

Tesis de Posgrado

Obtención de colorantes sintéticos a partir de extracto de quebracho colorado

Kehayoglou, Constantino

1958

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:

Kehayoglou, Constantino. (1958). Obtención de colorantes sintéticos a partir de extracto de quebracho colorado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0979_Kehayoglou.pdf

Cita tipo Chicago:

Kehayoglou, Constantino. "Obtención de colorantes sintéticos a partir de extracto de quebracho colorado". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1958. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0979_Kehayoglou.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

OBTENCION DE COLORANTES SINTETICOS A PARTIR DE

EXTRACTO DE QUEBRACHO COLORADO

Res. de Tesis: 973

RESUMEN DE TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

por CONSTANTINO KEHAYOGLOU

PADRINO DE TESIS:

Dr. HORACIO MARGHERITIS

1958

K979

OBTENCION DE COLORANTES SINTETICOS A PARTIR DEL EXTRACTO DE QUEBRACHO

COLORADO

INTRODUCCION:

Los taninos son un grupo amplio de sustancias solubles en agua, de composición orgánica compleja, ampliamente distribuidos en el reino vegetal. Los materiales que los contienen para ser usados comercialmente deben tenerlos en una proporción mayor del 10%. La madera del quebracho colorado contiene 20-23% de taninos.

Los taninos se caracterizan por precipitar gelatina, y combinarse con el colágeno y otras materias proteicas de la piel transformándolas en cuero.

Con las sales ferricas dan precipitados coloreados que sirven para clasificarlos.

Existen varias clasificaciones, pero en realidad son dos los tipos principales, de taninos: catequicos y pirogallicos, los primeros también llamados condensados, flebofeno o no hidrolisables, que son los comercialmente más importantes, a este grupo pertenece el quebracho colorado.

Se llama flebofeno pues el grupo flavano representa la estructura fundamental y se lo obtiene cuando se hierve largo tiempo la disolución tánica acuosa (con ácido clorhídrico al 5% el tiempo es de 3 o 4 horas) en forma de un precipitado rojo pardusco.

Precisamente basados en el núcleo flavano, y en la presencia de varios grupos hidroxilos en la molécula tánica creímos posible obtener colorantes por nitración de dicho compuesto y posterior formación de un diazo-compuesto.

PORTE TEORICA:

Nitración: Es el proceso mediante el cual un grupo nitró se une a un átomo de carbono en reemplazo de uno de hidrógeno. Los métodos posibles son numerosos pero casi siempre se utiliza ácido nítrico en mezcla con algún otro ácido (sulfúrico, acético, etc,) que tienda a combinarse con el agua del sistema. La elección del ácido y la técnica a seguir dependen de la constitución química de

la sustancia y de factores económicos, tiene importancia además en la marcha de la reacción el llamado Índice de Deshidratación.-

Reducción: Se llaman aminas a los compuestos derivados del amoníaco por sustitución de uno o varios átomos de hidrógeno por restos alquílicos o arílicos-teniendo así aminas primarias, secundarias y terciarias.-La reducción de compuestos nitrados se emplea la sustitución progresiva del oxígeno del grupo nitro por átomos de hidrógeno.-Para esto puede utilizarse hidrógeno en condiciones adecuadas; catalizador (Ni, Sn, Pt) y presión.-Pero en condiciones ordinarias es mucho más eficiente el hidrógeno activado obtenido por disolución de metales en ácidos diluidos.-uede emplearse además sulfuros metálicos o alcalinos.- En general el agente reductor depende las condiciones del sistema y de las sustancias presentes.-

Diazotación: Es una reacción especial por la que se sustituye los átomos de hidrógeno de una amina por nitrógeno, a lo que se debe su nombre, diazo.-

Se conocen muchos métodos de obtención de diazocompuestos, pero uno de ellos es mucho más importante que los otros.- Consiste en disolver la amina en solución acuosa ácida (generalmente se usa 3 equivalentes de ácido clorhídrico), y tratarle por una solución de nitrito de sodio al 10%.- el ácido nitroso así formado es el que actúa.- La temperatura debe ser inferior a 5°C. y debe agitarse constantemente durante el agregado del nitrito.-

Si la amina es difícilmente soluble en estas condiciones se emplea el método invertido, y para aminas débiles se las disuelve en ácido concentrado con ácido nítrico sulfúrico.- Existen otros métodos que contemplan casos particulares,-

Copulación: Los compuestos diazo son agentes oxidantes según la teoría de la valencia son aceptores de electrones.- Reemplazan pues un átomo de hidrógeno unido a uno de carbono, cuando éste está activado por un grupo aniónico (hidroxilo, amino, etc.) y se forma una unión covalente, se dice entonces que se copuló el diazo compuesto.- Puesto que éstos compuestos son fuertemente acelerados se comprueba la presencia de diazo compuesto mediante esta reacción.-

La copulación se efectúa generalmente en solución acuosa, y el factor determinante por excelencia es el PH de la solución.-

PARTE PRACTICA:

Se efectuaron ensayos previos de nitración del tanino en condiciones suaves, con el objeto de no destruir la estructura flavano.-Pero las operaciones restantes mostraron su infructuosidad en lo que respecta a la obtención de un producto colorante.-

Por este decidimos trabajar con el ácido stífnico, obtenido ya por varios autores por nitración del extracto de quebracho, lo preparamos además por vía sintética a partir de la resoreina, sulfonando primero y nitrando después, el rendimiento es alrededor del 35%.-

A partir del tanino se lo obtiene disolviendo éste en ácido e anhídrido acético y agregando con cuidado amfítrico, pueden emplearse además otras mezclas nitrantes, el rendimiento es del 10% aproximadamente. - PF 175°.c.-

A partir del ac. stífnico son varios los caminos posibles Como posee tres grupos nitro, tratamos de reducir los tres y ensayar su diazotación.-Para esto se calentó con estaño y ácido clorhídrico largo tiempo pero no fué posible aislarlo, además la diazotación de la solución así reducida no dió resultado(por copulaci6n).- Por lo que decidimos reducir un solo grupo nitro.-

Para ello se disuelve 1/10 del peso del stífnico a reducir en solución de soda caustica a 40°.c. y luego se va agregando paulatinamente solución de sulfuro de sodio y ac. stífnico finalmente pulverizado alternativamente, con agitación intensa,- La monostífnamida precipita completamente en agua de hielo, se filtra, lava y seca; posee color rojo oscuro intenso, y ésta impurificada con ac. stífnico.-La diazotación de dicha sustancia debe efectuarse a pH 2; se la disuelve en ac. acético glacial y como agente diazante se usa ac. nitrosilsulfúrico, obtenido disolviendo nitrito de sodio en ácido sulfúrico, la operación debe llevarse con cuidado debido a la cristalización del ácido a la temperatura del baño(0-2°c)además la agitación debe ser enérgica.-

Con urea se destruye el exceso de ac. nitrosilsulfúrico.- Para la copulaci6n se disuelve beta naftol en ac. acético y agrega a la solución diazotada,obteniendose así un precipitado negro, echando en agua de hielo precipita completamente, se filtra, lava y seca, extrayendo con alcohol de color pardo.-

FOIA-a

Para solubilizarlo en agua es necesario salificarlo.- Se ensayaron además co-
culantes, obteniendose otros resultados positivos.-

El producto obtenido con el beta naftol es de color pardo, y los ensayos efectuados sobre lana mostraron que posee alta resistencia al - cloro, soda caustica y a la luz.-

La cromatografía sobre papel del colorante mostró que se trata de una sustancia simple ou mesela con ácido stífnico.-

Con papel Whatman N°. 1 y utilizando etilen glicol al 80%
el RF hallado es 0.94, se ensayó además con alcohol iso butílico al 80%.-

H. G. Waugheles

Autograph

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

OBTENCION DE COLORANTES SINTETICOS

A PARTIR DE

EXTRACTO DE QUEBRACHO COLORADO

TESIS: 979

TRABAJO PRESENTADO COMO TESIS PARA OPTAR

AL TITULO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

POR CONSTANTINO KEHAYOGLOU

PADRINO DE TESIS: DR. HORACIO MARGHERITIS

1 9 5 8

U-979

Debo agradecer especialmente al Dr. Horacio Margheritis haberme confiado el presente tema de tesis, la ayuda prestada en su transcurso y la seguridad puesta en el éxito del mismo.

Asimismo agradezco profundamente la eficiente y cordial colaboración prestada por el Dr. Jorge Brieux, sin cuyo apoyo su realización no hubiese sido posible.

No puedo dejar de mencionar la amable atención demostrada por el Dr. R. Mesigos, al Dr. Abel Guartino, quien facilitó gentilmente ciertas drogas y los laboratorios de CIBA para los ensayos de teñido, a la Cámara Argentina - Paraguaya de Productores de Extracto de Quebracho que ha tenido la deferencia de imprimir el presente trabajo, y a todos aquellos que de un modo u otro han contribuido a su realización.-

I - I N T R O D U C C I O N

EL EXTRACTO DE QUEBRACHO COLORADO

- a) Consideraciones Generales
- b) Su Importancia Económica

-----oOo-----

a) CONSIDERACIONES GENERALES

Se denomina tanino o sustancia tanante aquella capaz de transformar la piel en cuero.

Pero hoy se aplica específicamente el término tanino (usado por primera vez por Proust en 1798) al principio tanante contenido en maderas, árboles y hojas.

Los taninos son un grupo grande de sustancias solubles en agua, de composición orgánica compleja ampliamente distribuidos en el reino vegetal. Los materiales usados comercialmente lo poseen en proporción mayor del 10 %, incidiendo factores económicos en su extracción.-

FUENTES DE TANINO

Corteza	Madera	Fruto	Hoja	Raíz
wattle	quebracho	mirobalano	sumac	canaigre
mangrove	roble	valonia	gambir	palmeto
eucaliptu	castaño			

ANALISIS APROXIMADO

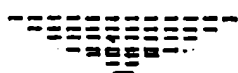
madera de	celulosa	ext. acuoso	resina	otros	no celulosa
quebracho	36,78	27,21	1,12		34,89

El extracto acuoso contiene aproximadamente el 95 % del tanino total.

COMPOSICION

(Según Official Methods of the American Leather Chemis's Association)

Sólidos totales	28,63
" solubles	23,77
Insolubles	4,86
No Taninos	3,12
Tanino	20,65



Los taninos difieren en su constitución química y reacciones pero todos tienen la propiedad común de precipitar gelatina de su solución y combinarse con el colágeno y otras materias proteicas de la piel para formar cueros.

Además son precipitadas por muchas bases orgánicas (quinina, morfina, etc) y la mayoría de las materias colorantes básicas. Desde un punto de vista práctico los taninos son idénticos a los colorantes vegetales naturales llamados colorantes de madera, y así las reacciones de color sirven para identificarlos y clasificarlos.

Los taninos han sido divididos convencionalmente en dos clases principales TANINOS CATEQUICOS y TANINOS PIROGALICOS.

Por destilación seca de los primeros se obtiene catecol como producto principal de descomposición, y sus soluciones dan un precipitado verde negruzco con las sales férricas.

En idénticas condiciones los segundos dan pirogalol, y con sales férricas sus soluciones dan un precipitado azul negruzco.

CLASIFICACION

(Basada en Procter R.H. (Principales of Leather Manufacture)

CLASE I

TANINOS CATEQUICOS

Precipitan con agua de bromo

Precipitado verde negruzco con sales Férricas

Con sulfato de cobre seguido de amoníaco en exceso:

Clase AClase B

El precipitado se disuelve

El prec. no se disuelve

acacia catecu

cutch (mangrove)

quebracho

roble

hemlock

gambir

CLASE II

TANINOS MIXTOS

Precipitan con agua de bromo

Precipitado azul negruzco con sales férricas

Taninos de corteza en general: wattle, roble castaño.

CLASE III

TANINOS PIROGALICOS

Precipitan con agua de bromo

Precipitado azul negruzco con sales férricas

mirobalano

divi divi

valonia

castaño

algarrobo

La extracción del tanino es relativamente simple.

Cada tanino tiene una temperatura de extracción óptima.

Los factores que influyen en la extracción son el volumen y temperatura de la solución extractora, y el tiempo que permanecen en contacto.

La propiedad mas importante de un tanino vegetal es el poder con que se combina con la piel; Valor de fijación del tanino (Leather making value), y el tiempo en el cual dura (tannin fixation value).

En Argentina y Paraguay existen muchas variedades de quebracho pero la mas importante es el Quebrachia Lorentzii, familia de las anacardiáceas (quebracho colorado).

La madera contiene 20 a 23 % de tanino facilmente extraíble (variedad catéquica). (1)

b) SU IMPORTANCIA ECONOMICA

Sin lugar a dudas que el extracto de quebracho colorado ocupa un lugar de importancia en el desenvolvimiento económico del N.E. argentino, ya que cerca de veintemil familias dependen del trabajo de una veintena de fábricas. Es interesante recordar asimismo que en Villa Gillermina (Pcia. de Santa Fe) está instalada una fábrica que produce 150 Tls. diarias, es considerada la mayor del mundo.

Esta importancia se manifiesta además en la permanente fuente de divisas que su exportación proporciona al país, Testimonio de ello es el cuadro insertado mas abajo.

Tratando de encontrar otras aplicaciones al aserrín de quebracho obtenido como desecho en la producción del tanino, varios autores se ocuparon del problema desde muchos años atrás, así Antonio R. Anello en 1911, realizó un trabajo sobre "La utili-

lización del aserrín de quebracho", que constituyó precisamente su tesis doctoral. Se ocupa de la obtención del ác. acético, acetona y alcohol metílico por destilación seca del aserrín, y la utilización del carbón residual como briqueta. (2)

Asimismo Tomás Riqué dedicó su tesis a un tema semejante: "Aplicaciones industriales del aserrín de quebracho agotado". (3)

Se ocupa primeramente del estudio de la lignina, obtenida por medio de la hidrólisis y sacarificación de las maderas. Considera además la obtención de carbones decolorantes, y ensayó por fin la elaboración de plásticos con aserrín de quebracho agotado, concluyendo que es excelente para las resinas fenol-formaldehído y fenol-furfural.

Estos trabajos tratan como se ve de solucionar el problema creado como combustible en las calderas de los establecimientos citados.

Actualmente, el tanino además de su uso como curtiente es empleado en los pozos petrolíferos.

La industria nacional del extracto de quebracho se encuentra hoy en situación especial debido a la competencia internacional creada por la mimosa, planta originaria del Africa, que a los diez años su explotación rinde económicamente.

Insertamos debajo del cuadro representativo de la producción y consumo en nuestro país, el que muestra el consumo de materiales tánicos en EE.UU. durante el año 1952 (datos del U.S. Departement of Commerce, Leathers, Shoes and Allied Products Division). Puede apreciarse que el consumo de extracto de Quebracho, representa la mitad del consumo total. (3x)

C U A D R O (tIs.) (x)

AÑOS	P R O D U C C I O N			EXPORTADO	CONS. INT.
	3CT. FRIO	SOL. CAL.	TOTAL		
1949	72.972.--	68.648.--	141.620.--	100.293.--	21.666.--
1950	59.462.--	98.458.--	157.920.--	210.137.--	23.872.--
1951	76.380.--	142.483.--	218.863.--	219.106.--	24.486.--
1952	50.192.--	120.966.--	171.158.--	167.230.--	19.793.--
1953	64.628.--	150.778.--	215.406.--	172.366.--	21.997.--
1954	97.737.--	96.567.--	184.304.--	126.530.--	23.014.--
1955	86.100.--	100.594.--	186.694.--	121.953.--	24.465.--
1956	55.541.--	81.901.--	137.442.--	118.939.--	26.734.--
1957	57.699.--	84.726.--	142.425.--	123.025.--	24.247.--

(x) Estos datos han sido facilitados gentilmente por la Cámara Argentino Paraguaya de Productores del Extracto de quebracho colorado.

CONSUMO DE MATERIALES TANICOS EN E.E.U.Ú.

AÑO 1952. libras de mat. crudo

Divi-divi	984.113
Hemlock	68.412
Mangrove	29.587.390
Castaña	144.052.695
Mirobalano	15.257.850
Nogal	337.559
Quebracho	<u>276.169.466</u>
Zumaque	1.366.240
Valonia	15.722.131
Wattle	73.385.837
Roble	30.000
Mezclas	<u>3.490.426</u>
TOTAL	560.452.119

De Kirk y Othner - Loc-cit.

ESTUDIO DE LA POSIBILIDAD DE OBTENER COLORANTES

Estructura química de los extractos tánicos condensados.

Los extractos tánicos mas importantes son los llamados taninos condensados o flobafenos, entre estos puede citarse el quebracho, cutch, gambir, mimosa, mangrove, etc.

Todos estos extractos dan el flobafeno insoluble al ser calentados con ácido mineral diluído, en contraste con los extractos tánicos hidrolizables (se hidrolizan en las mismas condiciones dando ácido gálico).

Además todos ellos dan reacción positiva de grupos fenólicos e hidroxílicos.

Nuestro conocimiento de la estructura química de estos taninos es mas bien resultado de inferencias que de pruebas experimentales. Investigaciones recientes han mostrado la gran complejidad y heterogeneidad de estos extractos, lo que pone en duda la legitimidad de las fórmulas sugeridas.

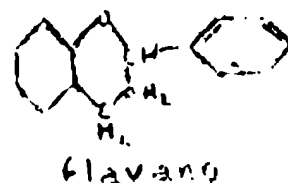
La mayor parte de las fórmulas asignadas son resultado de los productos obtenidos por degradación de los extractos tánicos que generalmente consisten en un fenol polihidroxilado (floroglucinol, resorcinol o pirogalol), y un ácido fenólico (ácido protocatéquico o gálico).

Roux y Putnam han revisto los productos de degradación identificados del quebracho. (4)

Muchos investigadores admiten que la estructura flavano es la que mejor representa el esqueleto de la molécula tánica, especialmente porque un flavano natural (catequina) ha sido encontrado en los extractos de gambir y cutch.

Debe recalcar no obstante lo siguiente:

1º- La catequina no es un agente tánico.



- 2º- Tampoco lo son otros flavanos preparados artificialmente.
- 3º- Hasta ahora no pudo convertirse la catequina en agente tánico.
- 4º- No ha sido aislado ningún otro flavano de otros extractos tánicos (salvo el gambir y cutch).
- 5º- No se encontró ninguna otra prueba mas que la mencionada de la estructura del flavano.

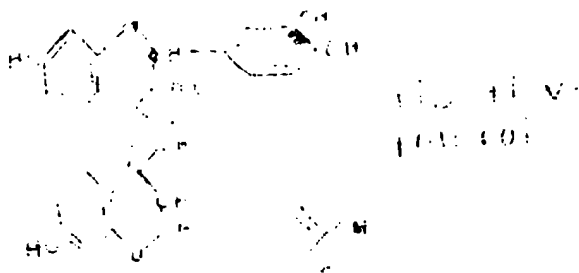
Muchos investigadores han propuesto distintas estructuras no comprobadas.

Rusell (5) sintetizó sustancias cuyas propiedades cualitativas son idénticas a los extractos tánicos naturales, se trata de sustancias amorfas que pueden obtenerse siguiendo el camino indicado, siendo muy posible que representen el tipo de compuesto presente en los extractos tánicos naturales.

Preparó e identificó la 2', 3, 4, 4' tetrahydrochalcona (buteína que por reducción con polvo de zinc en ácido alcohólico produce un material tánico amorfo. Russell considera que éste tiene estructura de un bis-flavpinacol.

Asimismo sintetizó diez bis-flavpinacoles con distintos sustituyentes en diferentes posiciones del anillo bencénico, y concluyó que cada bis-flavpinacol con 3', 4' hidroxil grupo es el agente tánico.

Pero no obstante este trabajo no ofrece ninguna prueba de su existencia en los extractos naturales.



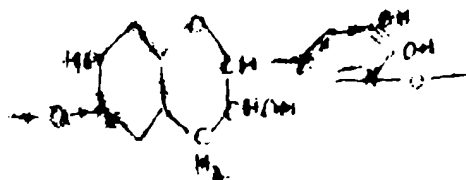
Putnam (6) obtuvo dos productos de degradación del extracto de quebracho de un peso molecular mayor al de los obtenidos anteriormente de extractos tánicos naturales. Le asignó la fórmula bruta $C_{22}H_{20}O_9$ y $C_{23}H_{20}O_8$, pero todavía no pudo identifi-

carlos estructuralmente.

Roux (7) postuló un producto de condensación que comprende uniones eter entre unidades flavano dando un polímero lineal de 5 o 6 unidades flavano, con átomos.

de hidrógeno en los grupos finales.

El trabajo de White y colaboradores sobre fraccionamiento de estas sustancias por técnicas diferentes muestra claramente que el problema está lejos de ser solucionado.-



White demostró por cromatografía bidimensional que los extractos tánicos del cutch, gambir, quebracho, mimosa, etc., contienen mezclas de muchas sustancias polifenólicas.

La solución se tendrá evidentemente cuando se pueda separar suficiente cantidad de sustancia individual.

Pero ciertamente la cantidad relativamente extensa (White aisló 27 sustancias polifenólicas diferentes en el extracto de wattle) de sustancias aisladas de estos extractos no permite suponer la existencia de una estructura única. (8)

Flobafenos

Stohlen y Hofstetter (1844) denominaron flobafeno al producto rojo parduzco obtenido por calentamiento de varios días y posterior evaporación de la solución tánica acuosa.-

Nirenstein relacionó la oxidación a su obtención.

En presencia de agentes reductores el flobafeno se decolora.

Tienen poder tanante y existen ya formados en la mayoría de las materias tánicas.

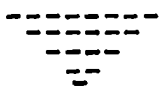
Generalmente se obtienen por ebullición de los extractos tánicos con ácidos diluídos.

Por descomposición del flobafeno del quebracho se obtiene antraceno.

Perkin observó que en general las materias colorantes de las plantas dan los mismos productos de descomposición que sus correspondientes taninos. (9)

PRODUCTOS DE DESCOMPOSICION

	tanino	materia colorante
Quebracho	Floroglucina, resorcina	Resorcina
	Ac. protocatequico	Ac. protocatéquico



Como puede verse en lo expuesto anteriormente el extracto de quebracho colorado se halla constituido en proporción relativamente alta por sustancias que en su mayoría comprenden núcleos bencénicos dispuestos de modo diverso según las distintas estructuras asignadas, y con sustituyentes en su molécula (en general grupos hidroxilo).

Por lo tanto se consideró factible la obtención de colorantes similares a los obtenidos sintéticamente por tratamiento químico adecuado de la materia prima.

RESEÑA DE TRABAJOS ANTERIORES

El primer trabajo referente al extracto de quebracho colorado se debe al profesor Amandón, quien en 1859 comprobó la presencia de tanino en éste.

Tomás Peron en 1878 aisló el "principio activo" del quebracho blanco, lo llamo quebrachina. (10)

El primer trabajo sobre el tanino del Quebracho colorado se debe al Dr. Arata, quién aisló el ácido quebrachitánico, le asignó una fórmula centesimal y señaló algunas de sus propiedades y obtuvo ciertos productos de descomposición.

Arata, lo denominó erróneamente goma debido a algunas propiedades semejantes.

Estudio su solubilidad y su purificación, obtuvo lo que supuso una catequina disolviendo el extracto en agua hirviendo y extrayendo luego con éter, previa eliminación del ácido quebrachitánico con ácido sulfúrico, luego cristalizó el producto en alcohol posee color amarillo.

Además Arata trató el extracto con ácido nítrico obteniendo según el ácido picrico y ácido oxálico. (11)

F. Reichert en 1910 obtuvo ácido stífnico por acción de una mezcla de ácidos nítrico y acético sobre un extracto purificado. Efectuó asimismo la nitración de la disolución tánica acuosa obteniendo un rendimiento aproximadamente del 10%. Como corolario del trabajo redujo el stífnico con estaño y ácido clorhídrico, sin identificar sustancia alguna. (12)

El Dr. Mesigos en su tesis estudió la nitración del extracto de quebracho colorado, intentó nitrar primero usando la mezcla sulfonítrica, pero debido a la abundante formación de espuma se la desechó. Adoptó pues la mezcla nítrico-acético como la mas adecuada.

Identificó el ácido stífnico, el ácido oxálico y un producto no nitrogenado en pequeña proporción, obtenidos por nitración (13)

RESULTADOS OBTENIDOS POR EL

DR. MESIGOS

	Extracto de quebracho		Extr. queb. sulf. Resorcina		
	Soluble en Benceno hirviente (acstifnico)	Insol. en Benc.hirv. y soluble en alcohol frio	id	id	Soluble en benceno hirv (si-stifnico)
P F	174º c	100º c 105º c	174º c	100º 105º	174º c
Rendina %	8,9 10,5 9,0	- 4,2 5,0	6,1 6,5 6,0	- 3,2 -	38,5 35,6 -
Promedio	9,5	4,7	6,2	-	36,7

Estos son los trabajos realizados en el país que pueden servir de antecedente a nuestro tema.

Se han efectuado asimismo tesis que estudian el tanino en operaciones técnicas que se citarán en Bibliografía.

Debemos destacar también que Einbeck y Freudenberg efectuaron experiencias de nitración de extracto de quebracho, obteniendo ácido stífnico. (14)

No podemos dejar de citar la eminente labor realizada por Freudeberg primero y Nirenstein después sobre la estructura química de los taninos condensados.

En la obra de este último se describir el proceso mediante el cual se aisló y formuló la estructura de la catequina del gambir del Africa e Indian cutch. Cita luego los extractos en los cuales verificó la existencia de la catequina, concluyendo con que no pudo encontrarla en el extracto de quebracho. (15)

PARTE EXPERIMENTALDesarrollo del MétodoParte teóricaParte experimental

----- oOo -----

A.- DESARROLLO DEL METODO

Nuestra primera intención fué la obtención de colorantes a partir del tanino de extracto de quebracho colorado por nitración de éste en condiciones suaves a fin de evitar rupturas moleculares por posibles oxidaciones y sucesivas degradaciones.

Luego se reduciría el producto nitrado con zinc y ácido clorhídrico, diazotando posteriormente con nitrito de sodio y ácido clorhídrico para copular finalmente la sustancia diazotada con B-naftol disuelto en hidroxido de sodio.

De acuerdo a este esbozo se efectuaron múltiples ensayos de nitración, empleando distintas mezclas en distintas proporciones, por ej. ácido nítrico-ác. sulfúrico, ác. nítrico-ác. acético glacial, ác. nítrico-anhídrico acético, ác. nítrico-agua; el tanino se disolvía según los casos en ác. acético glacial, anhídrido acético y agua. Se efectuó asimismo un ensayo de nitración con tanino disuelto en alcohol etílico, formándose acetaldehído por oxidación de éste.

En el curso de estas experiencias desechamos el empleo de la mezcla sulfonítrica por la excesiva formación de espuma y comprobamos que ni con alcohol octílico y otros antiespumígenos era posible de tener su formación.

Se consideró como mas conveniente la mezcla ác. nítrico-anhídrido acético por el desarrollo mismo de la operación (regularidad y desprendimiento de calor mínimo).

Pero debido al costo elevado de éste se lo reemplazó por el ác. acético glacial.

Aparentemente la nitración en medio acuoso era ineficaz.

Debemos destacar que todos estos ensayos se efectuaron a título de ensayo previo pues pretendíamos obtener un tanino colorante, es decir que conservase sus propiedades curtientes, por esta razón efectuamos las operaciones cuidando la temperatura y no se trató de aislar producto nitrado alguno.

Por ello la reducción se realizaba con el tanino nitrado tal cual y del mismo modo en las operaciones restantes.

Siendo todos estos ensayos infructuosos en lo que se refiere a la obtención de un tanino colorante, obteniéndose solamente precipitados de color amarillo pardo. Aunque debemos aclarar que no se efectuó extracción alguna.

Debido a ello decidimos obtener primeramente un producto nitrado definido, es decir una sustancia química pura. ~~apoyados~~ en el trabajo efectuado por el Dr. Mesigos que nos solucionó parte del problema.-

Conociendo pues la fórmula exacta del ácido stífnico y sus propiedades específicas lo preparamos y purificamos, comprobando su obtención a partir del extracto de quebracho, y a partir de él decidimos obtener nuestro colorante por el mismo método propuesto, pero con las variantes que la experiencia aconsejara.

Se trató de reducir los tres grupos nitro del ác. stífnico y encarar su diazotación (de ser posible esta última tendríamos una nueva especie química ya que no se ha comprobado la existencia de ninguna sustancia con tres grupos diazoicos en el mismo núcleo (bencénico, etc.)

Pero la aislación del producto reducido resultó infructuosa como también las operaciones restantes.

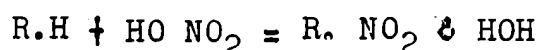
Por eso optamos por reducir un solo grupo nitro, adaptando a nuestro caso el método seguido en la obtención de la picramida. Aislándose entonces nuestra monoamina. Su diazotación se realizó siguiendo el camino adecuado, adaptando asimismo la copulación a las características peculiares de nuestra sustancia.

Los resultados fueron entonces satisfactorios como luego podrá verificarse (16)

II - P A R T E T E O R I C A

A. NITRACION

Nitración es el proceso mediante el cual se efectúa la unión del grupo NO_2 a un átomo de carbono, generalmente en reemplazo de uno de hidrógeno.



Aunque son posibles numerosos métodos para la preparación de nitrocompuestos, el grupo nitro en general es introducido por la acción de ác. nítrico mezclado con algún ácido que pueda combinarse con el agua del sistema reactivo.

La relativa facilidad con que se efectúa la nitración en presencia de estos agentes deshidratantes lleva a suponer que la nitración se debe probablemente a un ácido nítrico anhidro o ácido y anhídrido mezclados.

Estos compuestos poseen pronunciadas propiedades aditivas y contienen un grupo nitro lábil por ej. $\text{O}_2\text{N-O-NO}_2$ $\text{H}_3\text{C-CO-ONO}_2$.

Pero no obstante se representa la reacción como la unión del hidrógeno reemplazado al grupo hidroxilo del ác. nítrico para formar agua.

Los agentes generalmente empleados en la preparación de nitro compuestos son los siguientes:

- 1.- Acido nítrico concentrado.
- 2.- Mezclas de ácidos por ej. ác. nítrico con un ác. deshidratante como oleum, ác. sulfúrico, anhídrido acético, ác. acético, pentóxido de fósforo.
- 3.- Nitratos alcalinos en presencia de ác. sulfúrico.
- 4.- Nitratos orgánicos Ej. nitrato de acetilo o benzoilo.
- 5.- Nitratos metálicos con ác. acético.
- 6.- Ac. nitrosulfónico.

7.- Tetróxido de nitrógeno.

La elección del agente nitrante y de la técnica empleada debe regirse por la constitución química y propiedades físicas del compuesto orgánico y también por factores económicos.

En algunos casos no se reemplaza un átomo de hidrógeno sino otro grupo, Ej.: nitración de fenol o resorcina.

Como se ve es posible reemplazar mas de un átomo de hidrógeno pero a medida que esto sucede es más difícil el reemplazo.

Practicamente todos los agentes nitrantes antes enunciados son usados en la preparación de compuestos nitroaromáticos.

Los factores económicos influyen en la elección del agente nitrante, pero a veces la presencia de sustituyentes en la molécula orgánica también influye.

Orientación del grupo nitro en los compuestos aromáticos-

Considerando el núcleo bencénico pueden tenerse el orto-, meta- y paradinitrobenceno.

La posición que ocupará el grupo nitro entrante depende de los grupos ya presentes en la molécula.

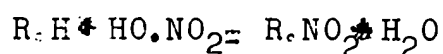
Como regla introducen a la posición meta los grupos nitro, sulfónico, carboxilo, carbonilo.

A la posición orto y para: cloro, bromo, alkilo, amino, hidroxilo. En condiciones de baja temperatura se orienta a la posición meta en el primer grupo y a para en el segundo.

Regulando estrictamente las condiciones puede obtenerse el compuesto deseado y por sucesivas purificaciones se obtienen productos aceptables en operaciones técnicas.

El ácido nítrico en el proceso de nitración.

Suponiendo que el ác. nítrico reaccione de acuerdo con la siguiente ecuación:



Se desprende que la solución acuosa que contiene el agente nitrante se va diluyendo a medida que progresa la reacción.

Al disminuir la concentración del ác. nítrico se introducen dos problemas importantes 1º.- La capacidad nitrante del ác. se reduce muy apreciablemente. 2º.- Su actividad como agente oxidante aumenta relativamente.

Esta actividad dual puede explicarse así: las investigaciones espectroscópicas muestran que las sales alcalinas y los ésteres del ác. nítrico muestran espectros de absorción distintos en el ultravioleta y por lo tanto deben poseer diferentes constituciones. El ácido concentrado muestra un espectro que es idéntico a los ésteres, mientras que el diluido es el mismo que el de las sales alcalinas. Mientras que ácidos de concentración mediana pueden dar ambos espectros. Los primeros son no disociados (ésteres), los segundos si (sales); pero según Hantzsch la disociación en iones de estructura similar no produce cambios en el espectro.

El problema se soluciona pues del siguiente modo:

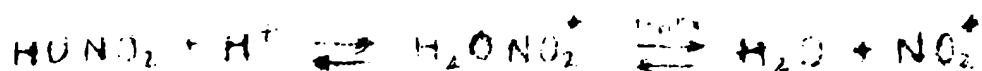
$(N(O_2))H$ para ácidos diluidos y sales alcalinas y $(N^{(O_2)}_{OH})$ para ácidos concentrados y ésteres, estando ambas formas presentes en el ácido de concentración mediana.

Estudiando soluciones acuosas de ác. nítrico, Hantzsch encontró que está asociado en forma bimolecular.

Mecanismo de la Nitración.-

Actualmente es aceptada en general la hipótesis de la nitración

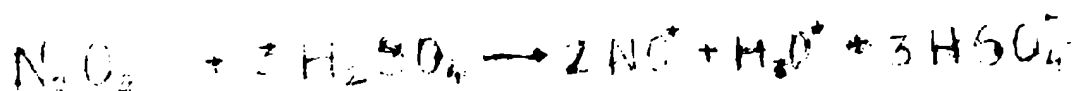
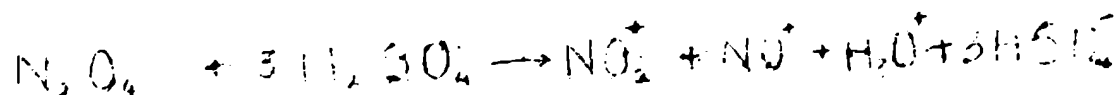
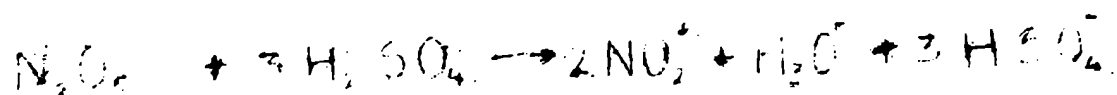
por medio del ión nitronio (NO_2^+), la reacción que representa su formación se supone que tiene lugar de acuerdo a la siguiente ecuación:



Aunque Enler en 1922 fué el primero en suponer al ión nitronio como agente nitrante, fué la escuela de Hughes-Ingold la que presentó la prueba definitiva de la nitración por el ión nitronio. El ác. nítrico puro está fuertemente asociado. Hanzsch en una serie de publicaciones (1907-1932) concluyó de la depresión del punto de congelación, que el ác. nítrico en solución con el ác. sulfúrico se convierte en $\text{H}_3\text{NO}_3^{2+}$

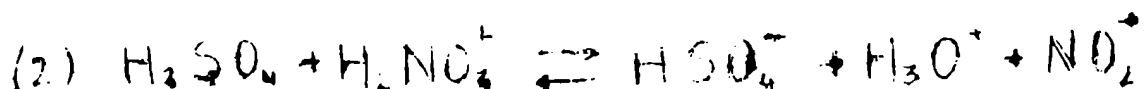
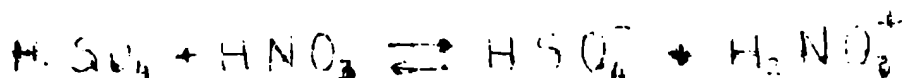


Usando una técnica crioscópica mejorada, Ingold y colaboradores encontraron que el factor i de Vant'Hoff es 3,82 para el ác. nítrico y 5,85 para el H_2O_5 , N_2O_4 y N_2O_3 en solución de ác. sulfúrico. Las reacciones son:

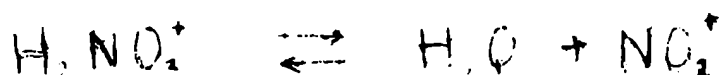
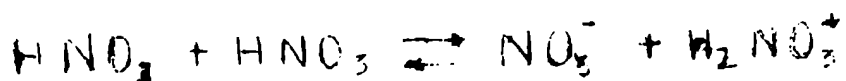


La existencia de todos estos iones, excepto H_3O^+ , fué probada por medio del espectro Raman. En un medio que es más ácido que el nítrico, sulfúrico por ejemplo, el mecanismo de la formación

del ión nitronio es:



Es un medio de acidez menor al nítrico, como un solvente orgánico el mecanismo es:



Las nitraciones aromáticas en solución de ác. sulfúrico son reacciones de 2º orden, mientras que en solventes orgánicos son de primero o de orden cero.

Se ha demostrado que las reacciones secundarias entre compuestos nitroaromáticos y ac. nítrico tienen una proporción máxima con sulfúrico al 90%. Una investigación mas cuidadosa de las condiciones para la proporción máxima muestra que tienen lugar a una acidez definida que a una concentración definida de ác. sulfúrico, indicando que tuvo lugar una ionización de ác. nítrico.

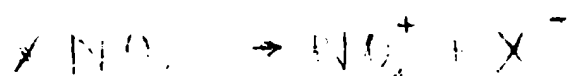
Este fenómeno confirma la hipótesis que el agente nitrante activo en ác. sulfúrico es el ión nitronio, como se indica en (1).

Por sí mismo el mecanismo del ión nitronio no explica porque el 90% de ác. sulfúrico constituye el medio óptimo. Bennett y colaboradores encontraron que la nitración requiere no solamente la unión del catión nitronio NO_2^+ al núcleo bencénico sino el cambio de un protón. Luego, la velocidad de nitración es un equilibrio entre la función ácida del solvente y su función básica como aceptor protómico (2). El aceptor protónico por excelencia es una mez

cla ácida nítrica-sulfúrica es el ión HSO_4^- . Las nitraciones aromáticas pueden considerarse como una reacción de desplazamiento electrofílico, en la cual el grupo NO_2 del agente nitrante resulta unido a un átomo de carbono en el núcleo aromático mientras que el átomo de hidrógeno originalmente unido a ese átomo es expelido simultáneamente como protón.



Por lo tanto el agente nitrante debe ser de la forma XNO_2 , y su eficiencia estará determinada por la extensión con que produzca NO_2^+ :



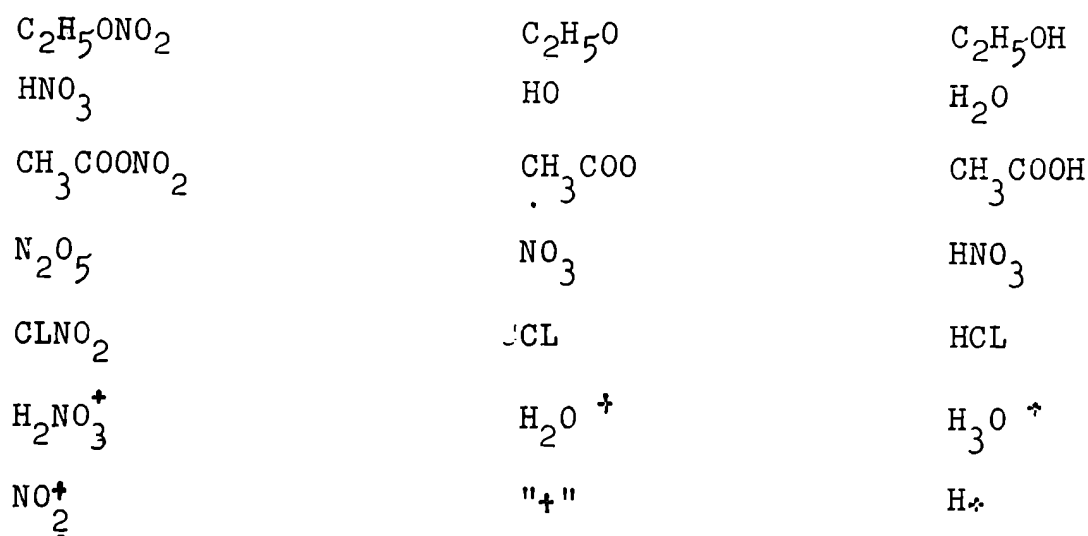
Esta tendencia debe ser mayor que la afinidad electrónica de X, o sino por la mayor fuerza ácida de HX. Este ác. nítrico HONO_2 , es considerado como un agente nitrante débil debido a la baja naturaleza ácida del HOH.

El nitrato de acetilo puede considerarse como un agente nitrante fuerte debido a la fuerte acidez del ác. acético, y el ión nitronio NO_2^+ debe considerarse como el agente nitrante mas fuerte posible.

He aquí una serie de posibles agentes nitrantes XNO_2 que se indican en orden de fuerza nitrante creciente. El orden también está en orden de fuerza creciente la serie del HX

SERIE DE POSIBLES AGENTES NITRANTES EN ORDEN DE FUERZA NITRANTE
CRECIENTE

Agente nitrante XNO_2	X	HX
--------------------------------	---	----



Aquí aparece que el rol del ác. sulfúrico en mezclas nitrantes no es solamente la de quitar el agua del sistema, sino también como promotor de un medio ácido fuerte a través del cual el ác. nítrico actúa como una base y forma el ión nitronio, como muestra la ecuación (1).

Otros ácidos suficientemente fuertes pueden servir igualmente bien, como ser el ác. fluorhídrico.

Otra función del deshidratante es servir como diluyente a ayudar a disipar el calor de reacción producido. Ya que todas las nitraciones son exotérmicas, y algunas sustancias reaccionan tan rápida o violentamente que pueden ser nitradas solamente por dilución con un solvente inerte. Otra función del agente deshidratante consiste en reducir por dilución la acción oxidante del ác. nítrico.

Cuando se usa mezclas ácidas, la importancia de establecer el Índice de deshidratación del ác. sulfúrico y la relación propia del ác. nítrico, significa entonces el control de la relación de NO_2^+ al HSO_4^+ al fin de la nitración. Estas especificaciones aseguran que la nitración procede uniformemente del principio al fin. Esta uniformidad se pone de manifiesto por el decrecimiento del

ión NO_2^+ y el crecimiento gradual del HSO_4^- a través del curso de la reacción. (17)

Por lo tanto el comportamiento y carácter del ác. nítrico acuoso sufre cambios como resultado de diluciones, de este modo el éxito en todas las nitraciones depende prácticamente de la ausencia de ácido en forma disociada.

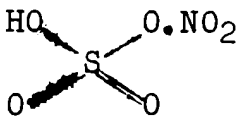
Es aparente que el agregado de mas ácido para contrarrestar el factor dilución pueda efectuarse en las operaciones de nitración. Este problema se soluciona adicionando ácidos compatibles o sus anhídridos que puedan combinarse preferiblemente con el agua del sistema.

La mezcla de ácidos nítricos y sulfúrico concentrado es una de las más comunmente usadas, además la mezcla de ác. nítrico con ác. acético y su anhídrido son usadas también extensivamente.

Examen de los agentes nitrantes

Es interesante en razón de lo anteriormente expuesto examinar los agentes nitrantes mas importantes:

(CUADRO)

Agentes Nitrantes	Características	Formula Estructural	Acido Liberado
Acido nítrico	Pseudo Acido	$(HO.NO_2)_2$	$(H.OH_2)^+(NO_3)^-$
Anhídrido Nítrico	N_2O_5	$O_2N.O.NO_2$	HNO_3
Ac.Sulfonítrico	Mezcla acido y anhídrido		$H_2.SO_4$
Nitrato de acetilo	idem	CH_3COONO_2	CH_3COOH
Nitrato de benzoilo	"	$C_6H_5COO-NO_2$	C_6H_5COOH
diacetil-ac nítrico	dinitratos y ác.acét.gla-cial	$(CH_3COOH)_2HONO_2$	CH_3COOH
Trióxido de nitrogeno	mezcla de áci-do y anhídrido		HNO_2

Mezlas nitrantes de carácter ácido

Se mostro que el ác. nítrico por si solo es un agente de nitración débil, puesto que su constitución se altera durante el proceso por la presencia del agua producida. Para evitar este inconveniente se recurre a ácidos deshidratantes que permiten una separación continua del agua resultante en la nitración evitando además una concentración alta de ácido nítrico que formarían polinitroderivados. Usando convenientemente los ácidos deshidratantes es posible nitrar con la cantidad teórica de ác. nítrico.

Es preciso tener en cuenta un factor denominado Índice de deshidratación, se formula la composición de la mezcla ácido (sulfúrico, etc) - nítrico de tal forma que al final de la nitración se tenga una relación óptima entre el ácido (sulfúrico, etc) y el agua, I.D.. Se expresa numéricamente por el cociente obtenido al dividir la cantidad real de ácido (sulf. etc) de la mezcla nitrante por la de agua total presente cuando la nitración ha terminado. A esta última cantidad se suma al agua producida en la reacción la que se introdujo con la mezcla nitrante y el compuesto orgánico.

Ejemplo:

Composición de la mezcla nitrante	{	ác. sulfurico :: 60%
		ác. nítrico = 32%
		agua = 8%

PM	benceno	+ ác. nítrico	- agua	+ nitro benceno
	78	63	18	123

Usando proporciones moleculares de ácido e hidrocarburo el agua formada por cada 100 kg. de mezcla sulfonitrica

$$\text{Será: } \frac{63}{18} : \frac{32}{X} \quad X = 9,14 = \text{agua de nitración}$$

$$\text{Será I. D. S.} = \frac{\text{ác. sulfúrico real} = 60}{9,14 + 8} = 3,50$$

Los cálculos referidos al hidrocarburo son

$$\frac{78}{63} = 1,238$$

1,238 x 39,62 Kg de benceno por cada 100 kgrs. de mezcla sulfonítrica

$$\frac{78}{18} : \frac{100}{X} = 23,08 = \text{agua de nitración por cada 100 kg. de benceno}$$

$$23,08 \times \frac{39,62}{100} = 9,14 \text{ Kg. de agua de nitración}$$

Factores que influyen en la nitración

Influencia de la temperatura de reacción.- Contrariamente a lo

que sucede en la sulfonación se puede decir que la temperatura no tiene una influencia verdaderamente directa sobre la orientación de los grupos nitro. Sin embargo influye notablemente en la pureza del producto de reacción.

Al elevar la temperatura se aumenta el grado de nitración, por lo tanto se obtiene una mayor proporción de productos mas nitrados. La actividad oxidante del ác. nítrico aumenta asimismo con la temperatura.

Agitación.- Según Lewis y Suen (Ind. Eng. Chem. 32, 1045 (1940)

la reacción de nitración puede verificarse tanto en la fase ácida como en la orgánica. Por emulsión se consigue que cada fase esté saturada de la otra, así la velocidad de reacción en cada fase es constante, pero en la ácida es varias veces mayor.

Solubilidad. - Un factor importante es la solubilidad de los nitroderivados en el ácido, generalmente al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad, y ésta disminuye con la dilución.

Aparatos. - La mayoría de las nitraciones se efectúan en calderas cerradas, provistas de mecanismos de agitación y dispositivos para poder regular la temperatura de reacción.

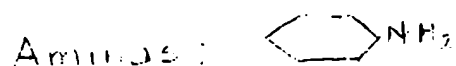
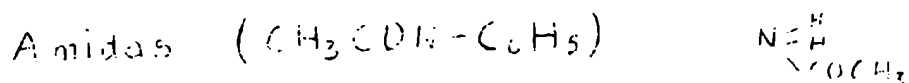
Los nitradores se construyen ordinariamente de acero y fundiciones resistentes a los ácidos. (1ª)

B.- REDUCCION

Estudio de los distintos procedimientos de preparación de aminas

Se llaman amidas o amidocompuestos los derivados de carácter orgánico que contienen el grupo $-NH_2$ unido a un radical ácido.

Aminas son los compuestos derivados del amoníaco por sustitución de uno o varios átomos de hidrógeno por restos alquílicos o arílicos



Los distintos procedimientos de preparación de estos compuestos se denominan amidación y aminación respectivamente.

Las aminas se dividen en tres clases: primarias, secundarias y terciarias según el número de átomos de hidrógenos sustituidos.

El método de aminación por reducción que se verá se usa para las aminas primarias, punto de partida de las otras.

Los factores económicos inciden en la elección del método de obtención de las aminas.

Reducción de nitroderivados.-

La reducción de compuestos nitroados implica la sustitución progresiva del oxígeno del grupo nitro por átomos del hidrógeno.

En condiciones convenientes y en presencia de un metal como catalizador (nicuel, estaño, platino) puede utilizarse el hidrógeno como agente reductor, este procedimiento se usa en la industria. Se comprobó que resulta más eficaz y económico el hidrógeno desprendido de las superficies metálicas por acción de una disolución ácida, alcalina o neutra. Este hidrógeno activado posee un mayor contenido de energía libre que el gas hidrógeno ordinario. Dado que el hidrógeno activado puede obtenerse por distintos medios se tendrán diversos métodos de reducción.

No hay que olvidar que los metales como el hierro, estaño y cinc que se usan corrientemente poseen distintas propiedades según se usen en medio ácido o alcalino.

Valores de los potenciales de agentes reductores referidos al electrodo normal de hidrógeno con polos de platino

SnCl_2 en KOH	0,364 volt
SnCl_2	0,654 "
H en ClH	0,344 "
I_2 en KOH	0,070 "
SnCl_2 en HCl	0,064 "

Descripción de procedimientos

Los métodos más convenientes para la reducción de nitroderivados son los siguientes:

1º.- Hierro, estaño y zinc en presencia de agua y

a) un ácido mineral u orgánico

b) anhídrido sulfuroso

c) sales que resultan de neutralizar ácidos fuertes

2º.- Zinc y hierro en presencia de soluciones de álcalis fuertes.

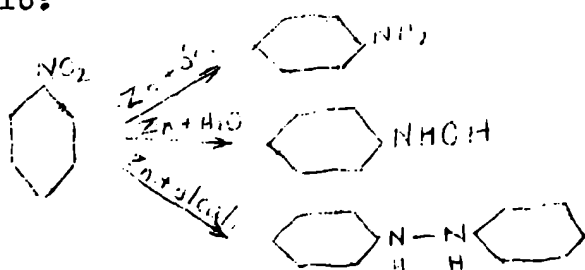
3º.- Sulfuros metálicos o alcalinos en suspensión o disolución, de sodio, calcio amonio etc.

4º.- Sulfato ferroso en solución alcalina.

Eligiendo convenientemente los agentes de reducción y regulando cuidadosamente el proceso puede detenerse la intensidad de la reacción y obtenerse otros productos intermedios.

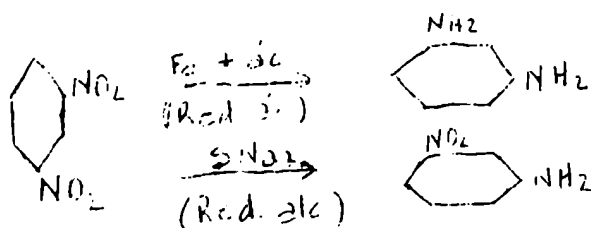
Las reducciones metal-ácidos son las mas enérgicas y únicamente dan como productos finales aminas.

Ejemplo:



Cuando se trata de un compuesto con mas de un grupo nitro los productos de la reducción dependen de los agentes empleados.

Ejemplo:



(19)

C.- DIAZOACION.-

Obtención de diazo-compuestos.-

La formación del diazo-compuestos por la acción del ácido nitroso sobre las aminas aromáticas primarias es una de las reacciones dentro del reino de la química orgánica que pueden efectuarse con la mas absoluta certeza.

El iniciador de este nuevo capítulo fué Peter Griess, quien en el año 1858, en Marburgo trabajando con ácido picramico obtuvo el producto diazoado.

Se sabía que a partir del ácido aminobenzoico se obtenía el hidroxibenzoico, Kolbe le sugirió convertir el 'ac. picramico en un hidroxiderivado, Griess varió las condiciones, en lugar de usar ác. nitroso en caliente lo usó en frío y en solución alcohólica, obteniendo una sustancia que no presentaba las propiedades características de un hidroxiderivado.

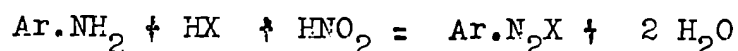
La diferencia fundamental que introdujo a Griess de usar solución alcohólica en lugar de acuosa, que se usaba en general, le permitió observar la formación de cristales.

Le asignó el nombre diazo, pues se reemplazan dos átomos de hidrógeno por dos de nitrógeno.

Griess puso de manifiesto las principales características químicas de los diazo-compuestos, pero su método de obtención era engorroso y su formulación de la constitución química errónea. Luego fueron conociéndose mejores métodos y comenzaron a usarse mas ampliamente.

Se conocen muchos métodos de producción de diazocompuestos pero uno de ellos predomina sobre los otros, al punto de hacerlos insignificantes.

La reacción de diazoación se expresa en su modo mas general:



donde Ar es un radical aromático mono o polinuclear, HX un ácido monobásico fuerte o su equivalente.

Según las diferentes propiedades de la arilamina y según el producto final hay un número de variaciones en la técnica operativa.

El ácido nitroso puede provenir de diferentes fuentes, la reacción puede efectuarse en solución acuosa, en solución o suspensión de ácidos minerales, o en solventes orgánicos.

Pero cualquiera sea la variación, la reacción anterior expresa el cambio químico.

En el Beilstein figura la mayoría de las variaciones empleadas.

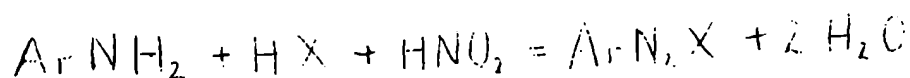
En general el proceso de la industria es similar al de laboratorio, reemplazándose los vasos de vidrio por otros de madera o sino forrados en goma o recubiertos con azulejos.

Técnicamente se alcanza un alto grado de eficiencia controlando para cada amina los detalles de temperatura, velocidad de agitación, tiempo de adición del nitrito, presencia de metales, etc.

MÉTODOS DE DIAZOACION

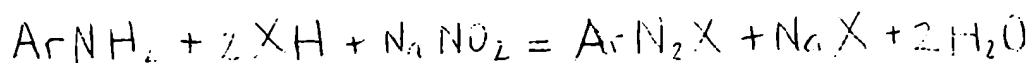
1º Método directo

Basado en la reacción:



Técnica de la reacción:

Una solución de un nitrito metálico se agrega a una solución fría de la arilamina en medio ácido mineral acuoso.

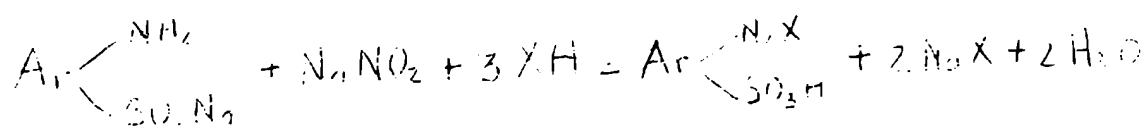


Esfera de uso

- 1.- Aminas básicas fuertes que dan fácilmente sales solubles en medio ácido mineral acuoso.
- 2.- Aminas sulfonadas suficientemente como para ser solubles en solución ácida.

2º Método invertido

Se mezclan soluciones alcalinas de un nitrito metálico y la sal de una arilamina sulfonada o carboxilada, y se agregan a un exceso de ácido mineral frío.

Esfera de uso

- 1.- Aminoácidos ej. ác. sulfanílico, ac. naftiónico, ac. aminobenzoico.
- 2.- Algunas aminas básicas débiles.

3º Método

La arilamina es disuelta en un ácido concentrado (sulfúrico) fosfórico, acético glacial) y diazotada con ácido nitrosil-sulfúrico.

Esfera de uso

Aminas básicas débiles

4º Método de WITT

La arilamina es disuelta en ac. nítrico y se agrega metabisulfito lo que produce ác. nítrico, que diazota la amina.

Esfera de uso

Aminas básicas débiles difícilmente nitrables u oxidables.

5º Método de Griess

La sal arilamina es suspendida o disuelta en agua o alcohol y tratada con trióxido de nitrógeno gaseoso.

Esfera de uso

Usado raramente, permite aislar sales de diazonio sólidas

6º Método de Knoevenagel

La sal arilamina es disuelta en agua, o suspendida en alcohol o en un solvente inerte y tratada con un nitrito de alkilo o un ester del ácido nitroso.

Esfera de uso

Cuando es necesario aislar la sal de diaz onio sólida.

Método directo

El nombre aplicado es arbitrario, pero puede justificarse ya que es el método preferible si la basicidad de la amina lo permite. La basicidad de la amina limita el uso del método ya que siempre debe existir una proporción disuelta como sal en el medio ácido, pues el ácido nitroso reacciona solamente con la amina disuelta. Simplicidad, rapidez y bajo costo son las ventajas de este método pero no tiene valor si se desea obtener el diazocompuesto al estado sólido.

La introducción del nitrito de sodio como fuente de ácido nitroso se debe a Martins.

Como la reacción desprende calor se enfría con hielo, se debe

agitar y mantener la temperatura por debajo de 5°C.

Se necesitan dos equivalentes y medio de ácido, el medio o un equivalente restante de la ecuación se necesita para estabilizar el diazocompuesto.

El punto final de la reacción se determina por medio del papel de ioduro de almidón. Debe tenerse cuidado en no confundir el color debido al ácido mineral en concentración moderada (azul) con el del ácido nitroso, para ello deben efectuarse ensayos. Para destruir el exceso del ácido nitroso se usa urea, pero es mas conveniente el ácido sulfámico $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$

Temperaturas óptimas

- 0 - 2°C bases simples
- 0 - 5°C bases m-halogenadas
- 10 - 12°C bases de bencidina, naftilamina o
" p-halogenadas

Método invertido

Muchos ácidos monoaminoarilcarboxílicos y sulfónicos son difícilmente solubles en agua y por lo tanto reaccionan lentamente con el ácido nitroso, asimismo el derivado diazo es poco soluble haciendo que la reacción se detenga. La mejor solución a este problema es agregar el nitrito a la solución alcalina del aminoácido y luego la mezcla se deja caer en el ácido frío.

La diazoación se efectúa instantaneamente y se separa el precipitado del diazo compuesto.

Se usa asimismo para aminas básicas débiles.

Diazoación de aminas básicas débiles en ácidos concentrados.

Cuando la basicidad de la amina es tan reducida que no es soluble en ácidos acuosos porque sus sales sufren completa disociación

hidrolítica, el uso de estos medios de diazoación resulta imposible.

Las aminas básicas débiles son solubles solamente en ácidos concentrados o anhidros y la diazoación forzosamente debe efectuarse en esas soluciones. El ácido sulfúrico concentrado es el solamente usado comunmente tanto en el laboratorio como en gran escala. El ácido nitroso se introduce ya sea sólido o en solución acuosa saturada, o disolviéndolo en ác. sulfúrico concentrado (ácido nitrosilsulfúrico) al cual puede agregarse la amina al estado sólido o debe agregarse el ácido a la solución de la amina en ácido sulfúrico concentrado.

Se puede seguir el proceso tomando porciones y dejándolas caer en agua, cuando dejan de formarse flóculos de la amina libre de reacción está terminada.

El papel iodurado de almidón se usa muy raramente.

Finalmente la mezcla se diluye ya sea echándola en hielo o agregándole trozos de hielo cuidando de no elevar la temperatura.

Método de Schoutissen

Diazoación de 2-6 dibromo 4 nitroanilina

Tres grs. de la base se disuelven en 15 cc. de ác. sulfúrico dens 1,84, enfriando a 0° c. se agrega el ác. nitrosilsulfúrico (se prepara disolviendo 0,99 grs. de NO_2Na en 15 cc. de ác. sulfúrico). Luego agitando se deja caer en 60 cc. de ác. fosfórico dens 1,70, siempre a 0° c.

Luego de media hora se agrega 2 grs. de urea y la mezcla se echa en hielo, se obtiene una solución clara de diazocompuesto

NOTA: Mislin disolvió la base en acético y agregó el ácido nitrosil sulfúrico, notando que la diazotación no comienza hasta que

toda la base se convierta en sulfato

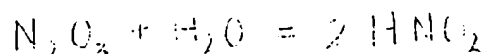
Método de Hodgson y Walker

(método general para aminas debilmente básicas)

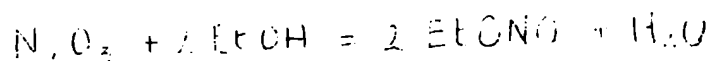
Una solución de la base en ác. acético glacial caliente (12 cc. por cada gr. de base) es rápidamente enfriada a la temperatura ambiente y gradualmente se deja caer en una solución de nitrito de sodio en ác. sulfúrico dens. 1,8 (7 cc. por cada gr. de nitrito de sodio). Esta solución se hace agregando nitrito finamente pulverizado al ácido con agitación vigorosa llevando la temperatura hasta 70° c. hasta completa disolución y enfriando a temperatura ambiente. La remoción del precipitado de sulfato ácido de sodio es optativa. La adición de la solución acética se hace a 20° c., con un 10% de exceso de ác. nitrosilsulfúrico.

Método de Griess

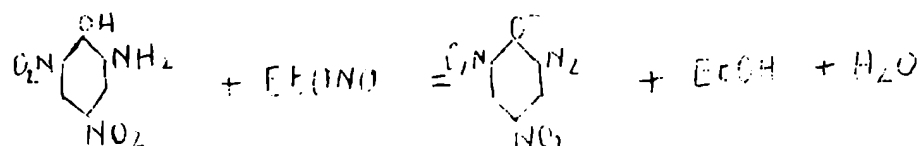
En este método se usa ác. nitroso gaseoso generado por reducción de ác. nítrico dens. 1,35 con almidón o trióxido de arsénico. Esta mezcla de gases se comporta como compuesta de anhídrido nitroso y disolviéndose en agua forma dos moléculas de ác. nitroso.



en etanol, dos de etilnitrito.



Haciendo pasar gases de ác. nitroso en una solución de ác. picrámico en etanol Griess obtuvo el primer diazocompuesto



Con su método obtuvo sales de diazonio al estado sólido y lo usó para estudiarlas como tales, no como intermediarios de otras síntesis.

Actualmente su método es poco usado. (20)

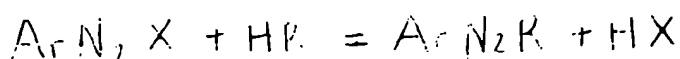
D.- COPULACION

Obtención de azocompuestos por medio de la reacción de copulación

Introducción.-

De acuerdo a la teoría de la valencia los diazocompuestos son agentes oxidantes, estando clasificados como reactivos cationoides, es decir aceptores de electrones.

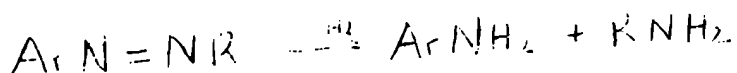
Reemplazan un átomo de hidrógeno unido a uno de carbono cuando este átomo está activado por un grupo anionoi de (HO-, NH₂, etc) formándose una unión nitrógeno carbono covalente, se dice entonces que el diazocompuesto se ha copulado.



HX puede ser una molécula de agua o ácido. Cuando el compuesto copulante tiene mas de un átomo de hidrógeno suficientemente activado la copulación puede tener lugar dos veces o mas. Los productos de reacción constituyen la gran familia de los azocompuestos.

Cualquiera sea la estructura del diazocompuesto original no hay duda en que los dos átomos de nitrógeno que forman el enlace azo en el azocompuesto son ambos trivalentes, es un hecho que se prueba por escisión reductiva de la unión, lo que produce dos moléculas.

las de amina



Puesto que los azocompuestos son intensamente coloreados, la presencia de un diazo compuesto puede establecerse en solución a una concentración muy baja copulando con un compuesto incoloro, bajo condiciones estrictas aparece inmediatamente un color característico.

Los compuestos monoazo simples son de amarillo a rojo. Eligiendo compuestos diazo apropiados se obtienen colores azules y verdes. Pueden obtenerse moléculas mas complejas copulando con un compuesto diazo con un grupo amino, diazotando y volviendo a copular, se tiene así compuestos poliazo de colores pardo y negro.- La mayoría de estas sustancias se usan como colorantes.

La reacción de copulación se efectúa en solución acuosa, y el factor de influencia dominante en la copulación de cada diazo compuesto particular con un segundo compuesto es el pH de la solución, factor al cual el diazocompuesto es especialmente sensible. Experimentadores recientes han comprobado que la copulación depende del grado de acidez, Wallach observó que el diazobenceno y el diazotolueno copulan con la resorcina en medio ácido, pero no con el diazoxileno, si se agrega alcali acetato alcalino. Las variaciones del pH no solo influyen en la copulación sino que producen reacciones secundarias.

Se tiene una idea del pH al cual debe efectuarse la copulación efectuando la operación a diferentes grados de acidez.

Cuando se hace esto se tiene que al aumentar los sustituyentes negativos en la molécula, los compuestos diazo son capaces de copular en soluciones ácidas crecientes, hasta que la copulación se efectúa en solución ácida.

Schoutissen efectuó experiencias con 24 diazocompuestos copulando con Beta naftol en una mezcla de una parte de ác. sulfúrico dens. 1,84 y dos partes de ác. fosfórico dens. 1,7 al aumentar los grupos negativos la copulación se efectúa con intensidad creciente, la serie culmina con el 2-4-6 trinitro diazobenceno. Asimismo los compuestos tetrazobenceno copulan en medio ácido.

Sustancias capaces de copular con diazo compuestos.-

- 1.- Fenoles y naftoles
- 2.- Amino compuestos (incluyendo proteínas)
Acidos
- 3.- Naftol-, naftilamina-, y aminonaftol-sulfónicos.
- 4.- Sustancias con grupos metilenos reactivos.
- 5.- Fenol éteres
- 6.- Hidrocarburos.

Se debe agregar aquellas sustancias que reaccionan con azo compuestos bajo condiciones excepcionales o con diazocompuestos específicos (en esta categoría entran los grupos 5 y 6.-)

Copulación de fenoles y naftoles.-

Aunque los fenoles y naftoles pueden copular como suspensiones finamente divididas en agua, generalmente se los disuelve en soda cáustica diluída, el diazocompuesto luego de neutralizado es agregado con agitación a esta solución. Puesto que la mayoría de los fenoles y naftoles son ácidos débiles, sufren considerable disociación hidrolítica y Golschmidt mostró que es el fenol hidrolizado, y no el fenato alcalino el que copula.

He aquí dos causas capaces de hacer suspender la copulación si el pH aumenta mucho:

- 1.- La cantidad de fenol disociado disminuye
- 2.- el diazocompuesto puede formar un iso diazotato.

Debe notarse no obstante que los límites de pH son estrechos.

La posición de la cual el diazocompuesto separa primero un átomo de hidrógeno al copular con un fenol es para con respecto al grupo hidroxil-, una pequeña cantidad de compuesto azo orto-hidroxil también se forma, y puede ser separada por destilación con vapor en el que cierto número de estos compuestos (incluyendo el o'hidroxiazobenceno) son volátiles.

Si la posición para está ocupada, el ataque pasa a la posición orto, esto último ocurre también si la posición para está ocupada por un azo grupo, resultando entonces un disazocompuesto.

La capacidad de los fenoles para copular está naturalmente afectada por los sustituyentes. Los sustituyentes negativos tienden a hacer la copulación dificultosa, ocurre esto en el caso del ácido salicílico y en el 4-nitro 2-naftol, mientras que en los sistemas de anillos fusionados con el hidrindeno puede ocurrir la desactivación de la posición de copulación.

El cloro en la molécula ejerce un efecto desactivante mayor que el bromo si está en posición orto o meta a la de copulación mientras el yodo activa suavemente la posición de copulación.

El grupo metoxilo posee una fuerte influencia activante particularmente si está en posición,meta.

Puesto que los sustituyentes positivos aumentan la velocidad con que la copulación tiene lugar, se sigue que la resorcina copula mas facilmente que el fenol en un margen de pH mas amplio y con un número mayor de diazocompuestos, con el fenol produce tiazocompuestos, la unión del 2º y 3º azo grupo se produce al aumentar el pH. De este modo pueden tenerse triazocompuestos a partir del mismo compuesto o sino pueden ser unidos diferentes compuestos diazo sucesivamente.

La pirocatequina copula bajo las condiciones correctas.

Pudiendo obtenerse asimismo azocompuestos del quinol por benzoi-lación de uno de los hidroxigrupos.

Siete de los principales mono y polihidroxifenoles pueden ser cla-sificados en el siguiente orden de fuerza copulante descendente: floroglucinol, alfa-naftol, resorcinol, beta-naftol, catecol, fe-nol, ác. salicílico.

El beta naftol tiene una importancia superior en la manufactura de azo colorantes, mientras las arilamidas del ác. 2 hidroxí 3 naftioico son usadas en gran cantidad para los colorantes al hie-lo (algodón).

La copulación puede tener lugar una vez solamente, en la posición 1 en el anillo del naftaleno, siendo el grupo hidroxí orto con res-pecto al enlace azo, no es capaz de formar sales, y por lo tanto los colorantes de este tipo no alteran el matiz con alcali o ja-bón.

El hecho de que el beta naftol no pueda copular en 3 ha sido usa-do como parte del argumento de la fijeza de los enlaces dobles en el núcleo del naftaleno.

CINETICA DE LA REACCION DE COPULACION

golschmidt y su escuela fueron los primeros en estudiar la cinéti-ca de la reacción de copulación pero su extenso trabajo fué efec-tuado antes de conocerse meto~~do~~s seguros de control de pH por medio de buffers. No obstante encontraron que la reacción es bimolecular hecho no cuestionado, y establecieron que en la solución alcalina del fenol, no es el ion fenato el que copula sino el fenol libre o ion fenóxido producido por disociación de la sal de sodio.

Por eso altas concentraciones de alcali impiden la copulación no

solamente porque tiende a transformar los diazocompuestos en isodiazotatos sino porque el fenol se convierte en la sal no ionizada que no copula.

Veley comprobó que la reacción es bimolecular, estudiando la relación de formación del pardo Bismarck.

Conant y Peterson obtuvieron resultados mas concordantes que los de Golschmidt por bufferización de la solución copulante para impedir variaciones de pH a medida que la reacción progresa. Asimismo usaron el método colorimétrico para medir la relación de producción de azocompuesto encontrando que la reacción es bimolecular en gran parte de su transcurso, fueron estudiadas 20 copulaciones de diazocompuestos con fenoles y se encontró que la relación de copulación es una simple función del pH, cada par está caracterizado por un "valor copulante" definido como el pH a una temperatura dada y concentración de sales en la solución a la cual $\log. K = 1$. El aumento de sales en la solución tiende a bajar la relación de copulación suavemente. Entre otras conclusiones ellos opinan que en última instancia la relación de copulación de un diazo compuesto con un hidroxicompuesto es solamente una función de este último Mecanismo de la relación de copulación.-

Hay tres escuelas que interpretan el mecanismo de la reacción de copulación.

- 1.- Ataque directo por iones diazonio al hidrógeno activado del compuesto copulante.
- 2.- Adición de iones diazonio o diazotato al compuesto copulado seguido por reordenamiento y eliminación de agua.
- 3.- Una condensación de una molécula n-hidroxidiazó sin disociar con el hidrógeno activado al compuesto copulado.- (21)

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

Experiencias previasEnsayos de nitración:

Primera experiencia Se pesó 10 grs. de tanino, se lo disolvió en 35 cc. de alcohol etílico (se disuelve completamente) Se preparó mezcla sulfonítrica agregando 18 cc. de ácido nítrico dens. 1,40 a 32 cc. de ácido sulfúrico dens. 1,84, dejando caer 10 cc. de dicha mezcla en el lapso de una hora, se desprenden vapores blancos y la temperatura se eleva considerablemente. El color inicial, pardo, de la disolución se vuelve al final mas rojizo, formándose un precipitado del mismo color. Se filtra por trompa y lavó con agua hasta reacción negativa de NO_3^- con difenil amina. La reducción se efectuó con cinc y ácido clorhídrico al 20% en cuyo transcurso se produce gran cantidad de espuma, resultando infructuosos los intentos de detenerla con alcohol octílico. Se calentó luego media hora en baño maría. El color pardo rojizo inicial de la solución desaparece gradualmente hasta hacerse incoloro.

Se filtró y enfrió su contenido con baño exterior de hielo hasta 0° c., se trató con solución de nitrito de sodio al 10% hasta reacción positiva de nitrito con papel iodurado de almidón. Se neutralizó con hidróxido de sodio agregándosele finalmente 2 grs. de beta naftolato de sodio (preparado disolviendo el beta naftol en un tercio de su peso de soda caustica). Se obtuvo un precipitado de consistencia arcillosa y debil color pardo.

Segunda experiencia 5 grs. de tanino se disolvieron en 30 cc. de ácido acético glacial. Se trató con una mezcla de 4,1 cc. de ácido sulfúrico y 3,7 cc. de ácido nítrico, la temperatura inicial de 23°c. subió al final a 48° c. no se formó ningún precipitado.

Tercera experiencia 5 grs. de tanino se disolvieron en 20 cc. de anhídrido acético. La mezcla nitrante se preparo empleando 25 cc de anhídrido acético, 25 cc. de ac. acético glacial y 30 cc. de ac. nítrico dens. 1,40. Se agregó gota a gota 5,5 cc. de dicha solución, la temperatura se elevó considerablemente. Las operaciones ulteriores se efectuaron del mismo modo que en la primera experiencia, notandose que en este caso no se producía espuma. El resultado general y final fué por lo demás semejante al anterior.

Cuarta experiencia A 5 grs. de tanino disueltos en 30 cc. de ac. acético glacial se agregó gota a gota 7 cc. de la mezcla nitrante anterior cuidando no elevar la temperatura.

Durante esta experiencia se vió que al dejar de un día para otro el producto nitrado en contacto con la mezcla empleada se disolvía completamente el precipitado formado, siendo además soluble en agua.

Quinta experiencia Se disolvieron 5 grs. de tanino en 40 cc. de anhídrido acético, se calentó y luego de enfriar se trató con una mezcla de 5 cc. de anhídrido acético, 5 cc. de ac. acético glacial y 6 cc. de ac. nítrico dens. 1,40. La temperatura inicial de 18°C. subió a 52°C.

Sexta experiencia se disolvieron 5 grs. de tanino en 20 cc. de agua, se calentó a 50°C. y se trató con una mezcla de 10 cc. de ac. acético glacial y 5 cc. de ac. nítrico dens. 1,40.

Aparentemente no se producía reacción alguna.

Septima experiencia 5 grs. de tanino se disolvieron en 40 cc. de agua, se calentó y trató con 10 cc. de ac. nítrico dens. 1,40, el líquido tomó color pardo rojizo.

Se efectuaron asimismo unas 6 experiencias mas empleando las mis-

mas mezclas con ligeras variaciones en las proporciones de los constituyentes.

Las operaciones restantes, reducción, diazoación y copulación se efectuaron solamente en las experiencias 1a, 2a, 3a y 7a. siendo el resultado final semejante en todas ellas. Se comprobó además la no formación de espuma en las nitraciones efectuadas en medio acético.

Se descartó asimismo la nitración del tanino en medio alcoholico pues el alcohol etílico resulta oxidado a acetaldehído. (en el transcurso de la misma se notó su fuerte olor.)

El objeto de estos ensayos fué el de efectuar un estudio preliminar de las condiciones mas convenientes de nitración a fin de no destruir las complejas moléculas de nuestro tanino.

Por esta razón se desechó calentar en la mayoría de los casos y las operaciones se condujeron en condiciones suaves.

El resultado final negativo indicó la necesidad de aislar un producto nitrado definido para poder así trabajar en las operaciones restantes con sustancias químicas puras.

Atribuimos pues este resultado al desconocimiento de la composición de las sustancias y del medio. La complejidad de la composición del tanino justificaría ese resultado.

En razón de las consideraciones anteriores, decidimos aislar el ácido stífnico obtenido por nitración del tanino por diversos autores.

Se efectuaron pues varias experiencias, siguiendo el método indicado por el Dr. Mesigos con ligeras variantes.

Experiencias efectuadas

Se pesó 10 grs. de tanino (extracto de quebracho colorado) se lo disolvió en 60 cc. de ác. acético glacial y se agregaron gota a gota 45 cc. de ac. nítrico dens. 1,40. Luego de reaccionar y expulsar los vapores nitrosos se concentró y diluyó las veces indicadas en el método hasta tener $\frac{1}{4}$ de volumen primitivo, se trasladó este a un balón de $\frac{1}{2}$ litro, agregó cinc en polvo y luego de reaccionar ac. clorhídrico al 20%. Se calentó 1 hora a baño maría. Se filtró y trató con solución de nitrito de sodio al 10% en acidez clorhídrica 4N. hasta reacción positiva de nitrito, el agregado de betanaftolato de sodio a esta solución no dió resultado alguno.

Entonces se intentó reducir el ácido stífnico puro.

A 5 grs. de ac. stífnico se lo introducen en un baloncito, se agrega 60 cc. de ácido clorhídrico al 20% y granallas de estaño. Se calienta hasta que el líquido adquiera color rojo oscuro.- Si ello no sucede se agrega mas ácido y estaño. Se trata luego con ácido sulfídrico hasta precipitación completa del sulfuro. Luego se filtra. Enfria exteriormente con hielo y acidifica. No se pudo obtener la cristalización del producto trireducido. Además la diazoación con nitrito de sodio de la solución obtenida y su posterior tratamiento con beta naftol no dió resultado alguno.

Asimismo fué infructuoso el intento de diazoar con ácido nitrosilsulfúrico.

Por todas estas razones se decidió reducir un solo grupo nitro. Los métodos adoptados definitivamente se exponen a continuación

NITRACION:

Se describe a continuación el procedimiento definitivo seguido en la obtención del ác. stífnico, que con ligeras modificaciones es el usado por el Dr. Mésigos.

En un balón de $\frac{1}{2}$ litro de capacidad se introducen 10 grs. de ex-

tracto de quebracho, se agrega luego 60 cc. de ác. acético glacial y se agita energicamente, tratando de disolver la mayor parte del tanino, calentando suavemente si fuera menester.

Se agrega luego por medio de un tubo de decantación 25 cc. de ác. nítrico conc. gota a gota agitando constantemente, al comenzar la reacción es preciso tener en cuenta que la temperatura no se eleve por encima de 80° C. enfriando con agua el balón si fuera necesario (como no se disponía de trompa los vapores nitrosos se expulsaban por agitación de la masa reaccionante) Se deja estar luego durante 15 minutos, agregándose finalmente 20 cc. de ác. nítrico conc. del mismo modo que al principio. Se agita enérgicamente hasta que finalice la reacción, se pasa el contenido a un vaso de precipitados de 250 cc. de capacidad calentando suavemente para expulsar los vapores nitrosos. Se evapora hasta la mitad del volumen primitivo, se lleva con agua al volumen inicial esta operación se efectúa una vez mas.

Finalmente se repite por 3a. vez, pero evaporando ahora hasta un cuarto del volumen primitivo, se deja hasta el día siguiente.

Aparece luego en el fondo del vaso los característicos cristales amarillos del ác. stífnico. (22).-

El objeto de las evaporaciones efectuadas es eliminar primero los vapores nitrosos, luego el ácido acético, por esto último es necesario agregar agua, pues de lo contrario se llegaría a la cristalización de los ácidos stífnico y oxálico formados en el proceso sin haber eliminado todo el acético, no debiéndose pasar de un cuarto de volumen pues entonces precipitaría juntamente con el stífnico el ác. oxalico.

El ác. stífnico aislado de esta manera es de color amarillo y el líquido madre anaranjado rojizo. El stífnico se separa por filtración o decantación, se seca y extrae con 20 cc. de benceno hirviente, en el fondo del vaso queda un insoluble, y del que puede recuperarse stífnico por extracción con alcohol caliente. Al enfriar la solución bencenica cristaliza el stífnico, se ais-

la y vuelve a disolver en benceno hirviente, repitiéndose la operación una vez más, tal como en el primer caso.

De las soluciones madres, se recupera el ácido por evaporación y sucesivas purificaciones.

Al final de las tres extracciones citadas se tiene constancia en el punto de fusión., siendo los cristales entonces de color blanco amarillentos poseyendo formas aciculares.

En la experiencia efectuada para obtener un dato comparativo se obtuvieron 0,710 grs. de ácido stífnico, justificándose este bajo rendimiento si se tiene en cuenta que la operación se efectuó sin la trompa, extractora de los vapores nitrosos.

P.F. de los cristales 175°C.

Debido a la escasa cantidad obtenida por estos medios el ácido necesario para las operaciones posteriores se lo obtuvo por síntesis, verificándose también el P.F. que resultó igual al anterior.

Método seguido.

Se añade poco a poco una parte de resorcina finamente pulverizada a 5 o 6 partes de ác. sulfúrico conc., calentando a 40°C. contenido en un vaso de precipitados.

El ác. se agita fuertemente y la adición de resorcina se interrumpe hasta que la porción previamente añadida se haya disuelto.

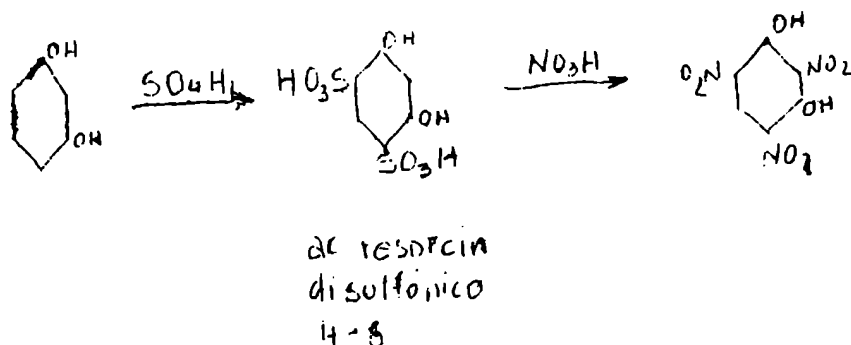
El calor desarrollado por la disolución es suficiente para mantener la mezcla a 40° c. sin calentamiento externo. Cuando se ha añadido toda la resorcina, se calienta la disolución sobre un baño de vapor hasta que se solidifica formando una pasta espesa de pequeñas agujas.

Luego se enfría la masa a 0°C. y se añade ác. nítrico conc., diluido con 10% de su peso en agua, teniendo cuidado de que la temperatura no suba de 2°C.

La masa de reacción toma color amarillo y se depositan cada vez mas cristales. Más tarde se añade nítrico conc. y luego fumante

hasta que se haya añadido 2-2½ veces la cantidad teórica.

Se deja reposar durante la noche y luego se vierte gradualmente en 1½-2 volúmenes de agua. El nitroderivado se separa, se lava por decantación y luego se filtra. (23)



50 grs. de resorcina se disuelven en 135 cc. de sulfúrico conc. dens. 1,84, se nitra con 50,7 de nítrico dens. 1,400 disuelto con 10 cc. de agua, 50,7 cc. de nítrico dens. 1,400 y finalmente 47,3 cc. de nítrico fumante dens. 1,5. enfriando con baño de hielo y sal.

REDUCCION

Se describe a continuación el método de reducción usado al tratar de reducir los tres grupos nitro del ác. stífnico.

Se calienta en un balón espacioso trinitroresorcina con estaño y ác. clorhídrico, produciéndose entonces una reacción intensa finalizada la cual queda un líquido espeso de color rojo negruzco. Por lo menos este color aparece cuando la transformación ha sido total. Si el líquido es verdoso, debe calentarse con una nueva cantidad de estaño y ác. clorhídrico hasta que se transforme en rojo. Al enfriar cristaliza si es suficientemente concentrado o sino por agregado de nueva cantidad de ác. clorhídrico concentrado.

El producto, una masa espesa de prismas cristalinos, es algo coloreado, esta masa se deja filtrar por un embudo, y luego a través de una placa porosa se libera del ácido por filtración. Para purificarlo se lo disuelve en la menor cantidad posible de agua

filtra y trata nuevamente el filtrado con ac. clorhídrico concentrado. Ahora a la sustancia blanca soluble se la deja cristalizar en agua sin ningún problema. Se filtra nuevamente a través de placa porosa, lava con alcohol, y filtra nuevamente con la bomba de vacío. Ahora la sustancia es incolora de aspecto hermoso y se oxida en su solución acuosa al aire dando un hermoso color rojo. El análisis muestra que se trata de la triamidoresorcina en forma de clorhidrato de estaño.

0,308 frs. de sustancia dan 0,175 grs. de ác. carbónico y 0,087 de agua.-

De este compuesto se obtiene en primer lugar el clorhidrato de triamido resorcina cuando se pasa ác. sulfhídrico a través de la solución acuosa del compuesto, separándose entonces del estaño en forma de sulfuro por filtración. Por concentración adecuada el compuesto cristaliza, generalmente en forma de hermosos y grandes cristales coloreados de amarillo. El producto es fácilmente soluble en agua, coloreándose por exposición al aire de rojo. (24)

Para la obtención de la dinitroamidoresorcina existen varios métodos, expondremos varios de ellos.-

1º.- Este derivado de la resorcina análogo al ác. picrámico se obtiene cuando se disuelve el ác. stífnico en alcohol y se calienta largo tiempo con sulfuro de amonio. La solución obtenida es acidificada con ác. acético y agitada varias veces con eter. Después de destilado el eter se purifica el producto bruto por recristalización en alcohol absoluto.-

El rendimiento siempre es no muy satisfactorio, gran parte de la trinitroresorcina se transforma en una sustancia no cristalina, de color oscuro.

El ácido aminostífnico es de color rojo cobrizo, de brillantes hojas que son casi insolubles en agua, poco mas solubles en alcohol y fácilmente solubles en alcali. En ácidos diluidos la disolución comienza a la temperatura de ebullición, en ác. sulfúrico concen-

trado se disuelve facilmente, dando una disolución incolora, que por disolución con agua vuelve a separar las hojas de color rojo cobrizo.

Esta sustancia funde a 190°C . (25)

2° En un recipiente de vidrio o de hierro, de capacidad mínima de $1\frac{1}{2}$ litro, se disuelve 10 grs. de ác. pícrico y 10 grs. de hidróxido de sodio al 35% en 600 cc. de agua, se calienta a 55°C . agita enérgicamente durante 10 minutos se agrega poco a poco 40 grs. de sulfuro de sodio cristalizado, previamente disuelto en 100 cc. de agua. Terminada la adición, se introduce con una cuchara 125,5 grs. de ác. pícrico pulverizado y al mismo tiempo se agrega en el curso de 10 min. 220 grs. de sulfuro de sodio disuelto en 400 cc. de agua.

El ác. pícrico se debe agregar al mismo tiempo que el sulfuro de sodio. Cuando todo se ha mezclado, se agita durante 10 m. Se agrega de una sola vez 400 grs. de hielo, se obtiene así la precipitación completa del picraminato sódico. Después de 10 horas de reposo se filtra y lava con solución salina al 10%. Se obtiene el ác. picramínico aislado llevando a 10°C . la sal sódica con 500 cc. de agua, agitando y acidificando con ác. sulfúrico diluido.

La reacción debe ser apenas ácida al papel rojo congo. Se deja enfriar, después de 10 hs. se filtra. (26)

3° Se disuelve $6/10$ de mol (137,5 grs) de ác. pícrico en 1200 cc. de agua y 36 grs. de soda caustica a 50°C . No se produce una disolución completa. Eliminando el anhídrido carbónico se introduce en la solución agitando bien y durante $\frac{1}{2}$ hora 1 mol (240 grs) de sulfuro de sodio cristalizado y disuelto en 450 cc. de agua. Al mismo tiempo se agrega una solución de 108 grs. de ác. clorhídrico al 30% y 300 cc. de agua, de modo que el ácido en el efluir empieza cerca de 1 min. después del sulfuro de sodio.- Cuando ha finalizado la adición de la sustancia indicada, se con

tinúa agitando durante $\frac{1}{2}$ hora sin calentar y después de 12 horas se filtra, se lava el precipitado con 100 cc. de una solución saturada de sal, se disuelve el picraminato sodico crudo en 2 litros de agua y la solución filtrada se agrega a una solución de ác. clorhídrico preparada con 70 cc. de ac. al 30% y 400 cc. de agua a 90°C.

El ác. picramínico precipita completamente en el término de 24 hs., se filtra, lava con poca agua y seca a 80°C. (27)

METODO DE REDUCCION ADOPTADO

Se disuelve 1 gr. de trinitroresorcina y 0,5 grs. de hidróxido de sodio en 60 cc. de agua, se calienta a 55°C., agita energicamente durante 10 ms.

Se agrega poco a poco 5 grs. de sulfuro de sodio disuelto en 10 cc. de agua. Terminada la adición se introduce con cuchara 10 grs de trinitroresorcina finamente pulverizada y al mismo tiempo se agrega en el curso de 10 ms. 22 grs. de sulfuro de sodio disueltos en 40 cc. de agua.

El ác. stífnico se debe agregar al mismo tiempo que el sulfuro. Luego que se ha mezclado todo se agita durante 10 ms. Se agrega de una sola vez 40 grs. de hielo, precipita así el stífnato sódico. Luego de 10 hs. de reposo filtra y lava con agua fría.

La sustancia obtenida de color rojo cobrizo anaranjado explota a 230°C.

Obenido 11,5 de sustancia

NOTA: Se eliminó el tratamiento

DIAZOACION

Método 1º.-

Dinitrodiazoresorciana.- Este enlace diazo, que corresponde a la dinitroamidoresorcina, puede corresponder indistintamente tanto

a la mononitro- como a la dinitro~~ácido~~resorcina.

Se disuelve 5 grs. de dinitro^{/ácido}resorcina en 150 cc. de una disolución preparada disolviendo un volumen de ácido sulfúrico en 5 volúmenes de agua., se agrega nitrito de potasio en exceso y se hierve hasta que el líquido sea de color verde amarillo claro. Por enfriamiento se produce la formación de una masa cristalina que puede purificarse por recristalización.

El compuesto así obtenido no es la dinitrodiazoresorcina libre sino su sal de potasio. (28)

2º Método

2,3 grs. de picramida se disuelven en 160 cc. de ác. acético glacial caliente, la disolución se enfría a 17°C. y se añade con cuidado en unos 25 mins. otra de ác. nitrosilsulfúrico (preparada disolviendo 0,7 grs. de nitrito de sodio en 160 grs. de ác. sulfúrico monohidratado a 45°C.).

Durante la adición debe agitarse la masa y mantener la temperatura entre 0°C-3°C. por refrigeración externa.

Se obtiene una disolución viscosa de la sal de diazonio de color amarillo pálido que se copula apenas con la sal R alcalina.

Para la preparación del azobetanaftol se añade a la disolución de diazonio otra de 2 grs. de beta naftol disueltos en 15 cc. de ác. acético glacial.

Se produce un color muy intenso, y pocos minutos después la disolución se vierte en agua de hielo obteniéndose un precipitado coposo pardo. Se recoge por filtración, se lava con agua y extrae con alcohol hirviente.

El residuo obtenido es el azo derivado bruto que se purifica por cristalización en acético o nitrobenceno

Experiencia de diazotación:

2 grs. de producto reducido se disuelven en 150 cc. de acético glacial caliente, se enfría luego con baño de hielo y sal a 0°C. se produce la cristalización parcial del producto.

Se disuelve asimismo 0,7 grs. de nitrito de sodio finamente pulverizado en 150 cc. de ác. sulfúrico a 40°C. se enfría luego. En baño a 0°C. se agrega durante el término de $\frac{1}{2}$ hora la segunda solución a la primera agitando continuamente y disolviendo el producto cristalizado, la temperatura se eleva al final de la operación a 12°C. se agrega una cucharada de urea para destruir el exceso de ác. nitrosilsulfúrico y agita durante 10 min. mas. El pH es igual a 2.

Se disuelve 2 grs. de beta naftol en 20 cc. de acético glacial caliente pH=2,5

Se agrega esta solución acetica al producto diazotado produciéndose un precipitado de color pardo negruzco, se echa en agua de hielo, deja estar y filtra, se lavó 10 veces con agua helada.- seca en estufa y desecador

Obtenido 1,2 grs. de colorante

2ª Experiencia

Se efectuó en idénticas condiciones a las anteriores pero empleando las siguientes cantidades.

2 grs. de producto reducido disueltos en 75 cc. de acético y 0,7 de nitrito de sodio en 150 cc. de sulfúrico se copuló en las mismas condiciones.

Obtenido 1,5 grs.

3ª Experiencia

Se usaron:

2 grs. de sustancia en 50 cc. de acético y 0,7 de nitrito en

100 cc. de sulfúrico.

Copulación: idem

Obtenido: 1,95 grs.

4ª Experiencia

Empleando 25 cc. de acético y 25 cc. de sulfúrico

Copulación idem.

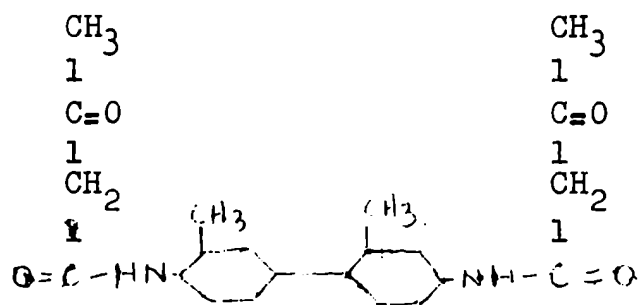
Obtenido 2,05 grs.

5ª Experiencia

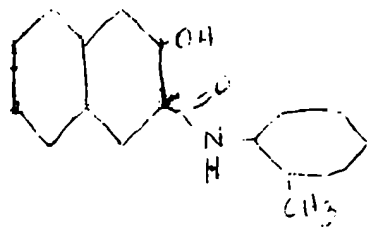
5 gr. de sustancia en 150 cc. de acético, 2,5 gr. nitrito en 100 cm³ de sulfurico, y 5 gr. de naftol en 50 cm³ de acetico obtenido 7 gr. de colorante

(se agitó con varilla)

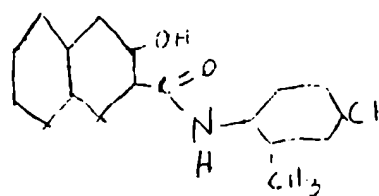
SUSTANCIAS ENSAYADAS



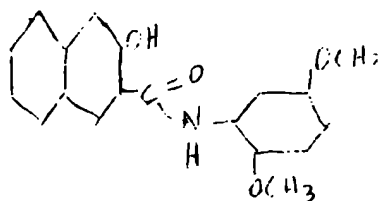
Cibanaftol AG



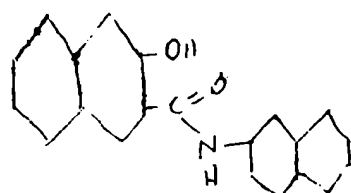
Cibanaftol RTO



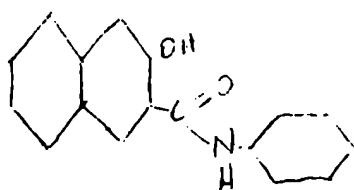
Cibanaftol R C T



Cibanaftol R D M



Cibanaftol R A



Cibanaftol R F

Se efectuaron asimismo ensayos de copulación con otras sustancias
Primeramente se ensayó la solubilidad de dichas sustancias en
acético.

Sustancias ensayadas

Cibanaftol AG

Cibanaftol RTO

" RPO

" RCT

" RDM

Cibanaftol RA

" RF

Resorcina

Acido betaoxinaftoico

Desarrollador para amarillo T

" " " C

De las cuales se obtuvo la precipitación de colorantes:

Ac. betaoxinaftoico

Resorcina

Cibanaftol RPO

Desarrollador para amarillo T y C

Experiencia

5 grs. de sustancia reducida se disuelven en 160 cc. de acético y 1.400 grs. de nitrito de sodio en 160 cc. de sulfurico

se agrega la 2ª solución a la primera en baño exterior de hielo y sal durante 30 mins., se agrega urea y agita durante 10 mins.

Se divide la solución diazotada en cuatro volúmenes iguales.

Se disuelve 1,2 grs. de cibanaftol RDM en 20 cc. de acético caliente, enfria y agrega a la parte correspondiente de producto diazotado, se produce un precipitado de color verde oscuro, filtra, lava, seca y pesa: 1,85 grs.

Se disuelve 1,2 grs. de cibanaftol RPO en 20 cc. de acético y co-pula con el diazotado, se obtiene un precipitado rojo que al echar en agua de hielo se vuelve pardo.

Obtenido: 1,30 grs.

Se disuelve 1,2 de ac. oxibetanaftoico en 20 cc. de acético, co-pula en idénticas condiciones, se obtiene con agua de hielo color violáceo, filtra etc.

Obtenido: 0,60 grs.

Se efectua asimismo las operaciones precedentes con la resorci-
na no se produce precipitado en agua de hielo, obteniéndose co-
lor rojo violáceo.

En la obtención de los colorantes anteriores se efectuó previa-
mente luego de secados una extracción alcohólica caliente con la
cantidad teórica de etilato de soio a fin de salificar el producto
y obtener su solubilidad en agua.

Pero luego en los ensayos finales se lo trató con solución acuo-
sa de hidroxido de sodio hasta completa solución del colorante
con la que se efectuaron los ensayos deteñido.

A P E N D I C E

CROMATOGRAFIA - INTRODUCCION

El número de procedimientos de fraccionamiento de sustancias presentes en una misma fase es grande y entre ellos están: la cromatografía en papel y en columna.

La cromatografía sobre papel depende de un proceso de partición entre dos fases, una fluída y otra interfacial.

La técnica de cromatografía en columna se basa en la absorción selectiva sobre las superficies activas de ciertos sólidos finamente divididos. La amplitud de técnicas adaptables a estos dos métodos básicos es enorme.

Mecanismo: El papel de filtro en una atmósfera saturada de vapor de agua absorbe aproximadamente 22% de agua. Consden, Gordon y Martin consideran al papel de filtro como soporte inerte de una fase acuosa estacionaria y explican las separaciones observadas como resultado de particiones continuas de sustancias entre la fase acuosa estacionaria y el solvente orgánico inmisible en agua que fluye a través del papel.

Esta suposición fué criticada después por numerosos autores. Craig, supuso que un equilibrio no puede existir en un sistema sin agitación y por lo tanto las separaciones no pueden explicarse por una simple extracción solvente-solvente. Martin, no obstante explicó basado en constantes de difusión conocidas el alto grado de eficiencia de la cromatografía de papel. Una objeción mas importantes es la siguiente: si las separaciones obtenidas son debidas a la partición entre dos solventes, es imposible el empleo de solventes solubles en agua, donde existe una sola fase, es decir que no hay partición. No obstante, numerosos autores han efectuado separaciones de aminoácidos y otras sustancias con solventes solubles en agua como propanol aceto-

na, etanol y asimismo con agua pura; es necesario por lo tanto examinar en detalle el estado exacto del papel de filtro saturado de agua.

Si se expone celulosa seca a vapores de agua, cierta cantidad de agua (cerca del 6%) es absorbida ^{con} densidad aparente y calor de absorción elevados y baja velocidad de difusión. Al absorberse mas agua estas propiedades cambian y comienza a asemejarse a las del líquido acuoso, especialmente la relación de difusión. Martin compara la fase acuosa en el papel con una solución concentrada de carbohidrato: "La fase estacionaria en un cromatograma de celulosa puede ser comparada a una solución concentrada de glucosa, o mejor de un polisacárido soluble, mas bien que a agua saturada con la fase orgánica. No debe sorprender por lo tanto que solventes miscibles con agua puedan ser usados. Una solución fuerte de glucosa puede formar dos fases con propanol acuoso, la fase rica en carbohidrato conteniendo una proporción relativamente alta de agua, la otra fase una proporción relativamente alta de solvente orgánico.

Hanes e Isherwood adoptaron un punto de vista analogo al de Martin, consideran la fase estacionaria como un complejo agua celulosa. Una sustancia en solución puede existir en forma mas o menos fuerte en este complejo, dependiendo de sus propiedades electrofílicas.

Es cuestión de definición de términos cuando el mecanismo de la cromatografía en papel se llama adsorción de o partición en el complejo agua-celulosa.

El solvente orgánico

Los primeros solventes usados en cromatografía de papel fueron colidina, fenol, butanol y alcohol bencílico. El fenol y la col-

lidina deben ser purificados por destilación antes de ser usados el fenol puede purificarse además por extracción con éter de petróleo y lavado con agua. Como la colidina pura es difícil de obtener puede usarse la mezcla lutidina-colidina.

También son usados solventes miscibles con agua como propanol, alcohol furfural, acetona y piridina.

Bentley y Whitehead examinaron los solventes miscibles con agua en la separación de aminoácidos. Encontraron que a medida que aumenta el número de átomos de carbono de los alcoholes alifáticos el R_f cae. Este resultado en series que contienen la misma cantidad de agua en cada solvente indica que la polaridad del alcohol tiene efecto en el R_f .

La misma observación fué aplicada a los iones (x) inorgánicos por Lederer. Puede mostrarse asimismo que el ΔR_m por cada CH_2 aumenta regularmente con el aumento en el número de átomos de carbono en el solvente cuando se usa alcohol.

Luego, cuando el valor R_f es adecuado, un alcohol de alto peso molecular da mejor separación para una diferencia de CH_2 que uno de bajo peso molecular.

$$(x) R_m = \log \left(\frac{A}{R_f} - A \right)$$

Bentley y Whitehead demostraron que cuando la cantidad de agua correspondiente es aumentada en alcohol furfural el R_f de los aminoácidos crece correspondientemente. Lacourt y colaboradores realizaron experiencias con solventes no saturados con agua y obtuvieron la misma relación entre polaridad y R_f con solventes saturados con agua.

Walker y Lederer estudiaron mezclas de solventes orgánicos encontrando que el R_f de un ion metálico es una mezcla 1:1 de dos

alcoholes es levemente inferior al valor promedio de los dos alcoholes.

Adición de ácidos al solvente

Cuando una molécula puede existir en forma ionizada o no-ionizada (ácidos y bases débiles) el R_f de la forma no ionizada usualmente es superior al de la molécula ionizada.

Tratándose de un solvente inmiscible en agua, p. ej. butanol ácido acético- agua, al aumentar la concentración del ácido, aumenta generalmente la solubilidad del solvente en agua, aumentando asimismo proporcionalmente el R_f .

Cierto número de iones metálicos cambian considerablemente su R_f con un cambio en la concentración del Ácido debido a la formación de complejos entre los metales y el ácido mas concentrado.

Las variaciones de pH tienen asimismo considerable efecto en los compuestos orgánicos polares, p. ej. los aminoácidos, Y ciertos autores (Landua y colab.) demostraron que con una conveniente bufferización del papel (ej. por inmersión en buffer fosfato y posterior secado) se consigue un aumento en la separación.

Para ácidos débiles y cationes inorgánicos es necesario cierta concentración mínima de ácido para prevenir la formación de colas.

Formación de colas

Cuando se cromatografía ácidos orgánicos o bases con solventes orgánicos, en lugar de las manchas redondas usuales, se forman colas. Este fenómeno fué observado por primera vez por Lugg y Overell al cromatografiar ácidos orgánicos, y se debe a la disociación de estos ácidos en una o mas formas ionizadas.

Como cada una de estas formas ionizadas tiene un R_f diferente resulta debido a dicha disociación una deposición continua del material de la mancha al atravesar el papel.

La adición de un ácido al solvente puede prevenir la formación de colas por inhibición de la disociación.

TECNICA

Colocación de la muestra en el papel

Las soluciones son puestas en el papel por medio de una micropipeta, tubo capilar, etc. El volumen empleado es usualmente

0,002-0,02 ml. Las manchas deben colocarse a cierta distancia (2-3 cms) de modo que un cromatograma no interfiera con otro.-

Numerosos autores prefieren colocar la muestra en el papel en forma de línea fina, (en lugar de mancha redonda).

Urbach desarrollo una pipeta especial con un alambre de platino ajustado dentro del capilar, que deja caer lentamente la solución en el papel y esto permite la evaporación de gran volumen directamente en el papel permitiendo la formación de una pequeña mancha.

Novellie prefiere aplicar la solución (en gran cantidad) al papel doblando la hoja en la línea de aplicación e inclinando en una cubeta conservando suficiente solución para varios cromatogramas. Eliasson aplica primeramente la solución a separar en una fina tira de papel, la que es sujeta a la hoja usada para cromatografiar con varillas de vidrio.

Desarrollo

Generalmente, los solventes como fenol, butanol, etc. son saturados primeramente con agua. La fase rica en agua así formada es co

locada en la cámara de desarrollo en una cubeta para prevenir la evaporación del agua del papel o el solvente de la cubeta.

Se recomienda "equilibrar" la cámara de desarrollo durante 24 Horas antes de comenzar el desarrollo; con solventes muy volátiles como eter, es necesario el pasaje continuo del solvente sobre las paredes de la cámara para mantener una atmósfera constante.

Condiciones necesarias para obtener Rf reproducibles. Al respecto hicieron las siguientes recomendaciones:

- a) La temperatura no debe variar mas de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.
- b) El tiempo de corrido debe ser constante
- c) El papel debe estar en equilibrio con la atmósfera de la cámara durante 24 horas. antes de correr el solvente.
- d) Debe usarse la misma partida de papel en todas las determinaciones.
- e) Debe efectuarse un ensayo de control con una sustancia conocida antes de efectuar un cromatograma. Si el Rf difiere del standard en mas de 0,02 se debe descartar ese valor y emplear solvente recién preparado.
- f) Cuando se usen solventes en los que se produzcan reacciones (p. ej. esterificación) se los debe dejar 3 días a la temperatura de trabajo antes de ser usados.

Kowkabany y Cassigy comprobaron que el Rf puede variar con la distancia de la mancha a la superficie del solvente empleado.- Zimmermann tiene en cuenta además el efecto de dirección en la producción del papel, la concentración de la sustancia y la presencia de otras sustancias en la reproductibilidad de los Rf.

(29)

Procedimientos Generales: La solución de la sustancia a exami-

nar, generalmente acuosa, debe ser al 1% con respecto a cada componente a analizar. La concentración puede, sin embargo variar dentro de límites de considerable amplitud. En lo posible la solución ha de hallarse libre de iones.

Se la deposita en un punto marcado de una tira de papel de filtro de 50 cms. de largo y por lo menos 3 cms. de ancho, empleando para ello una micropipeta. La pequeña gota se extiende sobre el papel hasta formar una mancha redonda que se deja secar brevemente.

Suspéndese dicha tira sobre el borde de un vaso que contenga un **solvente orgánico diluído con agua**, por ej. butanol con agua fenol, etc. El solvente absorbido por el papel migra lentamente a través de la mancha de la mezcla problema y las distintas sustancias son arrastradas por el mismo a distintas velocidades según la solubilidad de cada una; debido a ello se desplazan sobre el papel con distinta rapidez.

Una vez que el frente del solvente haya casi alcanzado el extremo de la tira, se procede a retirar el papel del recipiente se marca el frente del solvente y se deja secar. Según la clase de solvente, el tiempo que demanda el recorrido de un cromatograma de papel de unos 40 cms. es de 12 a 14 horas.

Mas sencillo todavía es el método ascendente. Se suspende la tira cargada con la sustancia problema, de modo que su extremo inferior se sumerja en el solvente. Este asciende por el papel y lleva consigo la sustancia a una velocidad determinada. El tiempo de recorrido, para los cromatogramas ascendentes, es de media a seis horas.

Tratándose de sustancias incoloras el cromatograma así tratado y secado se rocía con un reactivo apropiado que haga visible su

color las manchas correspondientes a las distintas sustancias. Todo compuesto que pueda ser analizado por comatografía sobre papel posee su determinada velocidad al emplearse un determinado solvente. Se puede por lo tanto caracterizar una sustancia por su velocidad de desplazamiento.

El valor Rf.: La medida de esta velocidad de migración de un compuesto denomínase valor Rf., que se define como el cociente de la distancia alcanzada por la sustancia desde su punto inicial, sobre la distancia del frente del solvente, desde su punto inicial:

$$Rf. = \frac{\text{Distancia: punto inicial- sustancia X}}{\text{Distancia: punto inicial-frente del solvente}}$$

Distancia: punto inicial-frente del solvente

Rf. - del ingles "ratio" (relacion) referido a "front" (frente)

En la figura tendríamos entonces el valor Rf. de la

sustancia A = $RfA = \frac{a}{c}$ y de

la sustancia B = $RfB = \frac{b}{c}$

Los valores Rf. son, pues, siempre iguales, o menos de

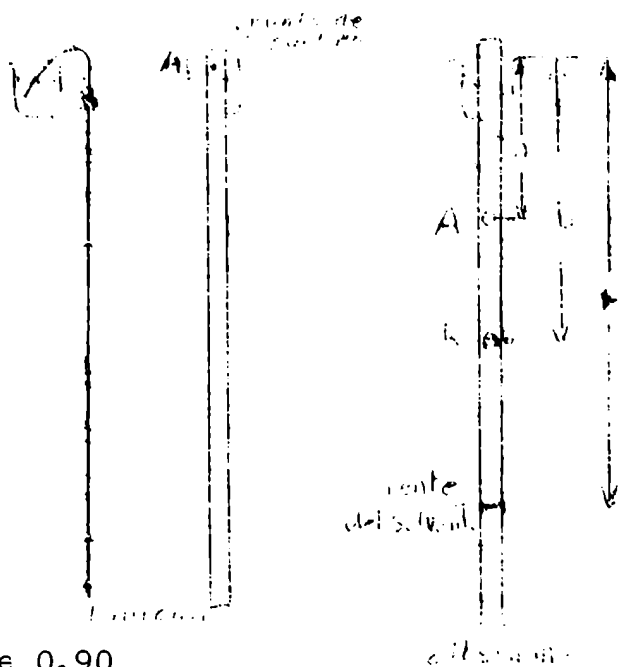
1, e independientes de la

longitud de la tira de pa-

pel. Separaciones nítidas se

obtienen de ordinario tan

solo con valores Rf. menores de 0.90



El valor Rf. constituye pues, a la par del punto de fusión, ebullición, forma de cristalización, rotación, espectro, etc. una características mas de un compuesto químico, de fácil determinación. A la indicación Rf. debe agregarse el nombre del solvente

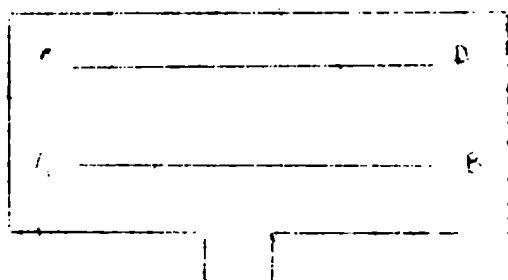
empleado, también el tipo de papel (30)

CROMATOGRAFIA DE COLORANTES- PARTE EXPERIMENTAL

Nuestro método adoptado consiste en usar una pieza rectangular de papel Whatman Nº 1, cortada como indica la figura y marcada con dos líneas de lapiz AB y CD a las distancias indicadas.

Se coloca en el interior de un desecador sobre un vasito de precipitados y sostenida verticalmente con la ayuda de dos hilos horizontalmente adosados convenientemente a las paredes.

La solución de los colorantes en agua se coloca en el vasito de tal manera que la pequeña aleta se introduzca 0,5 cms. en la misma. Se cierra el desecador y se dejan correr los colorantes hasta la línea AB en cuyo momento se quita el vasito y se reemplaza por uno con agua. Se deja desarrollar el cromatograma en idénticas condiciones hasta la línea CD.



Corre solamente el ácido stífnico, formándose en el frente del solvente un halo de colorante. (31)

En un segundo intento de revolver la muestra se utilizó el método propuesto por Ycomyn e Isherwood y usado por Moreno Calvo (32) consiente en emplear una mezcla formada por 2 partes de acetato de etilo, dos de agua y una de piridina, agitar y emplear la capa superior. Al respecto debemos decir que se efectuaron varios intentos de separar por decantación las dos capas emplean

do sustancias comerciales así rotuladas resultando infructuosos los intentos, luego se destiló el acetato de etilo a P Eb constante y empleó piridina de procedencia alemana, resultando asimismo imposible separar en 2 capas.

Por lo cual decidimos emplear métodos propuestos por la bibliografía: usando los indicados en Lederer y Cramer, usando isobutanol al 80% y etileno-glicol al 80% desechando la capa acuosa.

Se empleó solución al 1% del colorante obtenido en solución alcohólica y papel Whatman Nº 1. La cámara se dejó saturar durante 24 hs.

Rf hallado a 20°C empleando etilen-glicol comercial

Rf promedio = 0,94

PROCESO DE TINTURA APLICADO

Se prepara el baño de tintura a 50° c. agregando 20% de sulfato de sodio cristal (calculando sobre el peso de material. y 3% de ácido acético glacial, el colorante debe agregarse bien disuelto. Se introduce la lana bien lavada y se va aumentando gradualmente la temperatura hasta llegar a la ebullición en 3/4 de hora manteniéndola durante 30 min. Se agrega entonces 1,5% de ácido sulfúrico y se sigue hirviendo durante 45 min. mas.- Enfria luego de ese lapso hasta los 70°c. y se agrega según la intensidad del color de 0,2-2% de dicromato de potasio llevándose se nuevamente hasta la ebullición y manteniéndola durante 45 min

Ensayos de solidez efectuados

Se realizaron sumergiendo la muestra de lana teñida en los baños respectivos durante 15 min. agitando durante el tiempo de prueba.

BAÑO 1 solución de hipoclorito de sodio al 1% de cloro activo.

BAÑO 2 solución al 1% de hidróxido de sodio.



CONSIDERACIONES FINALES:

El cromatograma del colorante ha mostrado que se trata de una sustancia simple, en mezcla con ácido stífnico como impureza. De acuerdo a la intensidad de las manchas, estarían en proporciones iguales, lo que pone de manifiesto que la reducción no ha sido total, y por lo tanto debe ser ajustada a fin de mejorar el rendimiento.

En tal sentido un ensayo efectuado mostró que la agitación enérgica y el control de la temperatura desempeñan un papel importante, ya que al calentar durante el transcurso de la reducción el rendimiento bajo en un 50%.

La misma consideración debe hacerse con respecto a la diazotación; en primer lugar el rendimiento es mayor al agitar a mano con varilla, que utilizando agitador mecánicos, pues a la temperatura de 0 - 2° cristaliza el ácido acético, dificultando la marcha de la operación, siendo posible en ese caso un control mas estricto. Importa además el tiempo de reacción, y en tercer lugar las cantidades de ácido empleadas para disolver la amina y el nitrito de sodio.

Estos tres factores y otros de menor importancia son los que determinan el rendimiento de la operación.

Debe aclararse entonces que los datos consignados no tienen valor de rendimiento, se ponen a simple título informativo.

Un factor de inconveniencia reside en la insolubilidad en agua del producto obtenido en la copulación (salvo el que se obtiene por copulación con resorcina, que no se aisló).

Para poder disolverlo es necesario salificarlo, pudiendo hacerse en solución alcohólica con etilato de sodio o directamente con

solución alcalina. Lógicamente el segundo método es mas rápido y económico.

El ensayo de teñido mostró que el producto obtenido con beta-naftol es pardo amarillento. La intensidad de color y el tono antes de ser cromatados es semejante al de ciertos pardos comerciales, aumentando en esos últimos luego de esta operación.

Pero los ensayos de solidez efectuados comprueban que posee muy alta solidez al hipoclorito de sodio y a la soda cáustica. La luz no varia en absoluto la intensidad y el matiz del color.

Resumiendo: creemos haber conseguido lo que nos hemos propuesto es decir la obtención de colorantes a partir del extracto de quebracho colorado por el método indicado (nitración, reducción, diazotación y copulación). Si bien aparentemente la obtención del mismo resulta antieconómica, ello se debe a que no se ha tenido en cuenta dicho factor, ya que las dificultades técnicas a vencer fueron tales que descartaron otras consideraciones.

Al respecto es interesante notar que la diazoación de la mono amina del ácido stífnico es una operación delicada debido a la labilidad de los dos grupos hidroxilos y que la reacción de copulación en medio ácido fuerte (pH 2) es poco usual en este tipo de operaciones.

Además se efectuó un ensayo de diazoación en medio sulfúrico puro pero no se pudo aislar el colorante (no se obtuvo precipitado)

- (1) Kirk y Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology.
Tomo 13, pag. 578 (1954).
- (2) Antonio Anello, Tesis 69 (1911) Facultad de ciencias Exactas, Física y Naturales (Univ. Bs. As.)
- (3) Tomas Riqué, Tesis 494 (1947) idem. idem.
- (4) D. G. Roux, J. Soc. Leathers Trades Chemist's 36, 393 (1952)
- (5) A. Russell, Chem. Revs. 17, 155 (1935)
- (6) R. C. Putnam, J. Am. Leathers Chemist's Assoc. 48, 368 (1953)
- (7) D. G. Roux, J. Soc. Leat. Trades Chem. 36, 393 (1952) y 37, 229 (1953)
- (8) Kirk y Othmer, Loc. cit.
- (9) Victor L. Meaurio, Tesis 102, (1914). F.C.E.F y N. (U.B.A.)
- (10) Tomás Peron, Anales de la Sociedad Científica Argentina (1878) 235.
- (11) Pedro Arata, Idem. 131, 6, (1878).
- (12) F. Reichert, Contribución al conocimiento del ácido quebrachitánico, Fac. Agronomía y Veterinaria, Folletos, Serie 3 N° 14 (1910)
- (13) R. Mésigos, Tesis 286 (1941) F.C.E.F. y N. (U.B.A.)
- (14) Einbeck, Berichte 54. 1084 (1921) y 56. 1916 (1923).
- (15) M. Nirenstein, The Natural Organic Tannins, (1935)
- (16) Gilman y Blatt, Organic Synthesis
- (17) Kirk y Othmer, op. cit. Tomo 9 pág. 230.
- (18) Groggins. Unit Process in Organic Synthesis.
- (19) id. id.
- (20) K. H. Saunders, The aromatic diazo-compounds and their technical applications, 2ª ed. (1949)
- (21) Id. id.

- (23) Wilfred y Hickinbottom, Reacciones de los compuestos orgánicos pag. 131.3. (1950)
- (24) Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie T. 13, pág. 788.
Friedrich Woehler, Justus Liebig y Hermann Kopp, Annalen der Chemie und Pharmacie. J. Schreden pag. 244. T. 158 (1873)
- (25) Beilstein, Idem. t. 13 pag. 783 (1930)
Monathshaefte fur Chemie und Verwandte Theile an diser Wissenschaften II Band 1881 pag. 326 (Benedickt- Hubl.
- (26) Fierz-Bigioli, Chimica dei Coloranti pag. 96 (1923)
Brescia.
- (27) Id. Id.
- (28) Benedickt - Hubl. Loc. cit.
- (29) E. Lederer y M. Lederer, Cromatography pag. 115 (1957)
- (30) Friedrich Cramer, Cromatografía sobre papel, pag. 14 (1958).
- (31) Guía de la catedra de Química Organica.
- (32) Moreno Calvo, J. Am. Brom. VII. 95-105 (1955) Madrid, Miguel Wiernick, Tesis 960 F.C.E y N. (U.B.A.) (1958).