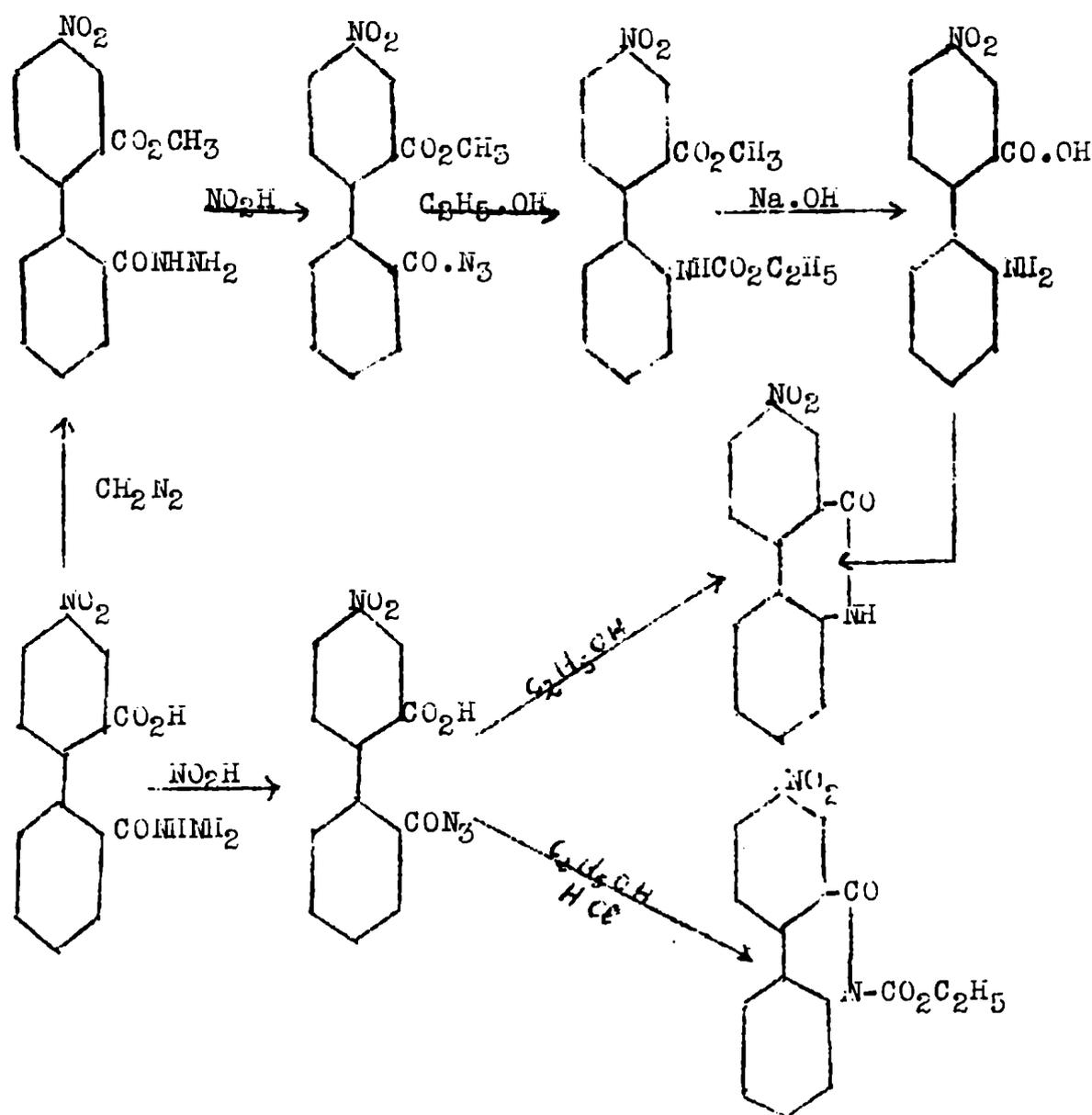


En cambio, si el disolvente es alcohol casi saturado de HCl gaseoso seco, se aislan los cuerpos que resultan ser N-derivados de la 7-nitrofenantridona

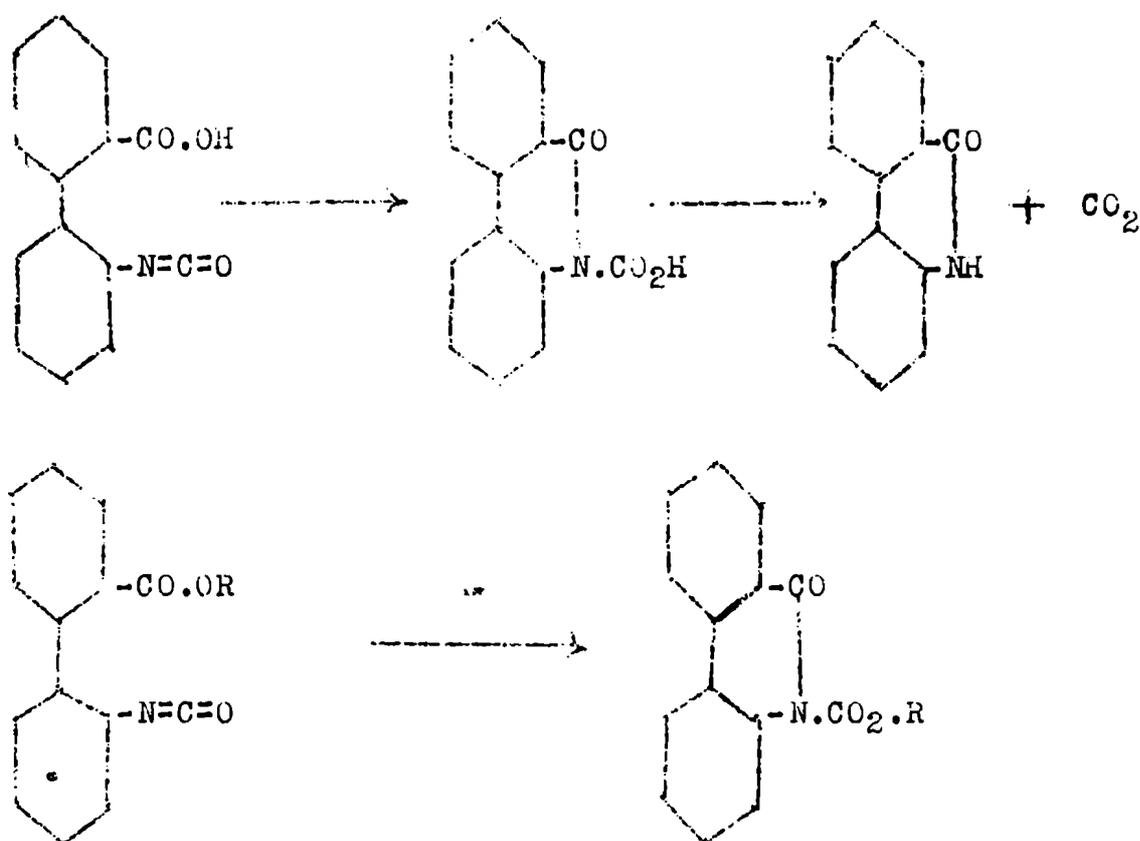


De esta manera reacciona la monoazida del ácido 4-nitro difénico al degradarla en los alcoholes metílico, etílico, ciclo hexanol, etc..Hacen excepción el trimetil carbinol y el o-metil ciclo hexanol, en cuyos casos se aisló la 7-nitrofenantridona.

La interpretación del mecanismo de esta reacción no resulta muy claro al compararlo con otras experiencias hechas con este fin en el curso del trabajo.No sin dificultad se logró separar el éster metílico de la monohidrácida del ácido 4-nitrodifénico por acción del diazometano y esta hidrácida fué sometida a la degradación de Curtius, cuyas fases se ilustran en el siguiente esquema y se comparan con los derivadox del ácido:



Como vemos la degradación del éster es completamente normal, no revela ninguna inter-reacción entre las funciones éster metílico y azida o su inmediata isocianato, lo cual hubiera favorecido una interpretación racional del segundo proceso, pues el distinto comportamiento con alcohol o alcohol-ácido se debería a que la reacción se verificaría entre carboxilo e isocianato o entre carboxilo esterificado por acción del HCl e isocianato

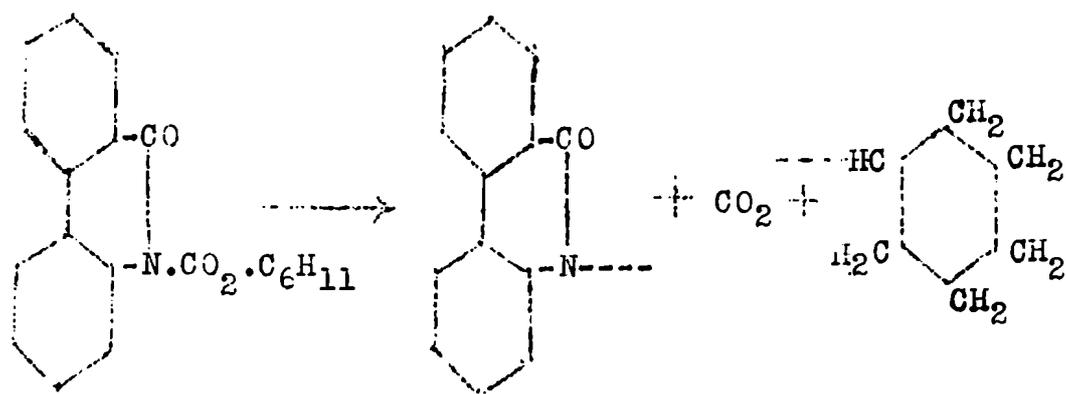


Por el momento carecemos de suficientes datos experimentales como para rechazar de plano esta última sugestión, fundada en los resultados obtenidos de la degradación del éster monoazida, pero si llegan a feliz término nuevos trabajos que se emprenderán con los isocianatos respectivos, tal vez podamos sacar de ellos alguna conclusión útil.-

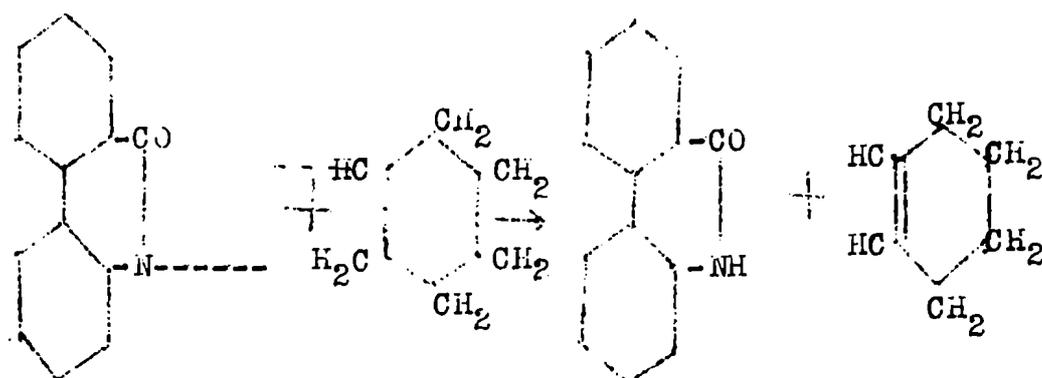
Los N-carboxiésteres se presentan como cuerpos estables, bien

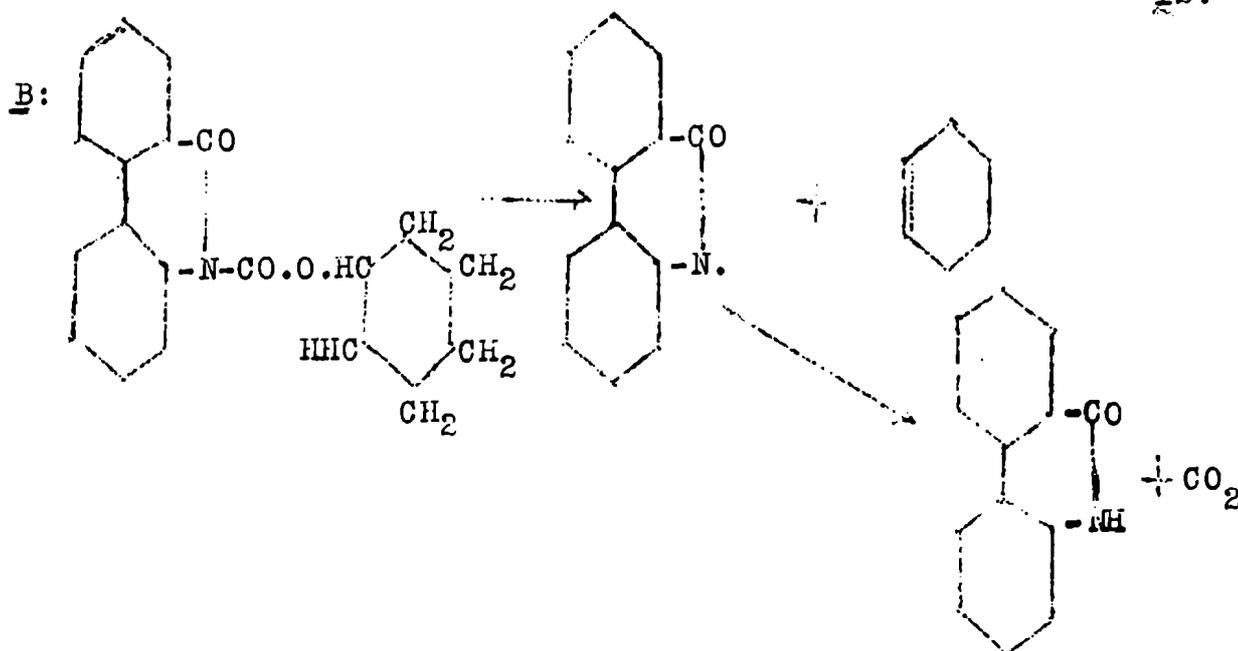
crystalizables que saponifican con distinta facilidad y que se descomponen por acción del calor, sobre todo los ésteres del ciclohexanol, de una manera interesante. Calentados por encima de su punto de fusión se descomponen produciendo fenantridona, CO_2 y una olefina. La descomposición podría haberse desarrollado de dos maneras. Una, que implicaría la presencia de radicales libres transitoriamente en la reacción, y otra por simple reacción intermolecular sin pasar por la fase de radicales con pérdida de una molécula de agua. Los dos esquemas que corresponderían serían:

A:
I-



II-



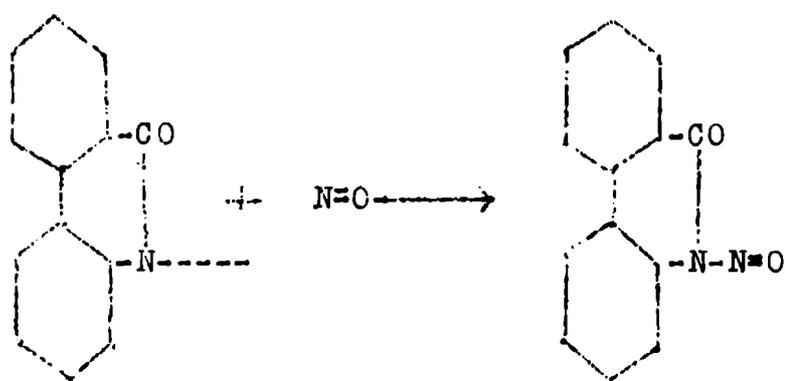


Por lo pronto, la presencia de fenantridona quedó perfectamente demostrada, al aislarla del medio reaccionante; el CO_2 fué demostrado cualitativamente y otras valorado, para tener con este dato la magnitud del proceso. Respecto del ciclo hexene, debido a las cantidades de sustancias con que se operó no lo pudimos aislar. El olor del ciclo hexene era bien evidente y de todos modos no quedó duda de la existencia de una olefina: decoloración de solución de permanganato de potasio y de bromo en tetracloruro de carbono.-

Las descomposiciones se realizaron:

1ª.- En presencia de nitrógeno, descomponiendo la sustancia térmicamente en seco o con disolventes de alto punto de ebullición. No se observó presencia de coloración, pero aún para esto sería menester que el radical tuviera cierta estabilidad y una vida más o menos larga.-

2ª.- En presencia de óxido de nitrógeno, con el fin inmediato de atrapar el probable radical nitrogenado



Sin embargo, no pudo ser aislado ningún N-nitroso cuerpo o sus probables productos de transposición. Empleando soluciones de nitrobenzeno se observó una coloración verdosa durante la descomposición que desaparecía paulatinamente. Aún queda por demostrar la presencia o ausencia de hidrógeno activo en el medio reaccionante.-

Sin duda será un dato de mérito para la aclaración de este aspecto del problema.-

P A R T E E X P E R I M E N T A L

Fenantrenoquinona:Preparada según el método de Orthner y Reichel⁽⁸⁾

Acido difénico:Preparado según el método de A.W.Chapman, por oxidación de la fenantrenoquinona con agua oxigenada en medio acético⁽⁹⁾

Anhidrido difénico:Preparado según el método de L. Vanino⁽¹⁰⁾.-

Monohidracida difénica:Preparada según el método de Labriola⁽¹¹⁾.-

2-Nitrofenantrenoquinona y 4-Nitrofenantrenoquinona:Preparada según el método de J. Schmidt y O. Spoun⁽¹²⁾.-

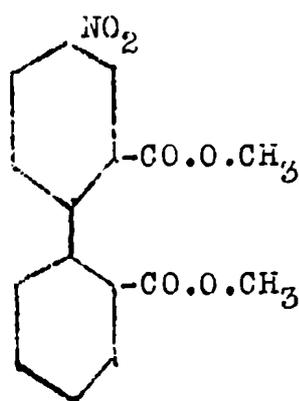
Anhidrido 4-nitrodifénico:Preparado según el método de F. J/ Moore y E. H. Huntrees⁽¹³⁾.-

Nitroso metil urea:Preparada según el método de Organic Synthesis⁽¹⁴⁾

Diazo metano:Preparado según el método de Organic Synthesis⁽¹⁵⁾.-

P R E P A R A C I O N E S D E T E S I S

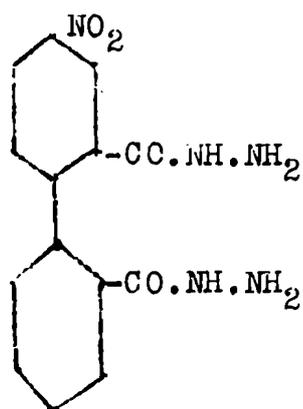
DIESTER METILICO DEL ACIDO 4-NITRODIFENICO



P.F.:96°

Fué preparada a partir de 4 g. de ácido 4-nitrodifénico, de acuerdo al procedimiento clásico disolviéndolo en HCl saturado de HCl. Se obtuvieron 3,8 g. (87% del teórico)

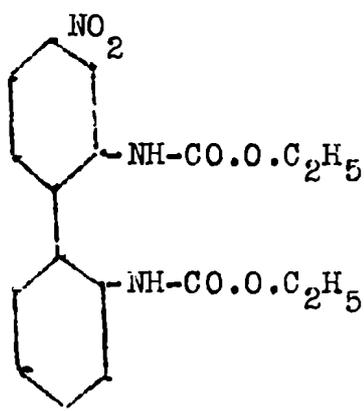
DIHIDRACIDA DEL ACIDO 4-NITRODIFENICO



P.F.:209°

Esta hidracida, que ya la había preparado Felitte, fué obtenida nuevamente a partir de 3,4 g. de diéster metílico e hidrato de hidracina: se obtuvieron 3,06 g. de dihidracida (90 % del teórico)

4-NITRO 2,2' DIFENILEN CARBAMATO DE ETILO



P.F.:185°

1 g. de dihidracida del ácido 4-nitrodifénico se disuelve en HCl. A esta solución, contenida en un vaso de precipitación y refrigerada exteriormente, se le agrega solución acuosa de nitrito de sodio al 10 %. La diazida que precipita se toma con éter, se pasa a un embudo de decantación, se separa la solución etérea, se lava dos o tres veces con agua fría, se seca con cloruro de calcio y luego se vierte sobre alcohol absoluto. Se deja reposar 24 horas, se concentra a mitad de volumen y precipita el carbamato de P.F.:178°.

Recristalizada de acético dió P.F.:185°.Rend. 0,59 g.

ANALISIS

Determinación de N.

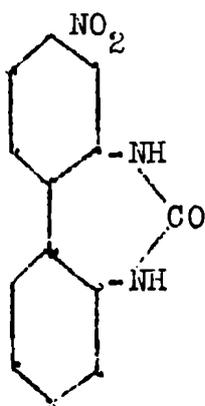
Sust.....mg. 7,05

N encontradocc. 0,680 (18°/764 mm)

Calculado para $C_{18}H_{19}O_6N_3$ N: % 11,26

Hallado..... N: % 11,37

4-NITRO DIFENILEN UREA



P.F.:285°

0,5 g. del diuretano del 4-nitro se hierven a reflujo durante 3 ó 4 horas en solución alcohólica de K.OH al 3%.-

Se aisló la difenilen urea de P.F. 285°.-

ANALISIS

Determinación de C e H

Sust.....mg. 4,01

CO₂ encontrado.....mg. 9,02

H₂O encontrada.....mg. 1,36

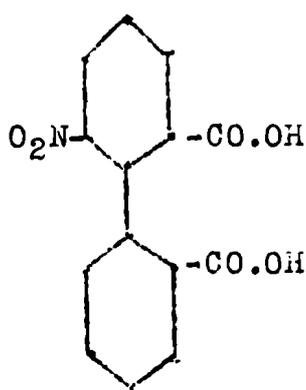
Calculado para $C_{13}H_9O_3N_3$C: % 61,17-H: % 3,52

Hallado.....C: % 61,35-H: % 3,79

ACIDO 6-NITRODIFENICO

10 g. de 4-nitrofenantrenoquinona, 50 cc. de ácido acético y 50 cc. de agua oxigenada (20 volúmenes) se introducen en un balón y se

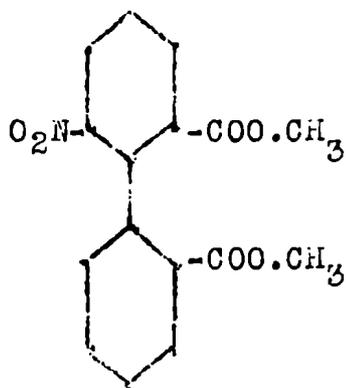
hierven a reflujo durante 3 horas y se deja enfriar.-



P.F.:242°

El precipitado obtenido, así como el líquido acético se alcalinizan con hidróxido de sodio y se filtra. El filtrado es acidificado con HCl en caliente hasta reacción ácida al Rojo Congo. El ácido precipita entonces.-Rendimiento 9,2 g. (86% del teórico)

DIESTER METILICO DEL ACIDO 6-NITRODIFENICO



P.F.:88°

2g. de ácido 6-nitrodifénico se disolvieron en frío en alcohol metílico y luego fué saturada la solución con HCl gaseoso seco. Se dejó reposar 24 horas, se concentró el líquido a mitad de su volumen de donde precipitó el diester metílico de P.F:86°. Recristalizado de alcohol dió P.F.:88°.-Rendimiento: 1,61 g. (70 % del teórico)

ANALISIS

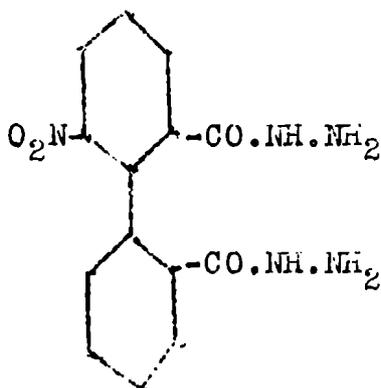
Determinación de N.

Sust.....mg. 5,59

N encontrado.....Cc. 0,210 (17°/762)

Calculado para $C_{16}H_{13}O_6N$N: % 4,44
 hallado.....N: % 4,43

DIHIDRACIDA DEL ACIDO 6-NITRODIFENICO



P.F.: 184°

3,4 g. de diéster del ácido 6-nitrodifénico y 7 cc. de hidra-
 de hidracina se disolvieron en 40 cc. de alcohol absoluto y calentados a reflujo durante 4 horas. Se dejó enfriar y evaporar lentamente el alcohol. Precipitó la dihidracida de P.F.: 180°. Recristalizado en alcohol dió P.F.: 184°. -Rendimiento: 2,9 g. (85 % del teórico).

ANÁLISIS

Determinación de C e H

Sust.....mg. 5,61

CO₂ encontrado.....mg. 11,05

H₂O encontrada.....mg. 2,21

Determinación de N.

Sust.....mg. 5,48

N encontrado.....cc. 1,06 (19°/758 mm.)

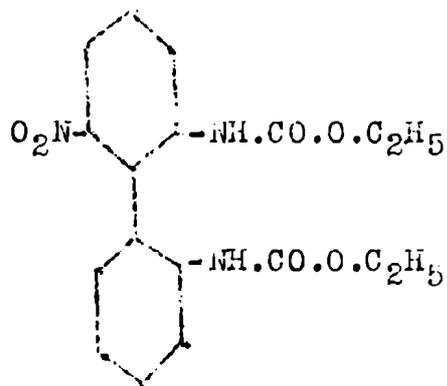
Calculado para $C_{14}H_{13}O_4N_5$C: % 52,33-H: % 4,12-N: % 22,22

hallado.....C: % 53,70-H: % 4,40-N: % 22,54

6-NITRO 2,2' DIFENILEN CARBAMATO DE ETILO

1 g. de dihidracida del ácido 6-nitrodifénico fueron tratados

de manera análoga a la dihidracida del ácido 4-nitrodifénico.-



P.F.:119°

Se obtuvieron 0,84 g. (82% del teórico) del diuretano correspondiente de P. F.:119°.-

ANALISIS

Determinación de C e H

Sust.....mg.	5,49
CO ₂mg.	11,64
H ₂ O encontrada.....mg.	2,79

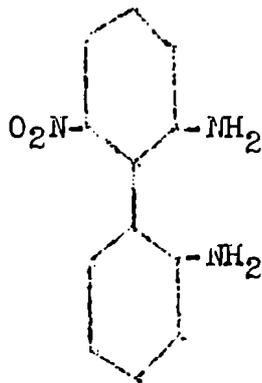
Determinación de N.

Sust.....mg.	5,29
N encontrado.....cc.	0,520 (18°/762 mm.)

Calculado para C₁₉H₁₉O₆N₃.....C:57,90-H:5,09-N:11,26

Hallado.....C:57,82-H:5,67-N:11,40

6-NITRO 2,2' DIAMINO BIFENILO

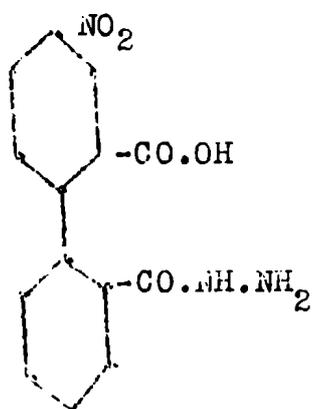


0,5 g. de diuretano del 6-nitro, se hierven a reflujo durante 3 ó 4 horas en solución alcohólica de K.OH al 3 %.

No se pudo aislar la 6-nitro difenilén urea. Se obtuvo en pequ.

ño rendimiento un cuerpo que por sus propiedades corresponde a la diamina, pero que no pudo ser logrado suficientemente puro para análisis.-

MONOHIDRACIDA DEL ACIDO 4-NITRODIFENICO



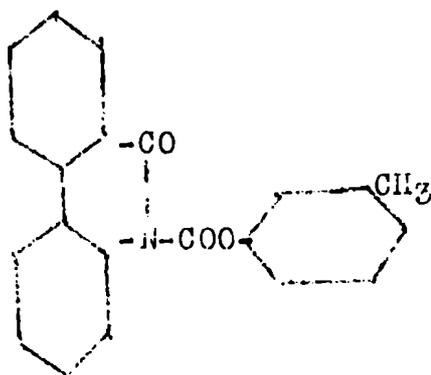
P.F.:200°

Fué nuevamente preparada por acción del hidrato de hidracina sobre el anhídrido del ácido 4-nitrodifénico.

Hemos alcanzado en esta oportunidad un rendimiento del 87% sin haber logrado todavía la separación del isómero 4'-nitro monohidrácida difénica.

A partir de 5 g. de anhídrido 4-nitro difénico se obtuvieron 4,87 g. de monohidrácida 4-nitro difénico lo que da un rendimiento de 87 %.-

N-CARBOXI-META METIL CICLO HEXIL FENANTRIDONA



P.F.:161°

En un vaso de precipitados se colocan 2 g. de monohidracida difénica en solución clorhídrica. Se cubre con una capa de éter, refrigerando exteriormente y con una pipeta se agrega solución acuosa de nitrito de sodio al 10%, cuidando de que el extremo de la pipeta llegue al fondo del vaso.-

Se pasa a un embudo de decantación, se separa el agua, se lava dos veces con agua fría, se seca con cloruro cálcico y se vierte la solución etérea sobre m-metil ciclo hexanol saturado de HCl gaseoso seco; en la proporción de 1 de éter y tres de alcohol.-

Se deja evaporar el éter a temperatura ambiente y el m-metil ciclo hexanol se separa por arrastre con vapor de agua. En el bulón de destilación precipita la N-carboxi-m-metil ciclo hexil fenantridona, sólido cristalino que funde a 155°. Recristalizado de alcohol dió P.F.:161°

Se obtuvieron 1,95 g. (75% del teórico).-

ANALISISDeterminación de C e H

Sust.....mg. 5,74

CO₂ encontradomg.15,86

H₂O encontrada.....mg. 3,38

Determinación de N.

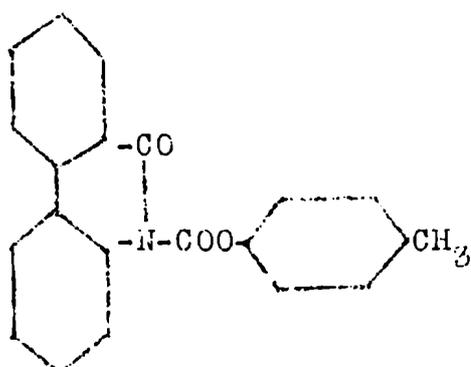
Sust.....mg. 5,37

N encontrado.....cc. 0,191 (16°/761 mm.)

Calculado para C₂₁H₂₁O₃NC:75,22-H:6,26-N:4,17

HalladoC:75,34-H:6,59-N:4,11

N-CARBOXI-PARA METIL CICLO HEXIL FENANTRIDONA



P.F.:183°

La técnica seguida es análoga a la anterior.

2 g. de monohidracida difénica dieron con p-metil ciclo hexanol; 2,21 g. de N-carboxi-p-metil ciclo hexil fenantridona (85% del teórico).-P.F.:1,76°. Recristalizada de alcohol dió P.F. 183°.-

ANALISIS

Determinación de C e H

Sust.....mg. 4,53

CO₂ encontrado.....mg. 12,53

H₂O encontrada.....mg. 2,52

Determinación de N

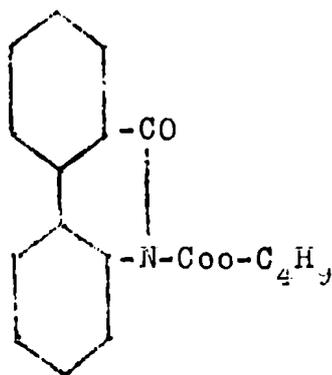
Sust.....mg. 5,45

N encontrado.....cc. 0,182 (13°/765 mm.)

Calculado para C₂₁H₂₁O₃NC:75,22-H:6,26-N:4,17

HalladoC:75,44-H:6,22-N:4,03

ESTER BUTILICO DE LA N-CARBOXI-FENANTRIDONA



P.F. 109°

La técnica seguida es análoga a las anteriores, pero la eliminación del exceso de alcohol se hace al baño maría.-

1 g. de monohidracida difénica dió 0,64 g. del éster butílico de P.F.:105° (73% del teórico).-Recristalizada de alcohol dió P.F. 109°

ANALISISDeterminación de N

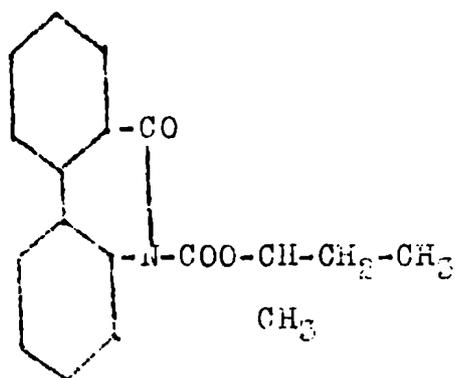
Sust.....mg. 4,97

N encontradocc. 0,213 (16°/768 mm)

Calculado para $C_{18}H_{17}O_3N$ N:º 4,74

Hallado N:º 5.10

ESTER BUTILICO SECUNDARIO DE LA N-CARBOXI-FENANTRIDONA



P.F.:106°

La técnica seguida es análoga a la anterior.-1 g. de monohidracida difénica dió 0,71 g. del éster butílico secundario (82% del

teórico) de P.F.:102°.-Recristalizado de alcohol dió P.F.:106°.-

ANALISIS

Determinación de N

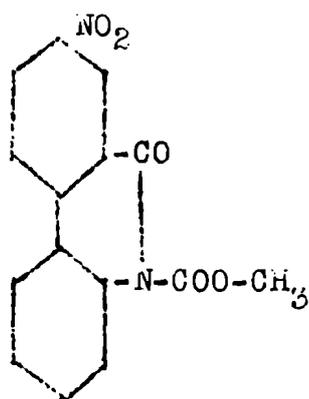
Sust.....mg 4,74

N encontradocc. 0,191 (16°/759 mm)

Calculado para $C_{18}H_{17}O_3N$ N: % 4,74

Hallado..... N: % 4,75

ESTER METILICO DE LA N-CARBOXI-7-NITRO-FENANTRIDONA



P.F.:213°

Se la obtiene por un proceso análogo al ya indicado para la obtención de los N-carboxi-alquil derivados de la monohidracida del ácido difénico.

La azida derivada de 2 g. de 4-nitromonohidracida difénica descompuesta en el alcohol metílico saturado de HCl dió 1,98 g. del éster metílico de la N-carboxi-7-nitrofenantridona (84 % del teórico) de P.F.:208°.-Recristalizada de alcohol dió 213°.-

ANALISIS

Determinación de C e H

Sust.....mg. 4,70

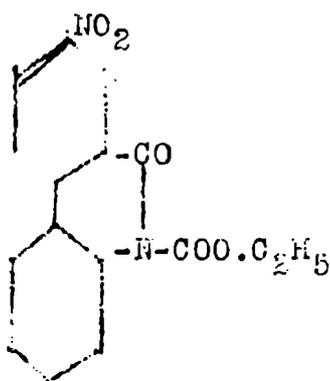
CO₂ encontradomg. 10,53

H₂O encontradamg. 1,58

Calculado para $C_{15}H_{10}O_5N_2$ C: % 60,40-H: % 3,35

HalladoC: % 61,09-H: % 3,75

ESTER ETILICO DE LA N-CARBOXI-7-NITROFENANTRIDONA



P.F.:163°

El proceso es análogo al anterior.-2g. de nitromonohidracida difénica se transformaron en su azida que al descomponerla en alcohol etílico produjeron 1,58 g. de éter etílico de la N-carboxi-7-nitrofenantridona (79% del teórico) de P.F.:159°.-Recristalizada de alcohol dió P.F.:163°

ANALISISDeterminación de C e H

Sust.....mg.	5,025
CO ₂ encontrado.....mg.	11,39
H ₂ O encontrada.....mg.	1,84

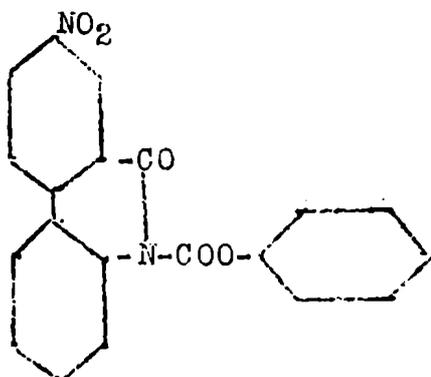
Determinación de N

Sust.....mg.	4,75
N encontrado.....cc.	0,387 (24°/756 mm)

Calculado para C₁₆H₁₂O₃N₂C:61,53-H:3,34-N:9,97

HalladoC:61,80-H:3,09-N:9,31

N-CARBOXI-CICLO HEXIL 7-NITROFENANTRIDONA



P.F.:208°

El proceso es análogo al correspondiente en la serie de la fenantridona.-

La azida de 2 g. de 4-nitromonohidracida descompuesta en ciclohexanol dieron 2,11 g. de N-carboxi-ciclohexil 7-nitrofenantridona (87% del teórico) de P.F.:197°.-Recristalizada de alcohol dió P.F.: 208°

ANALISIS

Determinación de C e H

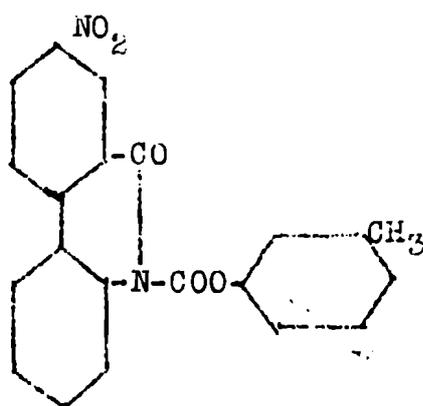
Sust.....	mg.	4,411
CO ₂ encontrado.....	mg.	10,59
H ₂ O encontrada.....	mg.	1,79

Determinación de N

Sust.....	mg.	6,695
N encontrado	cc.	0,456 (20°/758 mm)

Calculado para C ₂₀ H ₁₈ O ₅ N ₂	C: %65,57-H: %4,91-N: %7,65
Hallado	C: %65,48-H: %4,53-N: %7,90

N-CARBOXI META METIL CICLO HEXIL 7-NITROFENANTRIDONA



P.F.:185°

El proceso es análogo al correspondiente en la serie de la fenantridona.-

La azida de 2 g. de 4-nitromonohidracida difénica descompuesta en m-metil ciclohexanol dieron 1,94 g. de N-carboxi-m-metil ciclo

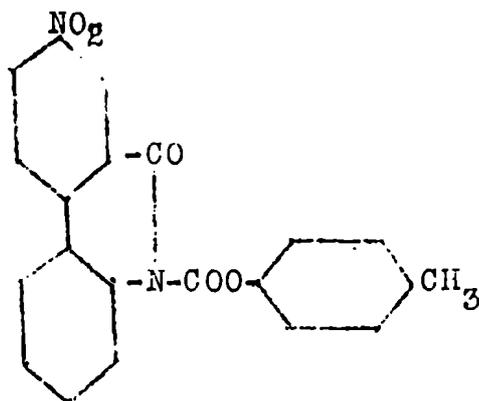
hexil 7-nitrofenantridona (77% del teórico) de P.F.: 175°. -Recristalizada de alcohol dió P.F.:185°

ANALISIS

Determinación de C e H

Sust.....	mg.	5,21
CO ₂ encontrado.....	mg.	12,62
H ₂ O encontrada.....	mg.	2,90
Calculado para C ₂₁ H ₂₀ O ₅ N ₂	C: %	66,31-H: %5,26
Hallado.....	C: %	66,07-H: %6,20

N-CARBOXI PARA METIL CICLO HEXIL 7-NITROFENANTRIDONA



P.F.: 211°

El proceso es análogo al correspondiente en la serie de la fenantridona.-

La azida de 2 g. de 4-nitromonohidracida descompuesta en p-metil ciclo hexanol dió 2,15 g. de N-carboxi p-metil ciclo hexil 7-nitrofenantridona (85% del teórico) de P.F.: 206°. -Recristalizada de alcohol dió P.F.:211°

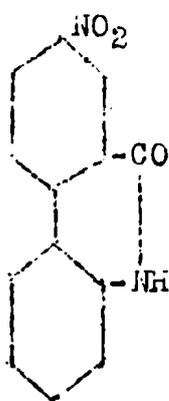
ANALISIS

Determinación de C e H

Sust.....	mg.	5,31
CO ₂	mg.	12,91
H ₂ O encontrada.....	mg.	2,50

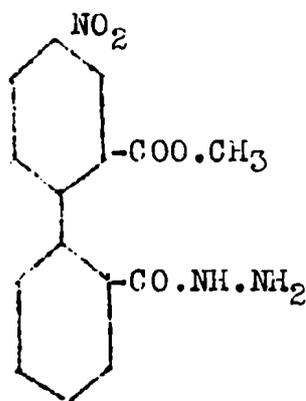
Calculado para $C_{21}H_{20}O_5N_2$C:66,31-H:5,26
 HalladoC:66,29-H:5,27

Si bajo las mismas condiciones experimentales se descompone la azida del 4-nitromonohidracida difénica, en alcoholes exentos de HCl, se aíslan de los mismos la 7-nitrofenantridona



P.F.:290°

ESTER METILICO DE LA 4-NITROMONOHIDRACIDA



P.F.:151°-152°

Se disuelve 1 g. de 4-nitromonohidracida en alcohol metílico y se le agrega agitando la solución etérea de diazo metano.-

Terminada la adición se lleva a sequedad en desecador sobre sulfúrico. El residuo es tomado con alcohol metílico, decolorado con carbón animal, filtrado y mantenido en la heladera hasta que la cristalización del éster se haya completado.

El precipitado cristalino así obtenido pesa 0,3 g. y después de sucesivas cristalizaciones, en metanol, se obtienen 150 mg. de éster de P.F.:152°.-

ANALISIS

Determinación de C e H

Sust.....mg.	4,94
CO ₂ encontrado.....mg.	10,36
H ₂ O encontrada.....mg.	2,22

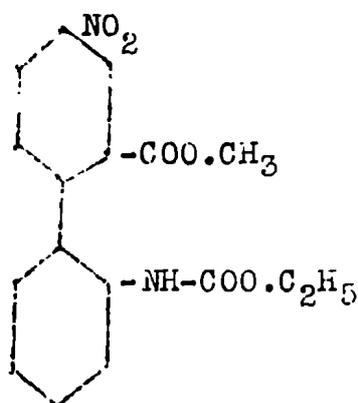
Determinación de N

Sust.....mg.	5,517
N encontrado.....cc.	0,657 (22,5°/756 mm)

Calculado para C₁₅H₁₃O₅N₃.....C:57,14-H:4,12-N:13,33

Hallado.....C:57,08-H:4,81-N:13,68

4-NITRO 2-CARBOMETOXI 2'-BIFENILO CARBAMATO DE ETILO



P.F.:107°

Aplicando la degradación de Curtius en el éster anterior se obtiene el uretano correspondiente, cuya fórmula antecede.

100 mg. de la sustancia de P.F.:152° se trataron en medio clorhídrico y frío con solución de nitrito de sodio. Se separó, precipitada, la azida, la cual fué extraída con éter. Secado el éter se echó en etanol absoluto. Se evaporó a sequedad obteniéndose 63 mg. del uretano cuyo P.F. alcanzó a 107°.-

ANALISISDeterminación de C e H

Sust.....mg.	5,04
CO ₂ encontrado.....mg.	11,10
H ₂ O encontrada.....mg.	2,41

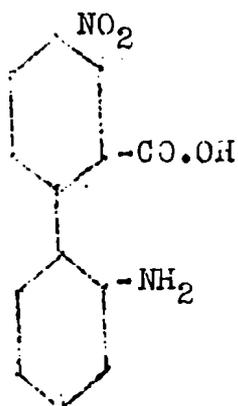
Determinación de N

Sust.....mg.	5,67
N encontrado.....cc.	0,407 (18°/767 mm)

Calculado para C₁₇H₁₆O₆N₂.....C:59,30-H:4,65-N:8,13

Hallado.....C:59,98-H:5,34-N:8,49

ACIDO 4-NITRO 2-CARBOXI 2'-AMINO BIFENILO



P.F.:345°

El anterior uretano al ser tratado con soda 2N. en medio alcohólico, se saponifica. Después de breve ebullición se acidifica la solución formándose un precipitado amarillo. Repetidas cristalizaciones del mismo en ácido acético proporcionan un cuerpo de P.F;345° cuyo análisis elemental concuerda con el calculado para el ácido 4-nitro 2 carboxi, 2' amino biphenilo.-

ANALISISDeterminación de C e H

Sust.....mg.	4,512
CO ₂mg.	10,08
H ₂ O encontrada.....mg.	1,44

Determinación de N

Sust.....mg. 3,805

N encontrado.....cc. 0,329 (19°/765 mm.)

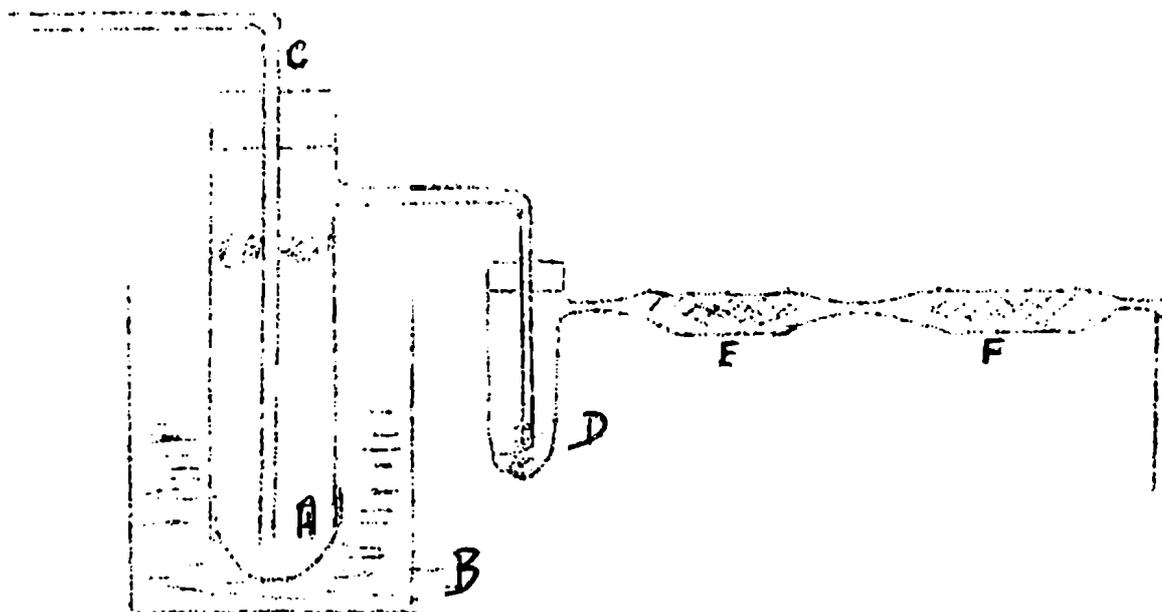
Calculado para $C_{13}H_{10}O_4N_2$C: 60,46-H: 3,87-N: 10,85

Hallado.....C: 60,92-H: 3,56-N: 10,16

DESCOMPOSICION TERMICA DE LOS N-DERIVADOS DE LA FENANTRIDONA

El aparato usado consta en esencia de un tubo A donde se efectúa la descomposición térmica, contenido en un baño sulfúrico. B.

Al tubo A llega por C una corriente de N_2 seco exento de CO_2



D: es un frasco con ácido sulfúrico.

E; es un tubo secador con dehidrita

F: es un tubo con azcarita para retener el CO_2 .

1ª) Descomposición de la N-carboxi ciclo hexil fenantridonaa) Descomposición en corriente de N_2

En el tubo de reacción se colocaron 0,04854 g. de sustancia mezclada con arena; se calentó en baño sulfúrico a 380° observándose

vapores que sublimaban y depositaban cristales de fenantridona en las paredes frías del tubo. (P.F.: 298°.-P.F. mezcla, sin depresión)

La presencia de CO_2 se reveló haciendo pasar los vapores, después de haber atravesado un tubo con ácido sulfúrico, por hidróxido de bario. Se notó francamente un depósito de carbonato de bario. Si el tubo sulfúrico se sustituye por otro de bromo en tetracloruro de carbono o de solución alcalina de permanganato de potasio, se observa fácilmente la total decoloración de ambos reactivos.-

En otras experiencias se empleó nitrobenceno o tolueno como disolvente del derivado de la fenantridona, calentando hasta la temperatura de ebullición. Solamente se observa una menor intensidad de la reacción de descomposición aislándose del líquido fenantridona y reconociéndose en forma análoga del anterior ejemplo el CO_2 y la olefina.

Primera determinación experimental:

de 0,03834 g. de sustancia se obtuvieron0,004185 g. de CO_2 , que representa el 79% del teórico.-

Segunda determinación experimental:

de 0,051025 g. de sustancia se obtuvieron.....0,006994 g. de CO_2 que representa el 74,8% del teórico.-

b) Descomposición en corriente NO .

En las mismas condiciones experimentales del apartado a) se operó en presencia de NO .-No hubo variación notables en los resulta-

dos finales, salvo la observación ya indicada de que el nitrobenzeno adquiere un tinte verdoso que poco a poco desaparece

2ª) Descomposición de la N-carboxi ciclo hexil 7-nitro fenantridona

En condiciones análogas al anterior ejemplo se operó en esta fenantridona. Se aisló 7 nitrofenantridona de P.F. 290° cuyo P.F. mezcla no acusó depresión. Se reconoció el CO₂ y la olefina.

Determinación experimental:

de 0,0483 g. de sustancia se obtuvieron.....0,004101 g. de CO₂
que representa el 81,2% del teórico.-

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado particularmente la degradación de Curtius sobre la 4-nitro dihidracida difénica; 6-nitro dihidracida difénica y 4-nitromonohidracida difénica.-

La degradación en las 4 y 6 nitro dihidracidas ocurren normalmente.-En la 4-nitromonohidracida se observó nuevamente un curso anormal, como el caso de la monohidracida difénica, formándose los N-ésteres de los respectivas fenantridonas.-

La descomposición térmica de los N-ésteres que dan lugar a la formación de fenantridona, CO_2 y una olefina, no parecen transcurrir pasando por la fase de radicales.-

El presente trabajo ha dado motivo al conocimiento de las siguientes nuevas especies químicas:

- 1).-4 nitro 2,2' difenilen carbamato de etilo.
- 2).-4 nitrodifenilen urea.
- 3).-Ester metílico del ác. 6 nitrodifénico.
- 4).-Dihidracida del ác. 6 nitrodifénico.
- 5).-6 nitro 2,2' difenilen carbamato de etilo.
- 6).-Ester butílico primario de la N-carboxi fenantridona.
- 7).-Ester butílico secundario de la N-carboxi fenantridona.
- 8).-N carboxi ciclo hexil fenantridona.
- 9).-N carboxi meta ciclo hexil fenantridona.
- 10).-N carboxi para metil ciclo hexil fenantridona.

- 11).-Ester metílico de la N carboxi 7-nitro fenantridona.
 - 12).-Ester etílico de la N carboxi 7-nitro fenantridona.
 - 13).-N carboxi ciclo hexil 7-nitro fenantridona.
 - 14).-N carboxi meta metil ciclo hexil 7 nitrofenantridona.
 - 15).-N carboxi para metil ciclo hexil 7-nitrofenantridona.
 - 16).-Ester metílico de la 4-nitromonohidracida.
 - 17).-4 nitro 2 carbometoxi 2' bifenilo carbamato de etilo.
 - 18).-Acido 4-nitro,2 carboxi,2' amino bifenilo.
-

BIBLIOGRAFIA **Q. O. R. G. A.**

- (1).-R.Labriola.-The J. of Orgg. Chem.- 5,329 (1940)
- (2).-Curtius.-Jour. pr.(2) 51;187 (1895);62,189 (1900) 212 (1900)
91,16 (1915)
- Ber. Deut. Chem. Gess. 29;1166 (1896)
- (3).-Schroeter y Seidler.-J. pr. 2,105-165.-
- (4).-Curtius.-J. pr. 2 52,221 (1895)
- (5).-Naegeli y Leudorff.-Helv. Chem. Acta 15;49 (1932)
- (6).-Felitte.Tesis doctoral.-Facultad de Ciencias Exactas,Físicas
y Naturales.-
- (7).-Bell y Robinson.-J. of de Chem. Soc. (London) 2,2238 (1927)
- (8).-Orthner y Reichel.-Práct. Quím. Orgánica.-116
- (9).-A.W. Chapman. J. Chem. Soc. 855 (1939)
- (10).-L. Vanino.-Org. Preparátive. II,168
- (11).-R. Labriola.-Anales asoc. Quím. Argent. 25,127 (1937)
- (12).-Schmidt y Spoun.-Ber. 55,1194-211 (1922)
- (13).-Moore y Huntrees.-J. Am. Chem. Soc. 49,1332 (1927)
- (14).-Organic Synthesis.-Vol. XV-pág 48.-Vol XV pág 3.-
- (15).-Prácticas de Q. Orgánica Gattermann pág. 267.-
-