

Tesis de Posgrado

Transmisión de efectos electrónicos a través del puente azo en halógeno-nitroazobencenos

Belmonte, Hebe Beatriz

1960

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:

Belmonte, Hebe Beatriz. (1960). Transmisión de efectos electrónicos a través del puente azo en halógeno-nitroazobencenos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1028_Belmonte.pdf

Cita tipo Chicago:

Belmonte, Hebe Beatriz. "Transmisión de efectos electrónicos a través del puente azo en halógeno-nitroazobencenos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1028_Belmonte.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

1 19. 3

F. O. N. A.
TRANSMISION DE EFECTOS ELECTRONICOS A TRAVES DEL

PUENTE AZO EN HALOGENO-NITROAZOBENCENOS

Resumen reglamentario de la tesis presentada por Hebe Beatriz Belmonte para optar al título de Doctora en Química en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Buenos Aires; Buenos Aires, 1960.

Padrino de Tesis: Dr. Jorge A. Brioux.

En el presente trabajo se estudian los efectos polares y estéricos de los halógenos y del grupo nitro en halógeno-nitroazobencenos asimétricos con especial referencia a sus influencias sobre la estructura electrónica del puente azo, reflejada por sus espectros de absorción en la región ultravioleta y por la reactividad del halógeno en sustituciones nucleofílicas aromáticas. Se ha podido efectuar un análisis preciso de la transmisión de efectos polares de un núcleo a otro y se ha obtenido evidencia experimental de acciones estéricas.

Las series de halógeno-nitroazobencenos estudiadas son las siguientes: 4-halógeno-x'-nitro-; 2-halógeno-x'-nitro-; 4-halógeno-x'-y'-dinitro- y 4-halógeno-x'-y'-z'-trinitroazobenceno. Luego de un resumen general de las propiedades de los azobencenos sustituidos, se señalan en particular métodos de síntesis de los azobencenos sustituidos simétrica o asimétricamente, indicándose que para el presente estudio se han sintetizado los siguientes compuestos, no citados en la literatura química: 4-cloro-3'-nitro-; 2-cloro-2'-nitro-; 2-cloro-3'-nitro-; 2-cloro-4'-nitro-; 4-bromo-3-nitro-; 2-bromo-2'-nitro-; 2-bromo-3'-nitro-; 2-bromo-4'-nitro-; 4-iodo-2'-nitro-; 4-iodo-4'-nitro-azobenceno y los siguientes compuestos descriptos previamente: 4-cloro-; 4-bromo-; 4-iodo-; 4-cloro-4'-nitro-; 4-bromo-4'-nitro-; 4-cloro-2'-nitro-; 4-bromo-2'-nitro-; 4-bromo-3'-nitro-; 4-cloro-3-nitro-; 2-nitro-; 3-nitro- y 4-nitroazobencenos.

Los espectros de absorción en la zona ultravioleta de todos los compuestos mencionados determinados empleando etanol como solvente y un espectrofotómetro UNICAM modelo SP500 con celdas de cuarzo de 1 cm. de longitud, se relacionan con el espectro de absorción del azo

//

benceno y con su estructura básica, determinándose así por comparación los efectos de los sustituyentes cloro, bromo, iodo y nitró, en diversas posiciones. Se ha podido también aislar los efectos polares de estos sustituyentes y relacionarlos con la inhibición estérica de la resonancia.

En particular, se ha analizado la variación del grupo nitró-orto, meta o para, respecto del punto azo combinada con la posición del halógeno, orto ó para, y con su naturaleza, cloro, bromo o iodo.

Para el grupo nitró se ha encontrado mayor conjugación cuando está en posición para respecto del grupo azo; en posición orto hay acentuada inhibición estérica de la resonancia y en posición meta efecto cruzado acompañado de poca conjugación. Si el sustituyente es un halógeno o cuando se combinan los efectos de los dos sustituyentes simultáneamente en los azobencenos disustituídos se observan las mismas relaciones de efectos.

La variación de halógeno favorece la mayor conjugación en el orden iodo > bromo > cloro.

La acumulación de grupos nitros en el 4-cloro-2',4'-dinitroazobenceno y en el 4-cloro-2',4',6'-trinitroazobenceno permite observar en general un corrimiento de la banda de absorción a mayores longitudes de onda y una menor absorción atribuible a la inhibición estérica de la resonancia. Este efecto es mayor en el derivado trinitro.

A fin de evaluar la transmisión de efectos electrónicos a través del punto azo en las condiciones de una reacción química, fundamentalmente en un complejo activado, se estudió el intercambio de halógeno de los halógeno-nitroazobencenos con la piperidina en benceno en condiciones comparables.

Los resultados obtenidos e combinados con los de otros investigadores, han permitido un análisis de las influencias polares y estéricas del grupo nitró y de su transmisión en estos compuestos, al

//

///

átomo de carbono sustituido. Fueron obtenidos los siguientes órdenes de activación general:

$o > m > p$ para $C_6H_4N_2$ y $C_6H_3N_2$ y $Br > Cl$, que se interpretan en base al mecanismo bimolecular de la sustitución nucleofílica aromática activada y a los efectos polares y estéricos de los sustituyentes; en particular, en base a la movilidad variable de los halógenos según su mayor o menor conjugación con el sistema de átomos del grupo fenílico.

Roberto Guzmán



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Doctorado en Ciencias Químicas

(Orientación Química Orgánica)

Transmisión de efectos electrónicos a través del puente

azo en halógeno-nitrosobencenos

Tesis presentada por Hebe Beatriz Belmonte para optar

al título de Doctora en Química

Buenos Aires

1960

1
Tesis: 1026

A mis padres

Agradezco al Dr. Venancio Reulofeu el interés con que siguió mi trabajo y sus valiosos consejos durante el transcurso del mismo.

Mi reconocimiento al Dr. Jorge A. Brioux, bajo cuya dirección se ha realizado este trabajo, por su constante dedicación e interés.

Desee expresar mi agradecimiento a las siguientes personas:

A la Dra. E.B. de Deferrari, los microanálisis de nitrógeno y halógenos efectuados en el Laboratorio de la Facultad.

Al Dr. A. Bernhardt, los microanálisis de carbono, hidrógeno, nitrógeno y halógenos efectuados en su laboratorio (Mülheim, Alemania).

Al Ldo. Eduardo Gros la determinación de los espectros de absorción en el ultravioleta.

Al personal docente y técnico del Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad su constante colaboración.

AGRADECIMIENTO

Se agradece las siguientes donaciones que han facilitado la ejecución del presente trabajo:

DUPERIAL S.A. : Acido nítrico fumante

DIRECCION GENERAL DE FABRICACIONES MILITARES : Benceno de síntesis.

PRODUCTOS QUIMICOS CIBA S.A. : Diversos intermediarios orgánicos.

VIPLASTIC S.A. : Diversos solventes orgánicos.

INTRODUCCION BIBLIOGRAFICA GENERAL

Las estructuras moleculares y electrónicas del azobenceno y de los innumerables azobencenos de complejidad variable, presentan varios problemas que han interesado, en relación con las teorías estructurales y electrónicas de la química, desde casi el comienzo del estudio de estos compuestos. Es al respecto interesante señalar que el número de trabajos referentes a los distintos tipos de azobencenos está muy irregularmente repartido.

En el presente trabajo se estudian los efectos de los halógenos y del nitrogrupo en azobencenos asimétricos con especial referencia a sus influencias sobre la estructura electrónica del puente azo, reflejada por sus espectros de absorción en la región ultravioleta y por la reactividad del halógeno en sustituciones nucleofílicas; los que han permitido un análisis de la transmisión de efectos polares de un núcleo al otro y la evidencia de acciones estéricas.

La abundante literatura química relacionada con las síntesis, propiedades, reacciones y aplicaciones tecnológicas de los azocompuestos aromáticos ha sido resumida recientemente por diversos autores--Zollinger(75); Saunders(60); Fierz-David (29); Gerngros (32); Boyd, Woodward y Maynard (13); Jolles(40)

El enlace nitrógeno-nitrógeno del puente azo, tiene solo parcialmente el carácter de un doble enlace, pero las contribuciones de las fórmulas A y B, C y D, etc. son por razones de simetría iguales.

La introducción de un sustituyente altera fundamentalmente el esquema anterior pues al paso de las estructuras canónicas A, B, C, D, etc. varía según la capacidad del sustituyente para aumentar o disminuir la carga sobre los dos átomos de nitrógeno afectando la reactividad del compuesto, según su posición y la naturaleza de sus efectos polares.

Pullman y Haudet (53) calcularon los diagramas miscu-ros adjuntos para el azobenceno y el 4-aminazobenceno.

Se observa en los diagramas de índices de carga eléctrica que el grupo amino en posición para produce en la molécula un aumento de carga eléctrica, más pronunciado en las posiciones 3,5,1,4',2', y 6'. Hay un mayor aumento en el anillo sustituido; El valor de esta carga disminuye a medida que el átomo de carbono se encuentra más alejado del grupo amino.

Una consecuencia importante de esta acción sobre las posiciones orto y para, es la aparición de una fuerte asimetría en la carga de la unión central -N=N- ; el nitrógeno más ale-

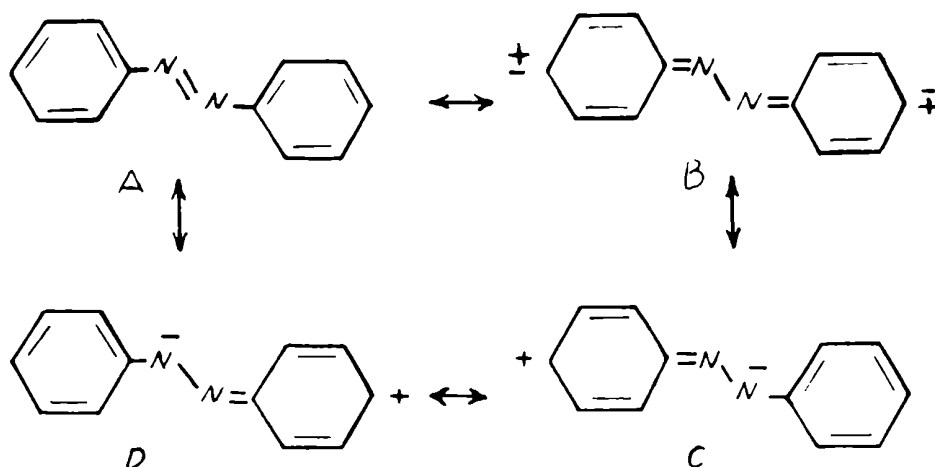
y por las comisiones aliadas que actuaron en Alemania al fin de la última guerra mundial .

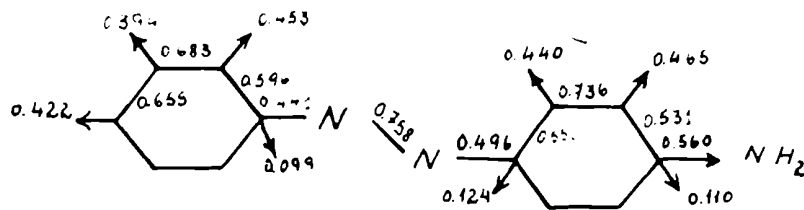
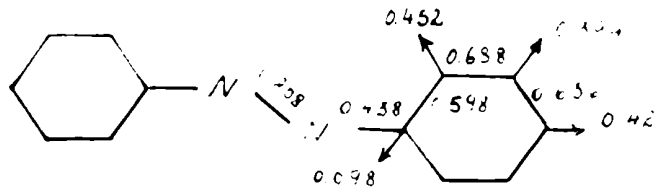
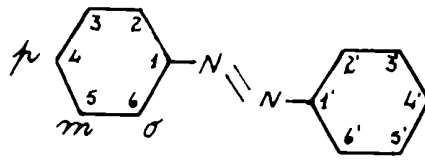
Existen tambien algunos resúmenes relacionados principalmente con su estructura electrónica y sus propiedades bioquímicas (54) (15) (4), pero la masa de información es considerablemente menor.

La estructura del azobenceno mismo ha sido estudiada en detalle. La existencia de isomería cis-trans fué demostrada experimentalmente por Hartley (36) (37) al reconocer las dos formas, y al establecer que el isómero trans estable, puede convertirse por irradiación en el isómero cis inestable.

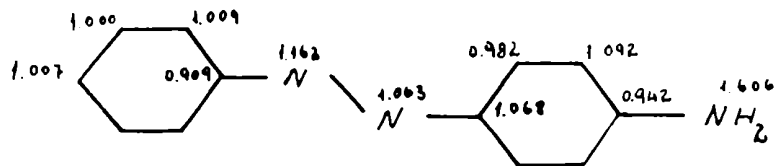
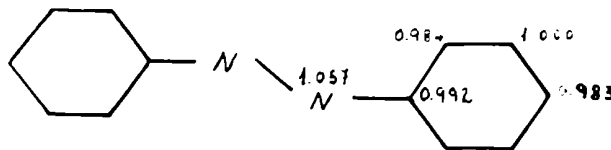
Los dos isómeros fueron aislados por Robertson (57) quién estudió con rayos X su estructura cristalina y comprobó que la forma trans absorbe mas intensamente en la región ultra - violeta del espectro.

Este compuesto posee una estructura electrónica simétrica en la cual la nube electrónica está repartida sobre toda la molécula según las fórmulas A,B,C,D, etc.



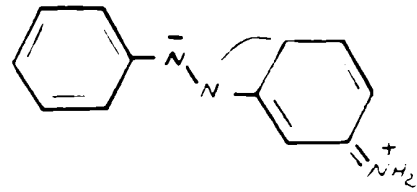
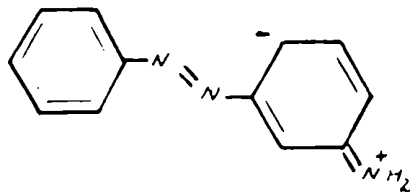
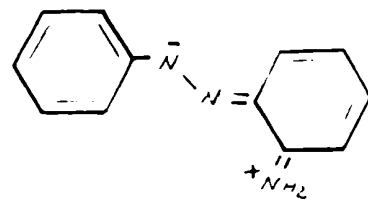
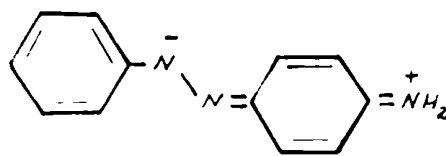


INDICES DE VISION QUIMICA Y VALENCIA LIBRE DEL AZOBENCENO Y DEL 4-AMINOAZOBENCENO



INDICES DE CARGA ELÉCTRICA DEL AZOBENCENO Y DEL 4-AMINOAZOBENCENO

esto presenta mayor índice de carga eléctrica.



Una aplicación cualitativa simple del método de la mesomería (54), permite apreciar que la acción de un sustituyente sobre la estructura electrónica del grupo aze, será netamente diferente según éste se encuentre en posición orto, meta e para con respecto al puente aze. Solamente para los sustituyentes en posiciones orto e para es posible señalar una conjugación directa con el anillo, mediante las fórmulas iónicas adjuntas que ilustran el caso del grupo amino. Para los sustituyentes en posición meta es necesario postular uniones lejanas quedando su conjugación limitada al núcleo sustituido.

El grupo metilo provoca un aumento de la carga eléctrica en el puente aze, particularmente pronunciado si está en posición orto e para respecto del mismo. Para otros sustituyentes dadores de electrones los resultados son análogos y para sustituyentes aceptores de electrones el desplazamiento es inverso. Estos resultados son concordantes con la experiencia química general.

Todas las consideraciones anteriores implican la coplanaridad del conjunto de sistemas resonantes, que es variable para algunos sustituyentes, según su posición. Un grupo voluminoso en posición orto respecto del puente aze, provoca una destrucción parcial de la coplanaridad de la molécula, más

e menos pronunciada.

Una sustitución en los carbonos 2, 2', 6 o 6' puede destruir la resonancia del conjunto de electrones pi de la molécula en varias unidades relativamente independientes entre sí. En el caso del 4-aminoazobenceno una sustitución en 2 y 6, produce desde este punto de vista, efectos más pronunciados que desde las posiciones 2' y 6'. En el primer caso se destruye por una parte la conjugación entre, el grupo amino y el núcleo aromático al cual está unido y por otra parte la conjugación del grupo azo con el anillo opuesto; mientras que en la sustitución en 2' y 6' la conjugación entre el grupo amino y el puente azo no sufre modificación.

Diversos investigadores han efectuado un control experimental de la influencia de los sustituyentes en la estructura de los azobencenos en reacciones electrofílicas y nucleofílicas y en sus espectros de absorción en el ultravioleta.

El grupo fenilazo en sustituciones electrofílicas aromáticas posee poder orientador a las posiciones orto- y para- .

Werner y Stiasny (70) estudiaron la nitración del azobenceno en diversas condiciones, y Burns, Mc Combie y Scarborough (23) la de diversos halógenobencenos. Más recientemente Houghton y Waters (38) establecieron que la nitración

del orto-metil y del meta-metilazobenceno se produce en 4 y 4' e interpretan este resultado como una indicación del mayor poder orientador del grupo fenilazo respecto del metilo en la reacción considerada.

Robertson y colaboradores (58) (59) estudiaron la halogenación catalizada por el hidrácido y la halogenación por el halógeno molecular. El azobenceno es más reactivo en la cloración con cloro molecular que el benceno con un factor de reacción parcial en para de aproximadamente 20; pero esta diferencia no es muy significativa porque para otros sustituyentes los valores son: $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $3 \cdot 10^{19}$; OH ; $5 \cdot 10^{11}$; OMe ; $7 \cdot 10^9$; NHAc ; $1,2 \cdot 10^9$; OPh ; $8 \cdot 10^7$; NMeAc ; $1,4 \cdot 10^6$; OCOPh ; 100; F ; 6,3 como lo ha señalado de la Mare (44).

El grupo fenilazo posee un efecto activante en la sustitución nucleofílica aromática. Bersche y Exss(12) señalaron la mayor reactividad del 4-cloro-3 nitroazobenceno con alcoholatos de sodio, respecto del orto- y del para-cloronitrobenceno y su menor reactividad respecto del 2,4-dinitroclorobenceno.

Galmarini (31) observó el mismo efecto en un estudio de transesterificación de éteres mixtos.

Badger, Cook y Vidal (3) en un estudio de la influencia de sustituyentes desde la posición para en el clorobenceno, en

la reacción con piperidina en benceno obtuvieron la secuencia $\text{NO}_2 < \text{CN} < \text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-NH}_2$ y Miller y Parker (47) en la reacción de 4-R-2-nitroclorobencenos con metilato de sodio en metanol, determinaron mediante comparaciones directas e indirectas el orden $\text{H} < \text{-N=N-N-} < \text{-N=N-C}_6\text{H}_5 < \text{N=N-C}_6\text{H}_5 < \text{-N=N-C}_6\text{H}_5 < \text{COCH}_3 < \text{CH}_3\text{SO}_2 < \text{CN} < \text{NO}_2 < \text{NO} < \text{N}_2$.

Bunnett y colaboradores (20) (21) determinaron las velocidades específicas de varios 4-R-2-nitroclorobencenos con metilato de sodio en metanol. Los órdenes de velocidad observados son $\text{NO}_2 > \text{CH}_3\text{SO}_2 > (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ > \text{CN} > \text{CH}_3\text{CO} > \text{Cl} > \text{H}$ y $\text{CH}_3\text{CO} > \text{CF}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N}$. Además ~~son~~: $\text{NO}_2 > \text{CH}_3\text{SO}_2 > (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ > \text{CH}_3\text{CO} > \text{CF}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N}$.

Desde el punto de vista de la teoría de la química orgánica los trabajos mencionados estudian al sistema resonante del azobenceno sustituido en las condiciones dinámicas de una reacción química, correspondiendo los resultados con más precisión, a las condiciones que dicho sistema presenta en los respectivos complejos activados.

Los trabajos de Brode y colaboradores (17) (18), quienes investigaron la influencia de sustituyentes en los espectros de absorción en el ultravioleta del azobenceno, son paralelos a los de Brooker con las cianinas y los bifenilos. Estos

trabajos tienen particular interés pues permiten aislar los efectos de los sustituyentes independientemente de las variables de una reacción química.

El efecto hipercrómico de la sustitución en orto respecto del grupo fenilazo, observado por Brode (16) en los azofenoles y colorantes relacionados se interpreta en base a inhibición estérica parcial de la resonancia. Los espectros de absorción en el ultravioleta del fenilazofenol con sustituyentes metilo, cloro, bromo y nitro en diversas posiciones demuestra el efecto inhibitor de sustituyentes adyacentes al puente azo y el efecto hipercrómico muy marcado, de sustituyentes en para al cromóforo. Este efecto ha sido asociado con la coplanaridad inducida del sistema debida a la resonancia resultante de la condición polar de la molécula y el efecto hipocrómico se asocia con una disminución de dicha coplanaridad.

La sustitución múltiple en núcleos separados, o en el mismo núcleo, revela efectos aditivos con marcada inhibición de resonancia, cuando hay dos metilos en posición orto al puente azo en el mismo o en distintos anillos.- El efecto hipocrómico señalado es independiente del solvente pues se observa en soluciones ácidas, alcalinas y alcohólicas.-

PARTI EXPERIMENTAL

SINTESIS DE HALOGENO-NITROAZOBENCENOS

Como ya se ha señalado la literatura referente a la síntesis de azobencenos es muy amplia. En el presente resumen se analizan con mayor detalle los trabajos de preparación de halógeno-nitroazobencenos simétricos o asimétricos, por su interés en relación con los compuestos sintetizados para el presente estudio.

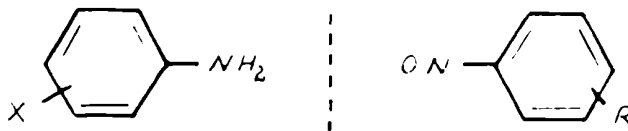
Boeyer (5) al estudiar las propiedades del nitrobenzeno efectuó su condensación con anilina en solución acética obteniendo azobenceno. Este fue el primer paso hacia el método general de obtención de azobencenos sustituidos empleado por Bamberger y colaboradores (6)(7)(8), vía condensación de nitrobenzenos sustituidos y aminas aromáticas en ácido acético glacial. Se han introducido variantes a este método, como la de realizarlo en alcohol, con o sin acetato de sodio para regular el pH e la variación del grupo nitroso, colocándolo en el núcleo de los sustituyentes halogenados. La tabla N° 1 resume los datos referentes a los halógeno-nitroazobencenos así preparados.

Este método de obtención ha sido también estudiado desde el punto de vista cinético, por Ogata y Takagi (51) y por Ueno y Akiyoshi (57).-

TABLA Nº 1

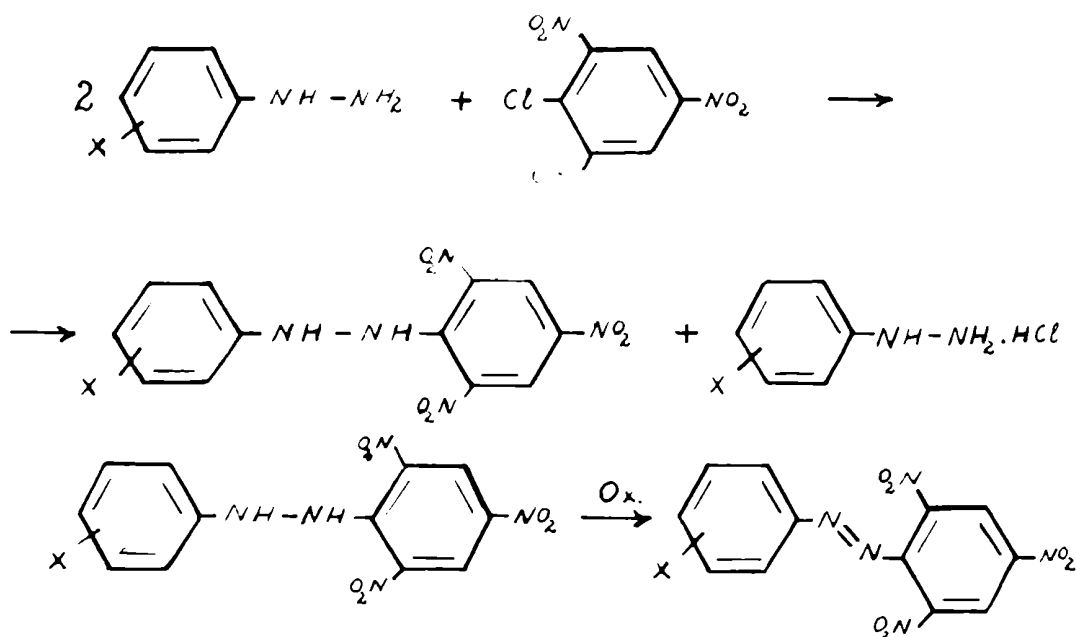
CONDENSACIONES DE ANILINAS SUSTITUIDAS CON NITROBENCENOS

SUSTITUIDOS



AMINA	:	NITROCOMPUUESTO	:	Lit.
3-bromoanilina	:	nitrosobenceno	:	(6)
4-bromoanilina	:	nitrosobenceno	:	(6)
3-cloroanilina	:	nitrosobenceno	:	(6)
4-cloroanilina	:	nitrosobenceno	:	(6)
anilina	:	2-nitro-nitrosobenceno	:	(7)
anilina	:	3-nitro-nitrosobenceno	:	(7)
anilina	:	4-nitro-nitrosobenceno	:	(7)
4-bromoanilina	:	2-nitro-nitrosobenceno	:	(7)
4-cloroanilina	:	2-nitro-nitrosobenceno	:	(7)
2,4-dicloroanilina	:	2-nitro-nitrosobenceno	:	(7)
2,4,6-tricloroanilina	:	2-nitro-nitrosobenceno	:	(7)
4-flúoranilina	:	4-flúornitrosobenceno	:	(55)
3-nitro-4-cloroanilina	:	nitrosobenceno	:	(12)
2,4-dicloroanilina	:	nitrosobenceno	:	(66)
3-cloroanilina	:	4-nitro-nitrosobenceno	:	(23)
3,5-dibromoanilina	:	nitrosobenceno	:	(23)
4-cloroanilina	:	4-nitro-nitrosobenceno	:	(23)
4-nitroanilina	:	2-bromo-4-nitronitrosobenceno	:	(19)
anilina	:	2-bromo-4-nitronitrosobenceno	:	(19)
4-flúoranilina	:	nitrosobenceno	:	(42)
3-nitro-4-flúoranilina	:	nitrosobenceno	:	(48)

Willgerodt y colaboradores (71) (72) (73) (74) aplicaron para la síntesis de azobencenos asimétricos-en general polinitrados- la reacción nucleofílica de la fenilhidracina y de sus derivados sustituidos en el núcleo con cloro-polinitrobencenos oxidando el hidrazobenceno obtenido con óxido crómico en ácido acético, óxido de mercurio, iodo, etc., según las ecuaciones adjuntas.



Las tablas Nº 2 y Nº 3 se refieren respectivamente a los azobencenos sintetizados por oxidación de los hidrazobencenos y a los halógenoazobencenos, nitrados o no, preparados por reacciones de sustitución en azobencenos.

TABLA N° 2

AZOBENCENOS OBTENIDOS POR OXIDACION DE HIDRAZOBENCENOS

<u>Ex :</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>: Lit.</u>
(1)	: 3,3'-dicloroazobenceno	: (41)
(1)	: 3,3'-diodoazobenceno	: (30)
(1)	: 4,4'-diodoazobenceno	: (30)
(1)	: 3,3'-dibromoazobenceno	: (30)
(1)	: 2,2'-dibromoazobenceno	: (39)
(2)	: 2-nitro-5-cloroazobenceno	: (72)
(3)	: 2-nitro-5-cloroazobenceno	: (73)
(3)	: 4-cloro-2',4',6'-trinitroazobenceno	: (71)
(3)	: 4-cloro-2',4'-dinitroazobenceno	: (71)
(3)	: 4-bromo-2',4',6'-trinitroazobenceno	: (73)
(3)	: 4-bromo-2',4'-dinitroazobenceno	: (73)
(3)	: 3-cloro-2',4',6'-trinitroazobenceno	: (71)
(3)	: 3-cloro-2',4'-dinitroazobenceno	: (74)

Oxidantes : (1) cloruro férrico.

(2) Óxido de mercurio.

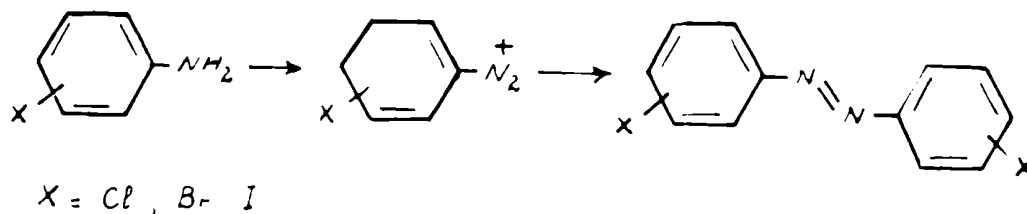
(3) ácido crómico.

TABLA Nº 3

REACCIONES DE SUSTITUCION EN AZOBENCENOS

SUSTRATO	: REACTIVO	: PRODUCTO	:Lit.
3-cloro-2',4',6'-trinitroazobenceno	: nitración	: 3-cloro-2',4',6',4-tetranitroazobenceno	: (74)
4-cloro-2',4',6'-trinitroazobenceno	: nitración	: 4-cloro-2',4',6',3-tetranitroazobenceno	: (71)
4-bromoazobenceno	: nitración	: 4-bromo-4'-nitroazobenceno	: (2)
4-bromoazobenceno	: bromación	: 4,4'-dibromoazobenceno	: (2)
4-cloroazobenceno	: nitración	: 4-cloro-4'-nitroazobenceno	: (49)
3,3'-diaminoazobenceno	: diazotación y yoduro de potasio	: 3,3'-diiodoazobenceno	: (45)
4-aminoazobenceno	: diazotación y bromuro de cobre	: 4-bromoazobenceno	: (50)
4-aminoazobenceno	: diazotación y yoduro de potasio	: 4-iodoazobenceno	: (50)

La diazotación, vía la reacción de Sandmeyer y relacionadas, reemplaza grupos amino por halógeno en azobencenos. Aplicada a anilinas sustituidas permite la preparación directa de azobencenos simétricos como lo ejemplifica la reacción estudiada por Verländer y Meyer (68).



La tabla nº 4 resume los azocompuestos preparados según este método.-

TABLA Nº 4

AMINA	:	PRODUCTO	:	Lit.
4-bromoanilina	:	4,4'-dibromoazobenceno	:	(68)
2-cloroanilina	:	2,2'-dicloroazobenceno	:	(68)
3-cloroanilina	:	3,3'-dicloroazobenceno	:	(68)
4-cloroanilina	:	4,4'-dicloroazobenceno	:	(68)

Existen diversos trabajos de preparación de halógeno-azobencenos sustituidos por métodos especiales no comprendidos en los generales indicados que han sido reunidos en la tabla Nº 5 .

TABLA Nº 5

MÉTODOS ESPECIALES DE OBTENCIÓN DE HALÓGENONITROAZOBENCENOS

SUSTRATO	:	REACTIVO	:	PRODUCTO	:	Lit.
4-bromonitrobenzén no	:	hidróxido de sodio en alcohol	:	4,4'-dibromoazobenceno	:	(69)

2-cloronitroben- ceno	: metilato de sodio : en metanol : :	: 2,2'-dicloroazo-:(14) : benceno : :
4-cloronitroben- ceno y 4-cloroca- nilina	: hidróxido de sodio : : :	: 4,4'-dicloroazo-:(8) : benceno : :
anilina y 3-bromo- anilina	: cine y ácido clorhídrico : :	: 3-bromoazobenceno-:(6) : no : :

Los azobencenos utilizados en este estudio fueron sintetizados por condensación de la anilina sustituida, con la cantidad equimolecular de los tres nitro-nitrosobencenos isómeros disueltos en la menor cantidad posible de ácido acético glacial.

Los nitronitrosobencenos fueron obtenidos por oxidación de las nitroanilinas correspondientes con ácido de Caro(7).

Los azobencenos fueron recristalizados de alcohol, salvo indicación expresa en contrario, hasta obtener punto de fusión constante.

Se prepararon los siguientes compuestos registrados en la literatura : 4-cloroazobenceno, p.f. 90-91°, R. 88%, Bamberger indica p.f. 90-91° (6); 4-bromoazobenceno, p.f. 89°, R. 86%, Barberger da p.f. 88-89° (6); 4-iodoazobenceno, p.f. 105-106°, R. 81% Hoelting y Werner señalan p.f. 105° (50); 4-cloro-4'-nitroazobenceno, p.f. 172-173°, R. 83%, Burns, Mc Combie y Scarborough obtuvieron p.f. 169°, (23); 4-bromo-4'-nitroazobenceno, p.f. 203°

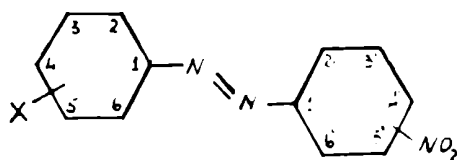
(benceno), R. 98%, Angeli y Valori dan p.f. 203° (2); 4-cloro-2'-nitroazobenceno, p.f. 145-146°, R. 92%, Bamberger y Hübner indican p.f. 145-146° (7); 4-bromo-2'-nitroazobenceno, p.f. 153°, R. 88%, Bamberger y Hübner señalan p.f. 152°, 5 (7); 4-bromo-3'-nitroazobenceno, p.f. 118-119°, R. 82%, Si-Jung Yeh y Jaffé obtuvieron p.f. 118-119° (62); 4-cloro-3-nitroazobenceno, p.f. 89°, R. 89%, Borsche y Exss dan p.f. 84° (12); 2-nitroazobenceno, p.f. 71°, R. 90%, Bamberger y Hübner indican p.f. 70,5-71° (7); 3-nitroazobenceno, p.f. 96° R. 92% Bamberger y Hübner p.f. 96° (7); 4-nitroazobenceno, p.f. 135° R. 95% Bamberger y Hübner indican p.f. 134-135° (7).

La tabla N°6 reúne las propiedades físicas, rendimientos y datos analíticos correspondientes a los azobencenos sintetizados que no figuran citados en la bibliografía.

TABLA Nº 6

PROPIEDADES FÍSICAS DE AZOBENCENOS NO CITADOS EN LA

LITERATURA PREPARADOS PARA EL PRESENTE TRABAJO



X_{Cl} Cl. Calculado para $C_{12}H_9N_2O_2Cl$:

C: 55,07% H:3,08% N:16,05% Cl:13,55%

SUSTITUYENTES : p.f.	°C	RESULTADOS ANALITICOS				
		C%	H%	N%	Cl%	R %
4-cloro-3'-nitro:	115,5-116,5	55,31:	2,91:	16,14:	13,74:	86
2-cloro-2'-nitro:	131-132	55,5:	3,16:	15,81:	14,06:	83
2-cloro-3'-nitro:	105-106	55,27:	3,18:	16,26:	13,77:	76
2-cloro-4'-nitro:	127	55,27:	3,12:	15,89:	13,18:	84

X_{Br} Br. Calculado para $C_{12}H_8N_2O_2Br$:

C: 47,07% H:2,63% N:13,70% Br:26,10%

SUSTITUYENTES : p.f.	°C	RESULTADOS ANALITICOS				
		C%	H%	N%	Br%	R %
4-bromo-3-nitro :	88	47,10:	2,51:	13,71:	26,27:	88
2-bromo-2'-nitro :	131-131,5	47,19:	2,53:	13,87:	26,67:	84
2-bromo-3'-nitro:	113	47,24:	2,65:	13,44:	25,72:	74
2-bromo-4'-nitro:	133,5	47,29:	2,63:	13,46:	25,61:	80

X_I I. Calculado para $C_{12}H_8N_2O_2I$:

C: 40,81% H:2,28% N:11,89% I:35,94%

SUSTITUYENTES : p.f.	°C	RESULTADOS ANALITICOS				
		C%	H%	N%	I%	R %
4-iodo-2'-nitro :	134	40,86:	2,35:	11,75:	36,29:	85
4-iodo-4'-nitro :	232-233	41,03:	2,09:	11,87:	35,81:	94

El 4-cloro-2',4',6'-trinitroazobenceno fué preparado según Willgerodt y Böhm (71) aislado como variante el 4-cloro-2',4',6'-trinitrohidrazobenceno con un rendimiento de 70% y un punto de fusión 173°; recristalizado de etanol fundió a 174-175°. La oxidación crónica de este compuesto dió el 4-cloro-2',4',6'-trinitroazobenceno con 81% de rendimiento y punto de fusión 134-135°; recristalizado de alcohol el producto fundió a 139-140°; Willgerodt y Böhm en el trabajo citado dan p.f. 138-139°.

El 4-cloro-2',4'-dinitroazobenceno fué preparado también según Willgerodt y Böhm (71). El rendimiento y el punto de fusión del hidrazoderivado fueron 50% y 148-149° (etanol), y los del azobenceno 85% y 151-152° de acuerdo al dado por los autores citados.-

ESPECTROS DE ABSORCIÓN EN EL ULTRAVIOLETA DE LOS

HALÓGENO-NITROAZOBENCENOS

Los espectros de absorción de los azobencenos sustituidos presentan en general una banda intensa (K) e. a. 320-370 $m\mu$; debida a la conjugación entre el puente azo y el núcleo aromático; una menos intensa (R) e. a. 440-470 $m\mu$ debida al puente azo y una tercera a 230-270 $m\mu$ que no tiene mayor significación estructural.

En general los sustituyentes nitro, cloro, bromo, iodo en posición para favorecen el corrimiento de las bandas K y R a mayores longitudes de onda (efecto batocrómico).

En la tabla N° 7 se encuentran los valores obtenidos en etanol correspondientes a la longitud de onda (λ) y coeficiente de extinción (ϵ) máximos de las bandas de cada espectro. Los gráficos siguientes representan, agrupadas convenientemente, las curvas de absorción de cada uno de los compuestos.

En la determinación de estos espectros ultravioleta se presenta el inconveniente de no poder utilizar una misma solución, debido a la diferente absorción en la zona ultravioleta y ultravioleta cercana con respecto a la zona visible. Usando una solución concentrada (10 mg en 100ml) la banda

ubicada en la zona visible puede ser determinada con precisión, pero para el ultravioleta la solución tiene absorción infinita. Por otra parte, haciendo una solución diluida (1 mg en 100 ml.) las bandas de gran absorción quedan perfectamente determinadas, pero es prácticamente imposible realizar lecturas en la zona visible debido al pequeñísimo valor de las mismas.

Para salvar este inconveniente se optó por preparar dos soluciones con las concentraciones adecuadas para realizar lecturas seguras en las respectivas zonas. Dichas soluciones tenían, para la zona ultravioleta, aproximadamente 1 mg en 100 ml de etanol y para la zona visible 2,5 mg. en 25 ml de etanol.

Se empleó un espectrofotómetro UNICAM modelo SP 500, utilizando celdas de cuarzo de 1 cm. de longitud. La disolución de la sustancia se hizo, mediante agitación del matras aforado, en completa oscuridad, salvo cuando era necesario observar la marcha de la misma, para lo cual se iluminaba durante un breve tiempo con luz roja. Las soluciones se hicieron en forma consecutiva, o sea, una vez determinado el espectro de una de ellas, se procedió a preparar y medir la segunda.

El gráfico N° 1 resume los espectros de absorción del azobenceno y de los tres nitroazobencenos.

La mayor conjugación del sustituyente es posición para respecto del grupo fenilazo en el para-nitroazobenceno se refleja en los efectos batocrómico e hiperocrómico del espectro de absorción de este compuesto respecto del espectro del azobenceno. En el orto-nitroazobenceno hay inhibición estérica de la resonancia observable en un modelo molecular y en la banda en el efecto hipocrómico del sustituyente. Los espectros del azobenceno y del meta-nitroazobenceno son similares. En este compuesto no puede haber conjugación entre el grupo nitro en posición meta y el puente azo. El espectro de absorción presenta una meseta entre los 260-280 $m\mu$, con una variación del coeficiente de extinción de 11200-11300; en el azobenceno a esa longitud de onda corresponde un mínimo. Existen en la literatura (33) datos referentes al grupo nitro como cromóforo correspondientes a longitudes de onda de 270-280 $m\mu$ y un coeficiente de extinción de 15000-30000. Posiblemente esa meseta en el espectro del meta-nitroazobenceno corresponde al grupo nitro- que no es capaz de conjugarse directamente con el puente azo. Además estas mesetas se presentan en el orto y en el para-nitroazobenceno con coeficientes de

extinción menores en ese orden, observación concordante con la mayor conjugación del nitro en posición para que en posición orto.

Ese mismo orden de conjugación del nitro se encuentra en la serie del 4-cloroazobenceno y sus x'-nitro-4-cloroazobencenos (gráfico N° 2), con la diferencia que el 4-cloro-3'-nitroazobenceno presenta un máximo bien definido a longitud de onda 265-270 $m\mu$ y un coeficiente de extinción de 11200 que correspondería al grupo nitro.

En el gráfico N° 3, donde se compara la serie del 4-bromoazobenceno y de sus tres derivados nitrados en el otro núcleo, se sigue conservando en el mismo orden de efectos del grupo nitro; pero al comparar la serie de los compuestos iodados, gráfico N° 4, aparece un hecho curioso; el espectro del 4-yodo-4'-nitroazobenceno presenta un efecto batocrómico acompañado de otro hipocrómico que no es explicable en base a los efectos polares inductivos y mesoméricos.

Cuando se comparan series donde el halógeno está en posición orto respecto del puente aze, gráficos N° 5 y N° 6, el orden de los efectos relativos del grupo nitro se sigue manteniendo. Aunque no pueden compararse con los espectros del 2-cloro y del 2-bromoazobenceno, ninguno de los cuales ha

podido sintetizarse, se mantiene entre los azobencenos nitrados de cada serie el orden ya observado y para un análisis más detallado sería menester el estudio de la condensación de orto-cloro y orto-bromoazobenceno con nitrosobenceno en medio acético glacial. Puede esperarse que los espectros de absorción del 2-cloro y del 2-bromoazobenceno sean, por comparación con los espectros del 4-cloro y del 4-bromoazobenceno, similares a los correspondientes al 2-cloro-3'-nitroazobenceno y al 2-bromo-3'-nitroazobenceno respectivamente.

El gráfico N° 7 ilustra el efecto de la acumulación de grupos nitro. En él se encuentran los espectros de absorción en el ultravioleta del 4-cloro; del 3-nitro-4-cloro; del 4-cloro-2', 4'-dinitro y del 4-cloro-2', 4', 6'-trinitroazobenceno. En el 4-cloro-3-nitroazobenceno el grupo nitro y el cloro vecinos están muy relacionados entre sí, posiblemente por su posición y proximidad, y parecerían no tener influencia directa sobre el puente azo, pues se presentan efectos hipocrómico e hipocrómico con respecto al espectro del 4-cloroazobenceno. Sin embargo hay una pequeña transmisión de efectos electrónicos al puente azo ya que sus valores son mayores que los correspondientes al azobenceno.

En los derivados polinitrados se observa en general un

corrimiento a mayores longitudes de onda y una menor absorción; atribuible a la inhibición estérica de la resonancia. Este efecto es mucho mayor en el derivado trinitrado. Se puede observar en un modelo molecular que es imposible colocar los tres nitros en el mismo plano del puente aze y del anillo al cual se encuentran unidos. En este compuesto el gran desplazamiento a mayores longitudes de onda enmascara la banda R.

El gráfico N° 8 permite aislar el efecto de variación de halógeno comparando el espectro del azobenceno y de los 4-halógenazobencenos, donde el halógeno es cloro, bromo, e iodo. Se observan en general efectos batocrómico e hipercrómico, más pronunciados para el derivado iodado. Efectos similares se observan en los gráficos siguientes, con el hecho interesante que la introducción de sustituyentes en posiciones vecinas al puente aze produce marcada inhibición estérica de resonancia, reflejada en los efectos hipocrómicos observables en los gráficos N° 10, N° 11, y N° 12.

Cuando el grupo nitro se encuentra en posición meta respecto al puente aze son observables varios efectos combinados. Si hay sustituyentes en la posición para-del otro anillo benzénico se presentan efectos batocrómico o hipercrómico con una meseta, o a veces un pico, entre los 250-280 $m\mu$ (gráfi-

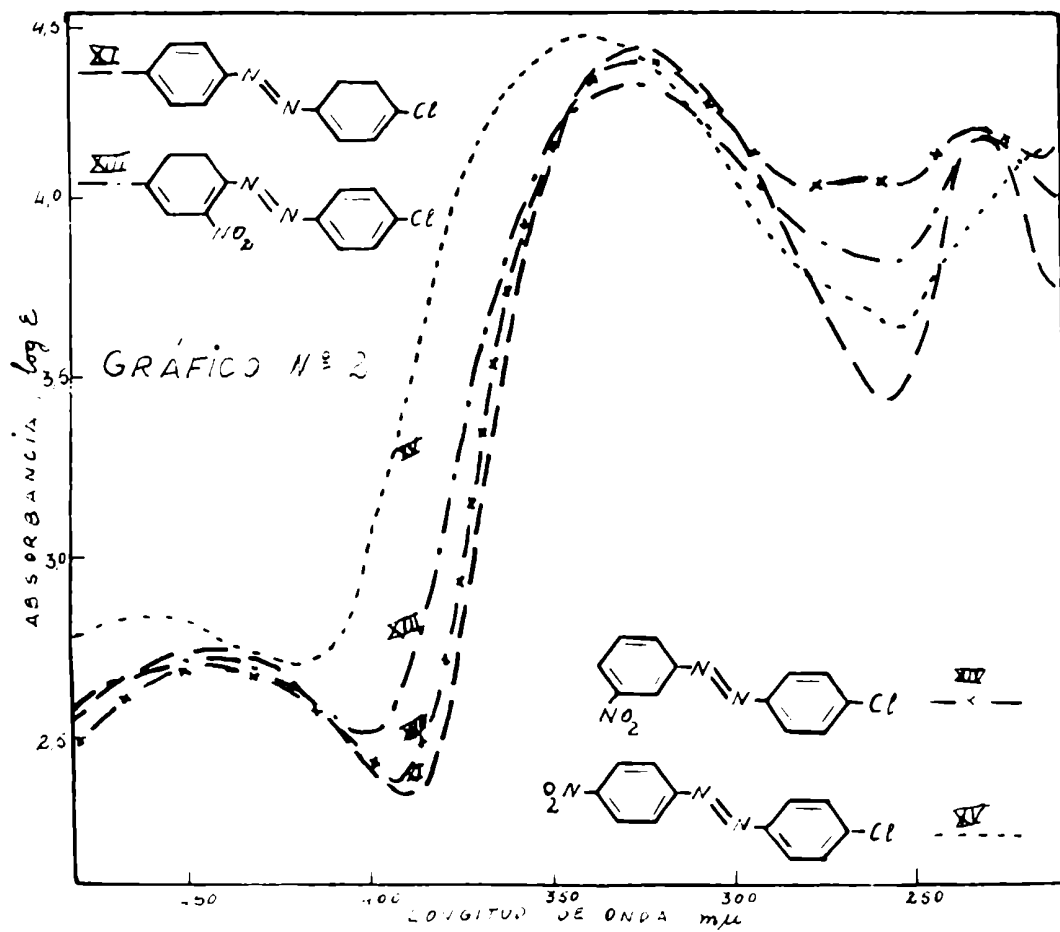
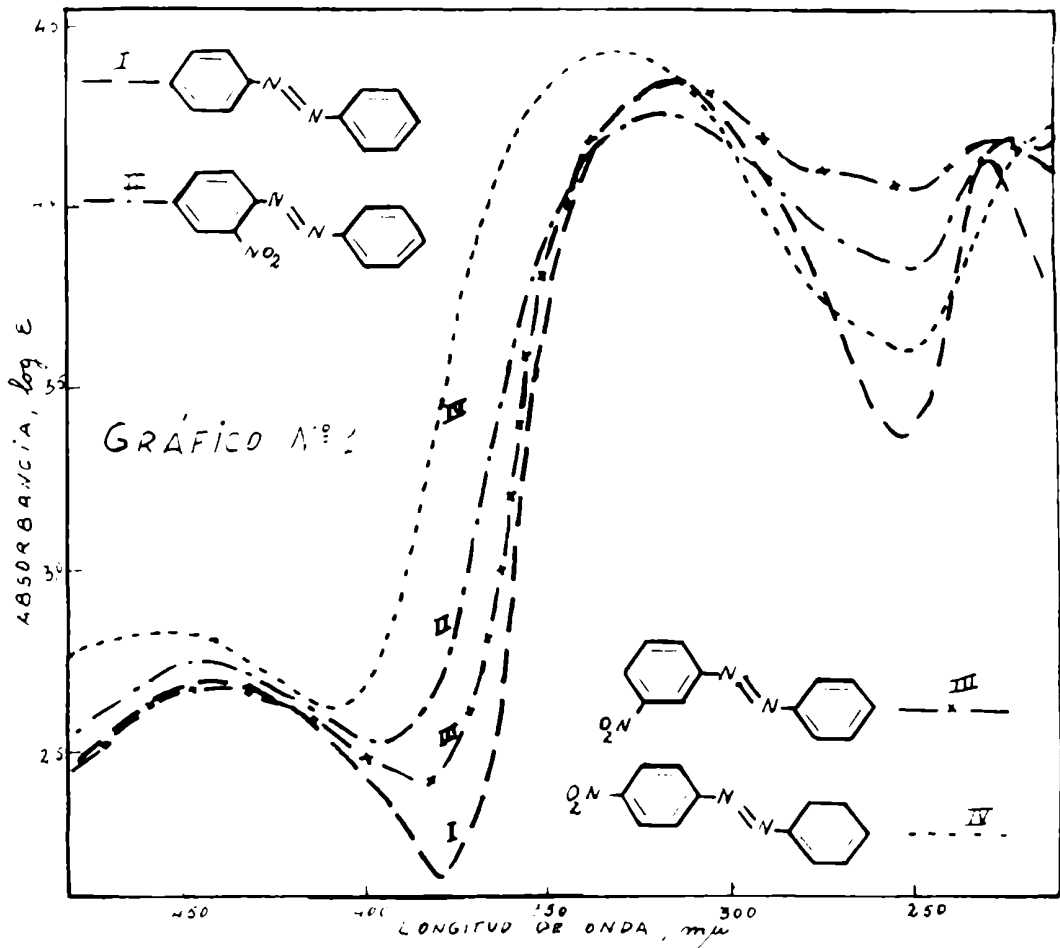
co N° 13). Si el sustituyente se encuentra en posición orto respecto del grupo azo puede observarse en el gráfico N° 14 que sigue existiendo esa meseta pero presentando el efecto característico de la inhibición estérica de resonancia. En el mismo gráfico se observa que el halógeno vecino al grupo nitro, en posición para en el mismo núcleo, hace desaparecer esa banda propia del grupo nitro; probablemente debido a una gran interacción entre ambos grupos.

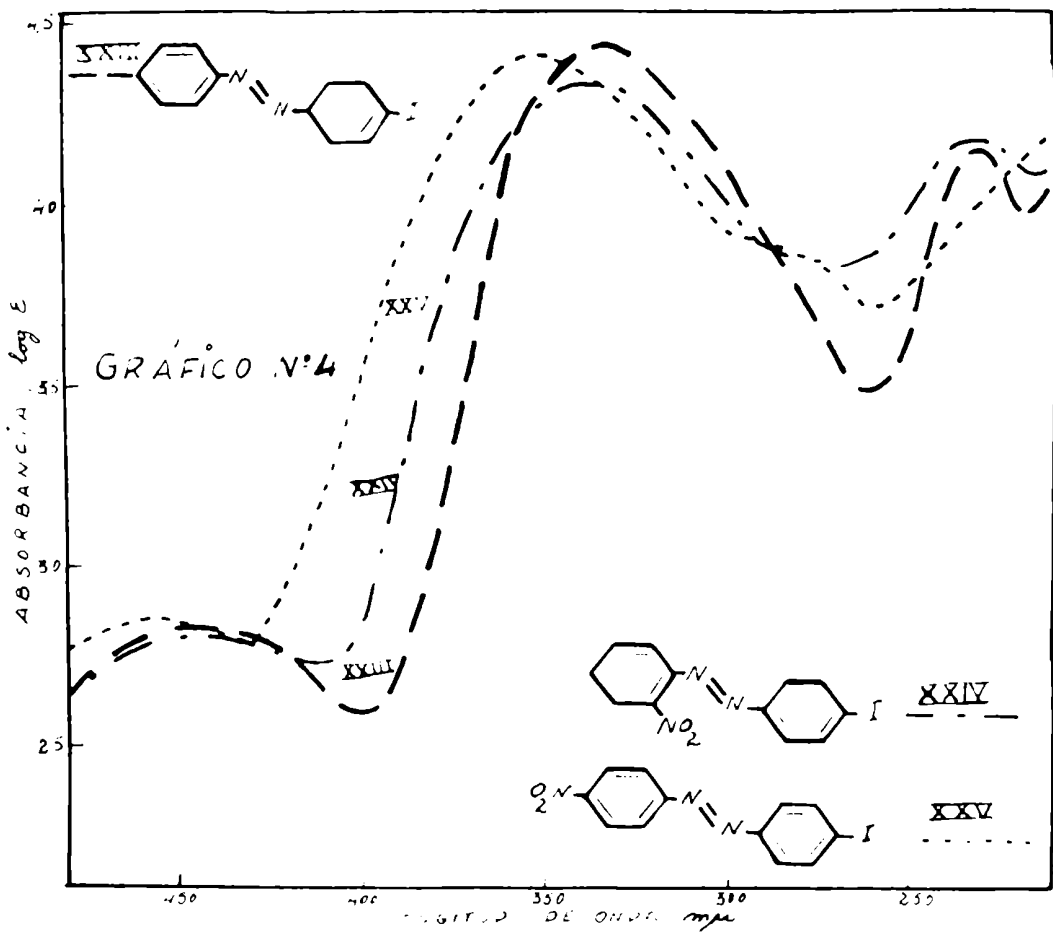
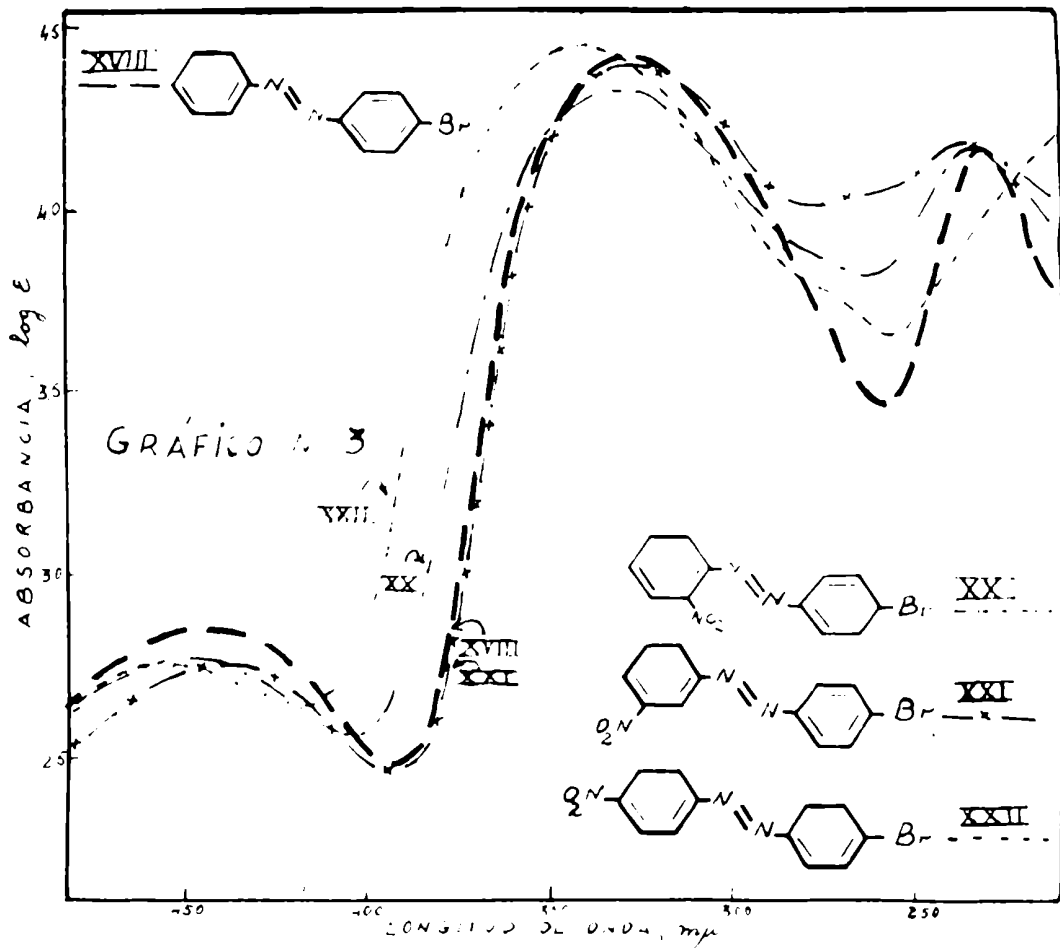
TABLA Nº 7

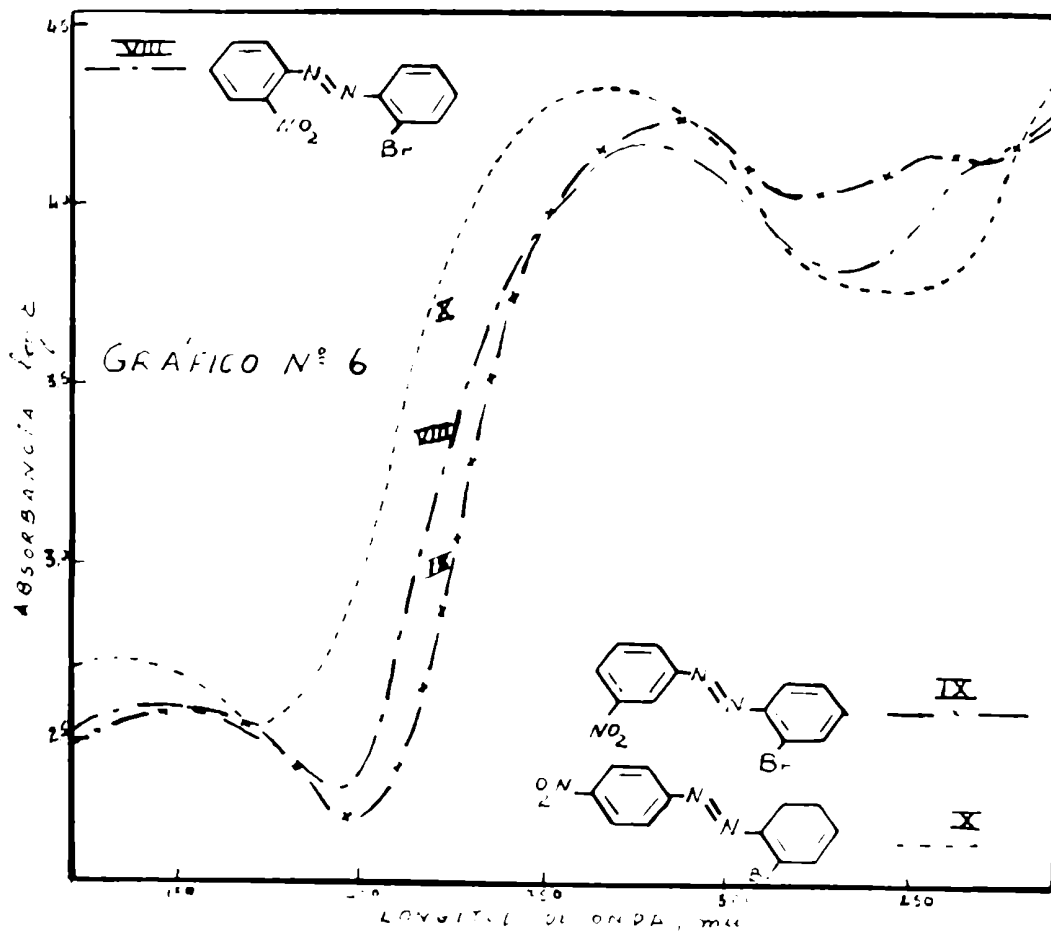
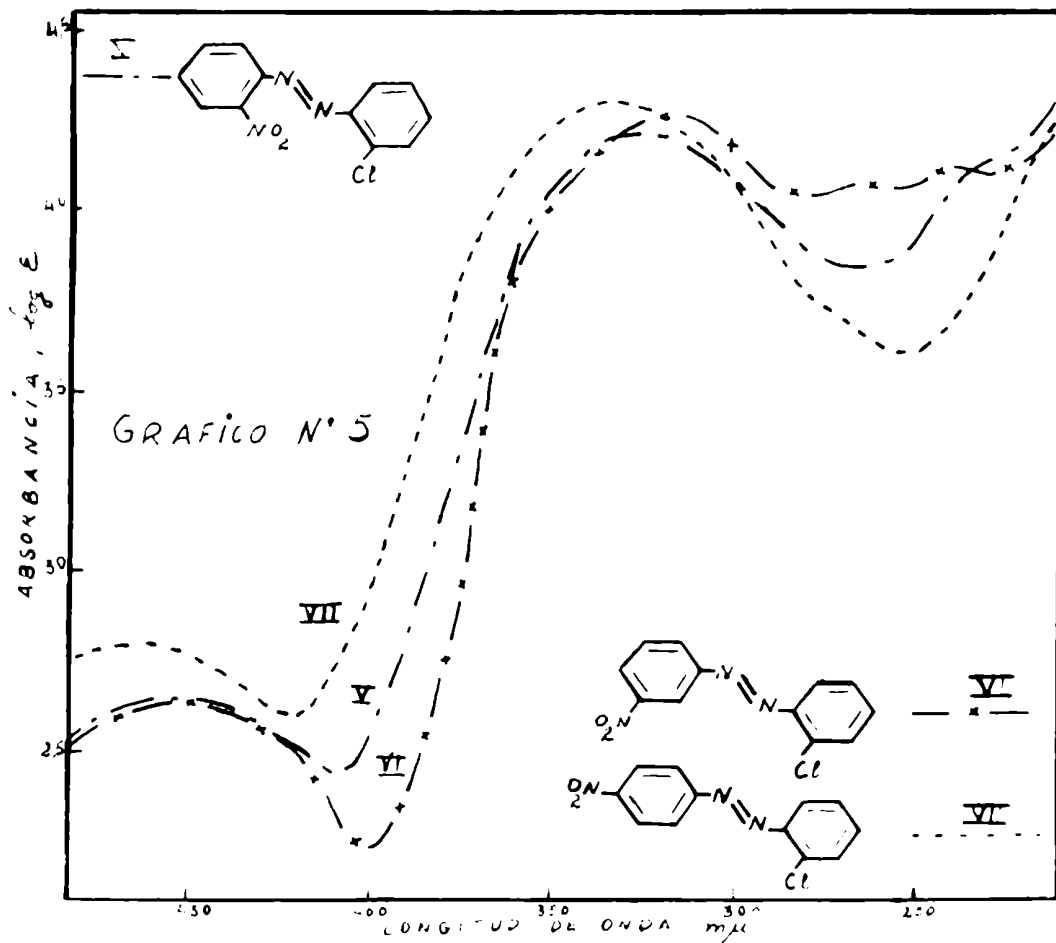
BANDAS DE ABSORCION DE HALOGENO-NITROAZOBENCENO

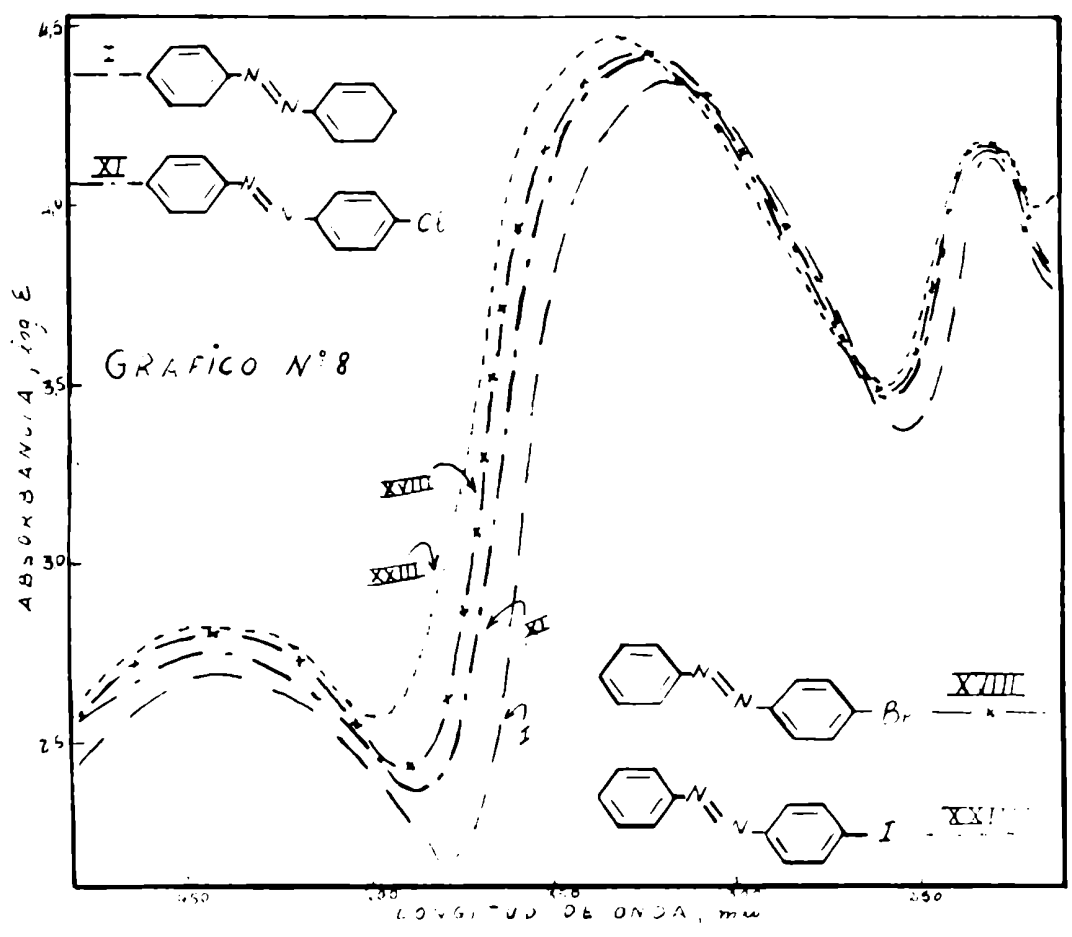
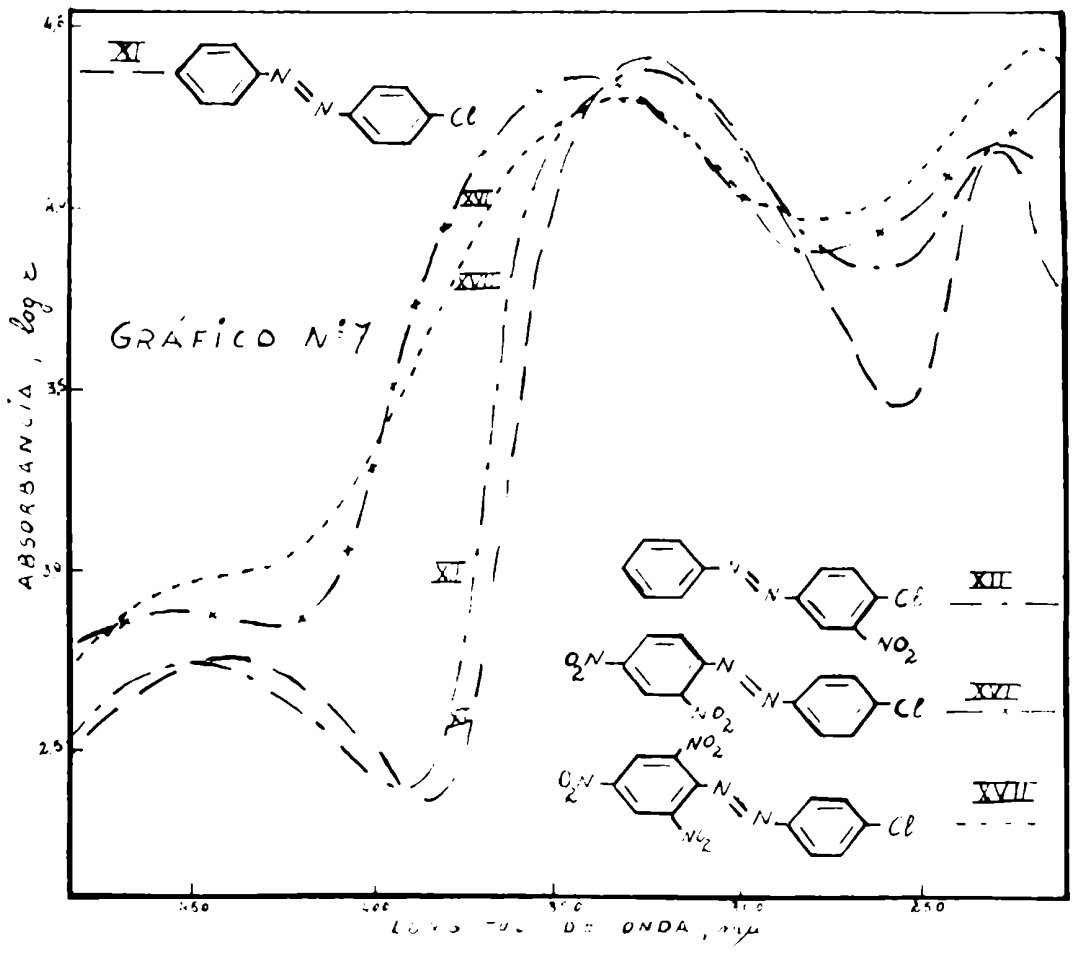
SUSTITUYENTES	BANDA K		BANDA R			
	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\epsilon_{\text{máx.}}$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\epsilon_{\text{máx.}}$		
I	229	13520	317	21480	442	490
II 2-nitro	224	14590	322	17820	447	537
III 3-nitro	230	14320	315-317	20800	441-443	465
IV 4-nitro	-	-	332	25470	457	620
V 2-cloro-2'-nitro	-	-	324	15740	450-458	441
VI 2-cloro-3'-nitro	236-237	13180	317-319	17860	452-458	441
	260-265	11670				
VII 2-cloro-4'-nitro	-	-	334-335	18790	462-464	600
VIII 2-bromo-2'-nitro	-	-	325	15420	456	395
IX 2-bromo-3'-nitro	244-246	14550	316-318	17660	450-452	407
X 2-bromo-4'-nitro	-	-	334-336	21580	467	530
XI 4-cloro	232	15030	324	25410	440-446	568
XII 4-cloro-3-nitro	225	15280	324	24380	452	537
XIII 4-cloro-2'-nitro	229	14760	327	20610	442	542
XIV 4-cloro-3'-nitro	235-236	15490	325-328	23880	442-444	511
	265-270	11220				
XV 4-cloro-4'-nitro	-	-	338-340	27230	457-459	708
XVI 4-cloro-2',4'-di-nitro	-	-	345	22390	455	738

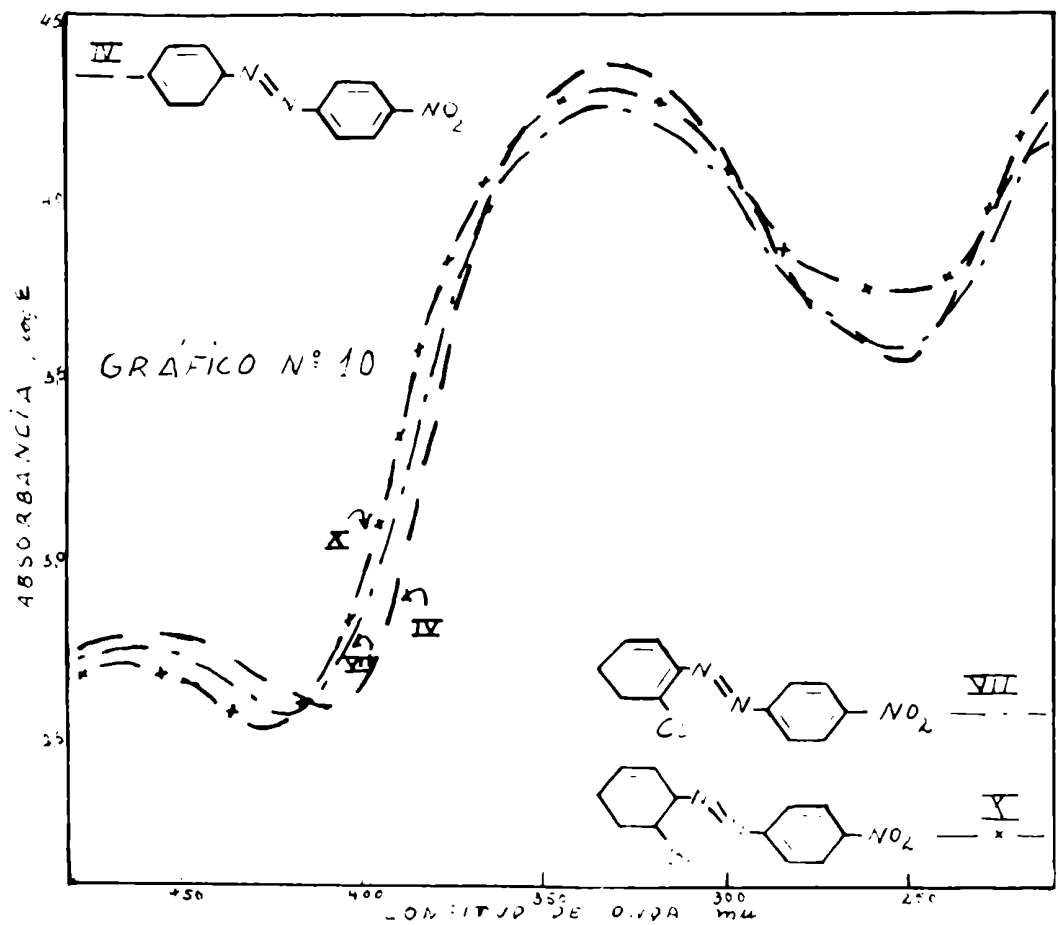
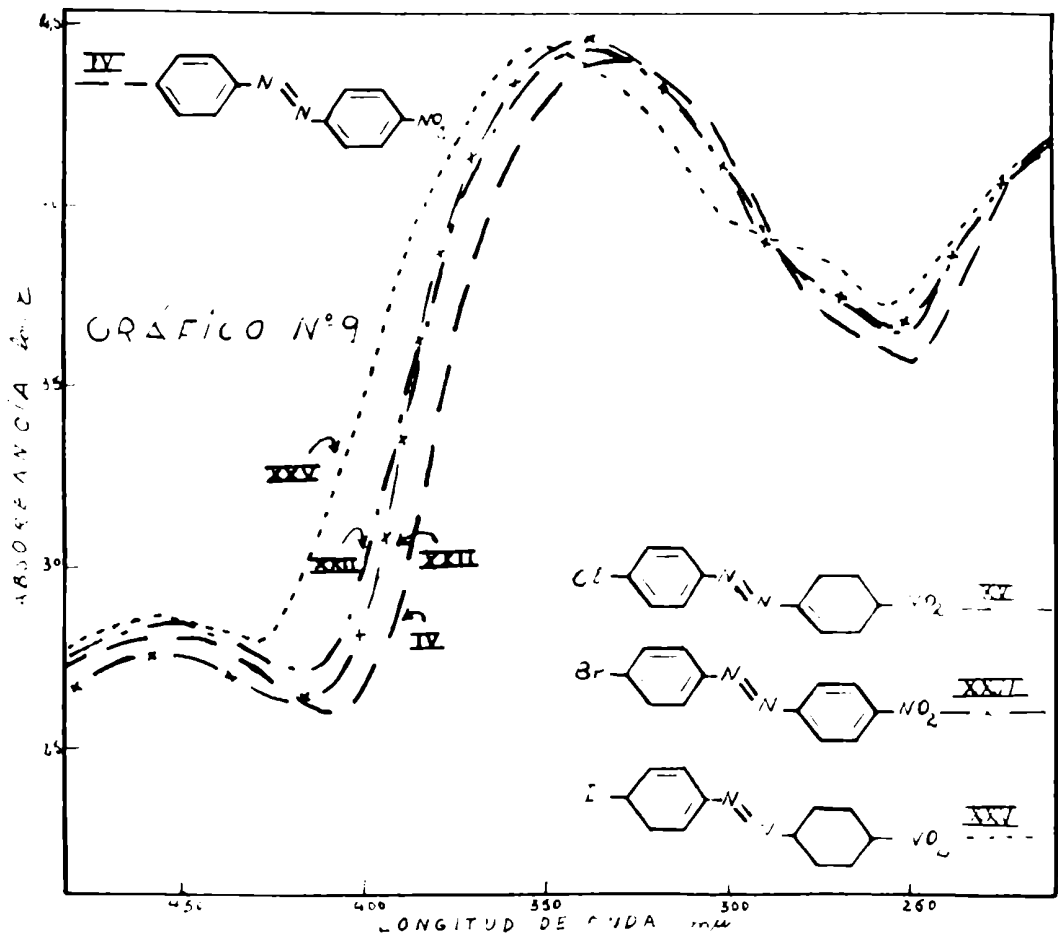
XVII	4-cloro-2',4',6' trinitro	220	126360	334	19630	-	-
XVIII	4-bromo	230-231	14090	325	26000	445	665
XIX	4-bromo-3-nitro	224	15350	325-326	25470	443	574
XX	4-bromo-2'-nitro	231	14890	330	22080	444	562
XXI	4-bromo-3'-nitro	237	15310	325-327	24770	442	564
XXII	4-bromo-4'-nitro	-	-	338	28710	452-458	552
XXIII	4-iodo	231	13870	332-334	27930	442-444	684
XXIV	4-iodo-2'-nitro	232	15560	337	23280	445-447	652
XXV	4-iodo-4'-nitro	-	-	354	26920	455-459	731

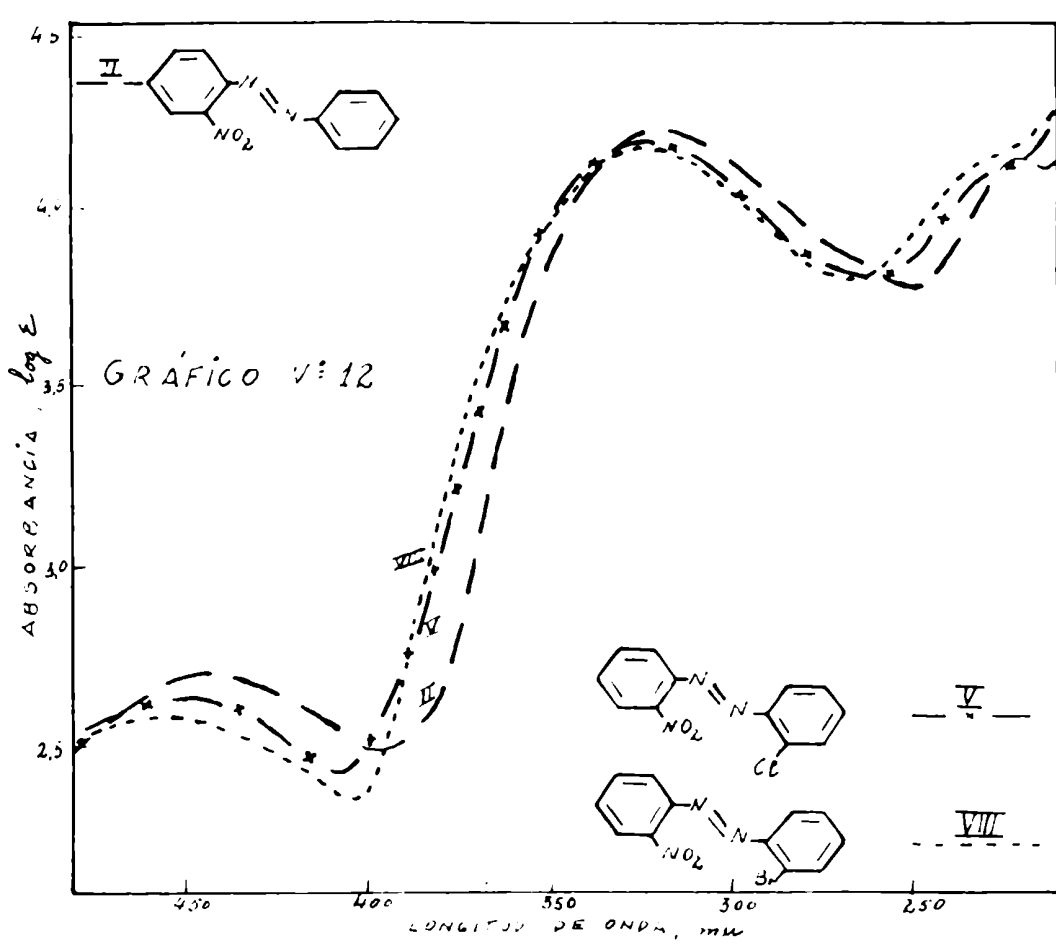
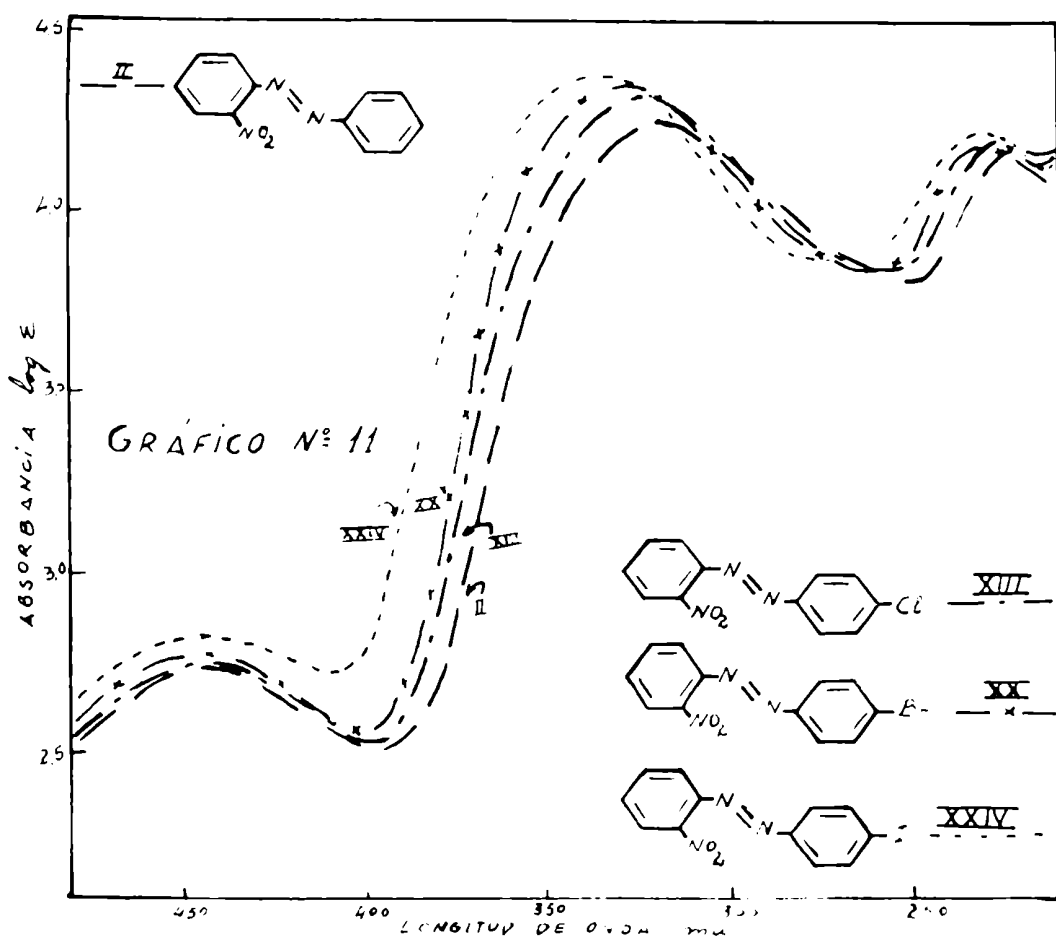


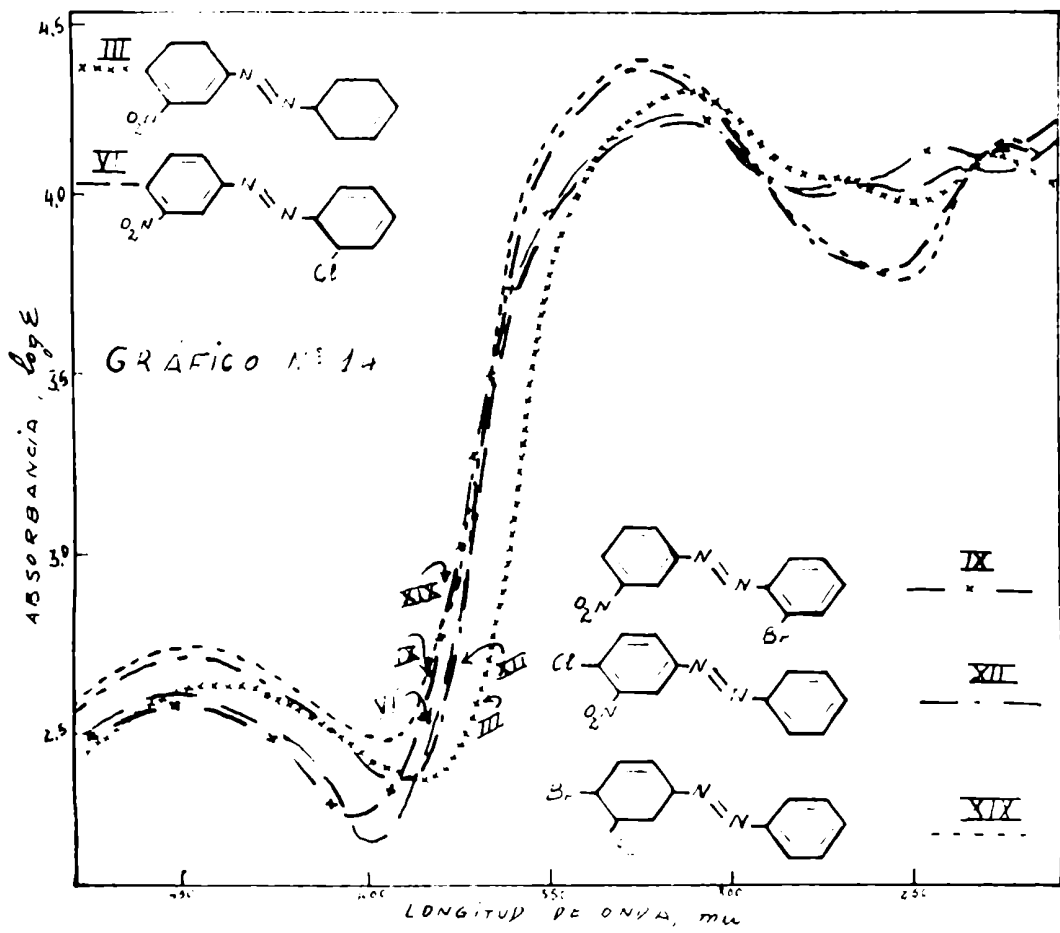
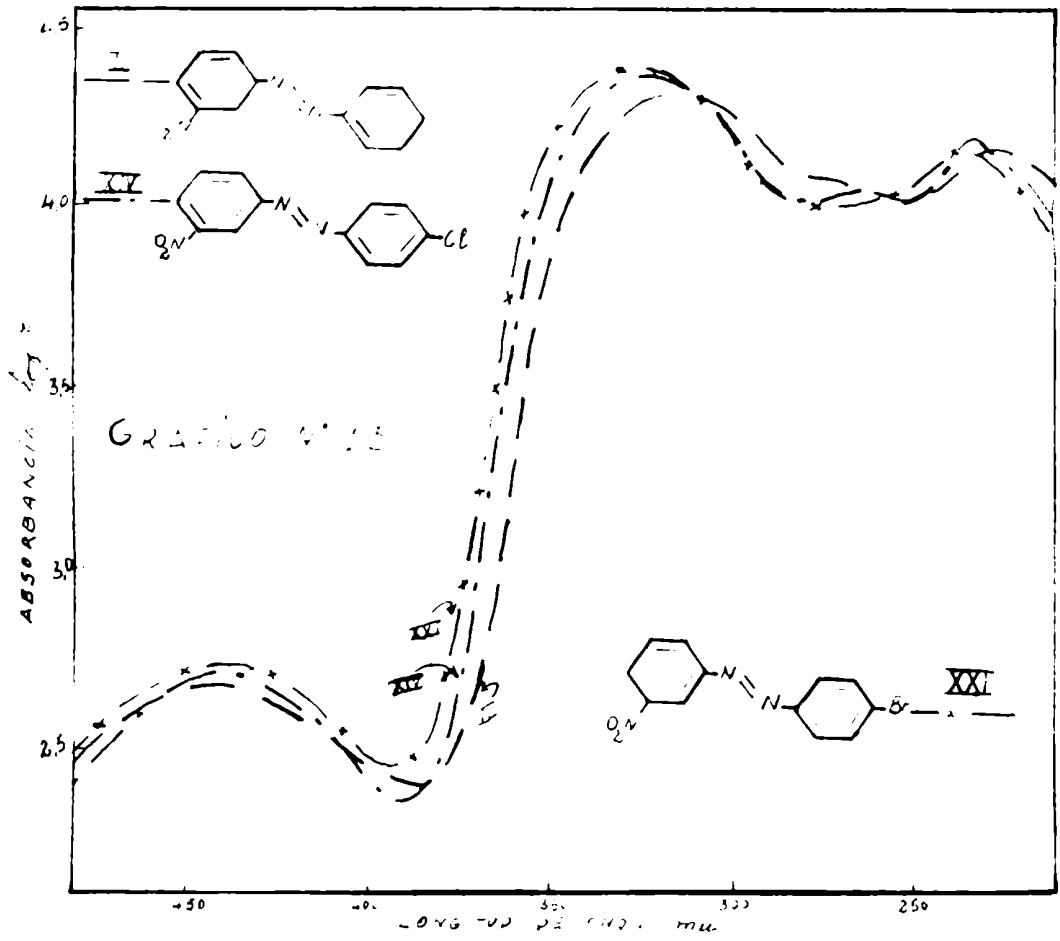












EFECTOS POLARES DEL GRUPO FENILAZO SUSTITUIDO

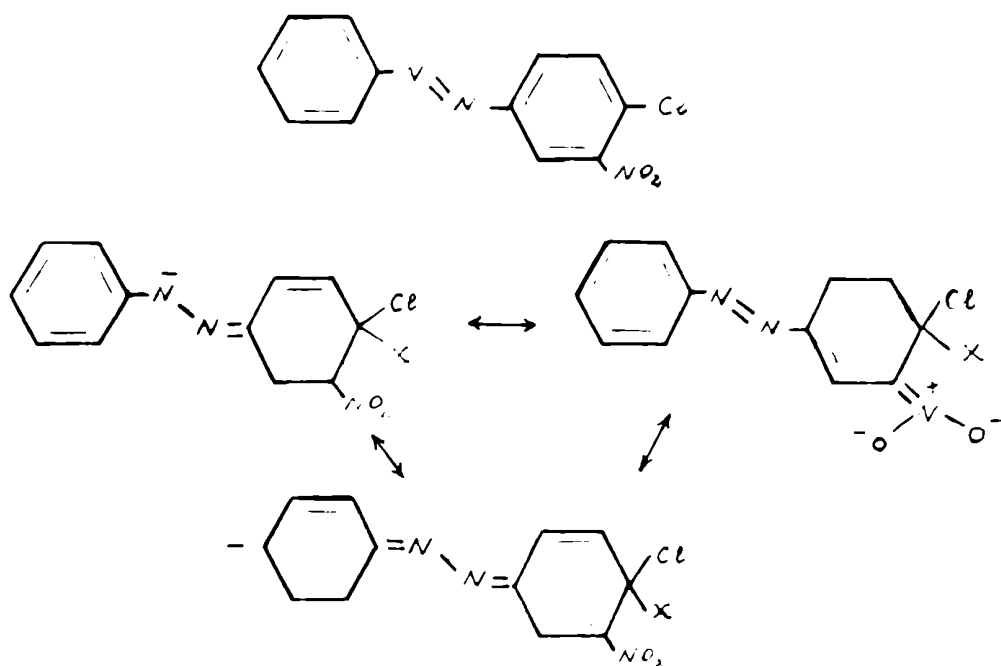
Y SU INFLUENCIA EN LA SUSTITUCION NUCLEOFILICA

AROMATICA

En la introducción bibliográfica se han mencionado los estudios relacionados con la estructura electrónica del grupo fenilazo y sus efectos polares en la sustitución aromática.

Bunnett y colaboradores (20) estudiaron el desplazamiento nucleofílico del cloro por metilato de sodio en metanol en el 4-cloro-3-nitroazobenceno. Observaron que los efectos polares del grupo fenilazo como sustituyentes requieren, para su interpretación el uso de una constante σ especial en la ecuación de Hammett $\log k - \log k_0 = \sigma \rho$. Los resultados de estos autores se caracterizan por el valor más bajo de la entropía de activación entre los determinados en la reacción por ellos estudiada siendo necesario emplear una constante $\sigma^+ = +0,93$.

Estos autores señalan que en el estado inicial de la reacción puede haber libre rotación en la unión C (aromático) - N (puente azo) de la molécula del azobenceno la cual se pierde en el complejo activado por la coplanaridad entre los núcleos y el puente azo según las estructuras adjuntas.



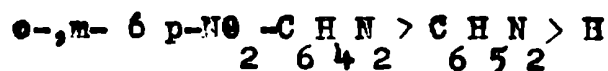
La restricción de la rotación y la mayor solvatación de la molécula por su tamaño explicarían según Bunnett y colaboradores estos resultados.

Bonelli (11) ha estudiado la reacción del 4-cloro-3-nitroazobenceno con la piperidina en benceno; obtuvo una velocidad relativa respecto del orto-nitro-clorobenceno igual a 77.

En el presente trabajo se estudió el intercambio de halógeno de los halógenonitroazobencenos con la piperidina en benceno en condiciones comparables. Se determinó el porcentaje de reacción por medida del ión halógeno producido luego de calentar a 100° en un termostato y en tubo cerrado durante doscientas cuarenta horas, 0,001 mol del azobenceno con 20 ml de una solución 0,65 molar de piperidina en benceno.

Luego de congelar el sistema por agregado de ácido nítrico se tituló potenciométricamente el ión halógeno de la fase acuosa con solución N/20 de nitrato de plata.

En la tabla N° 8 se han reunido los valores de las experiencias independientes efectuadas y los valores promedio. Para fines comparativos se han incluido en la misma los resultados obtenidos con el para-cloro y el para-bromoazobenceno pues permiten establecer combinados con los dados por Bonelli (11) el siguiente orden general de influencia activante desde para y probablemente desde la posición orto del grupo fenilazo, sustituido o no, en la sustitución del halógeno por piperidina en el cloro o bromoazobenceno:



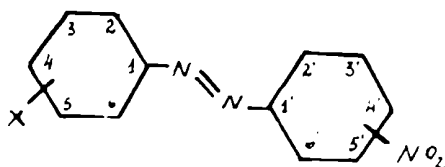
La baja reactividad de la mayoría de los compuestos estudiados no ha permitido un estudio cinético detallado pero los valores obtenidos son suficientemente precisos para un análisis de la transmisión de los efectos polares y estéricos del nitrogrupo al punto de sustitución.

TABLA N° 8

PORCENTAJES DE REACCION A 100° C DE HALOGENO-

NITROAZOBENCENOS CON PIPERIDINA EN BENCENO EN

240 HORAS



SUSTITUYENTES	PORCENTAJES DE REACCION	PROMEDIO
4-cloro		< 0,34
4-bromo		< 0,28
4-cloro-4'-nitro	12,58; 12,26; 11,99; 11,04	11,97 ± 0,66
4-cloro-3'-nitro	3,39; 3,53; 2,82; 3,02	3,19 ± 0,34
4-cloro-2'-nitro	5,02; 5,64; 5,35; 5,50	5,38 ± 0,27
2-cloro-4'-nitro	5,56; 5,77; 5,68; 5,76	5,69 ± 0,10
2-cloro-3'-nitro	19,22; 18,49; 18,38; 18,55	18,66 ± 0,37
2-cloro-2'-nitro	21,13; 21,70; 21,76; 22,08	21,67 ± 0,40
4-bromo-4'-nitro	17,36; 17,21; 16,96	17,18 ± 0,20
4-bromo-3'-nitro	12,88; 12,48; 13,67; 12,42	12,86 ± 0,57
4-bromo-2'-nitro	7,03; 6,53; 6,81; 6,56	6,73 ± 0,37
2-bromo-4'-nitro	8,05; 8,06; 8,61; 8,03	8,19 ± 0,40
2-bromo-3'-nitro	39,18; 39,29; 39,32; 38,19	38,99 ± 0,44
2-bromo-2'-nitro	31,23; 32,61; 32,21; 30,86	31,73 ± 0,82

La intraducción de un grupo nitro en el núcleo no sustituido del cloro o del bromoazobenceno mantiene, en todos los casos estudiados, la mayor reactividad del derivado bromado respecto del clorado, pero el orden de influencia del grupo nitro varía según su posición tanto en las series del orto y del para-cloroazobenceno como en las del orto o para-bromoazobenceno.

La conjugación de la molécula permitiría que el efecto mesomérico del grupo nitro se manifieste sobre el átomo de carbono sustituido. Sería dable esperar un orden general $p' > o' > m'$ pero este orden es sólo observado en los 4-cloro-nitroazobencenos.

En la serie de los 2-cloro-nitroazobencenos el orden "inductivo" observado es $o' > m' > p'$, señalando un aparente efecto de distancia del sustituyente al puente azo y al átomo de carbono sustituido. La posible conjugación del sustituyente a través del puente azo está en parte interferida por los efectos estéricos del halógeno y en el complejo activado por los del reactivo.

El remplazo del cloro por bromo produce una mayor reactividad y no mantiene una correspondencia total en las velocidades relativas de los distintos halógenoazobencenos nitro

sustituídos. En ambas series de 4-halógeno-nitroazobencenos se observa el orden $p' > o'$ y en las dos series de 2-halógeno-nitroazobencenos el orden $o' > p'$. Pero lo más conspicuo es la inversión de los órdenes relativos orto y meta. En ambas series los m' -nitro-2 ó 4-bromoazobencenos reaccionan más velozmente que los respectivos o' -nitro-2 ó o' -4-bromoazobencenos. Esta variación sistemática de la reactividad de los compuestos bromados respecto de sus homólogos clorados sugiere que la inversión en el orden de reactividad observada no es debida al sustituyente y a su posición sino que responde a alguna propiedad del halógeno, variable con la estructura del sistema de átomos de carbono al cual está unido.

Los halógenos unidos a carbonos aromáticos se sustituyen con facilidad creciente en el orden $F < Cl < Br < I$ cuando el núcleo aromático no está conjugado y en el orden inverso en el caso de fuerte conjugación, como se desprende de las observaciones de diversos investigadores resumidas por Bunnett y Zahler (19).

En la tabla N° 9 se indican las reactividades proporcionales del compuesto bromado respecto de su homólogo clorado, para cada posición del grupo nitro, definidas por el cociente de los porcentajes de reacción en 240 horas a 100° en las

condiciones de estas experiencias.

TABLA Nº 9

PORCENTAJES RELATIVOS DE REACCION PARA CADA POSICION

Serie 4-halógenoazobenceno		Serie 2-halógenoazobenceno	
	%Br/%Cl		%Br/%Cl
4'-nitro	1,43	4'-nitro	1,44
3'-nitro	4	3'-nitro	2,1
2'-nitro	1,25	2'-nitro	1,46

Se observa que el aumento relativo de la reactividad reemplazando el cloro por el bromo es de 1,44 cuando el nitro está en las posiciones o' ó p' excepto en los 4-halógeno-2'-nitroazobencenos; en dicha serie la relación 1,25 indicaría el impedimento estérico de la resonancia debido al grupo nitro en posición 2'. En la serie de los 2-halógeno-nitroazobencenos con el grupo nitro en posiciones 2', 3' ó 4' los núcleos benzénicos están poco conjugados; la disminución de la conjugación determina una variación mayor en el derivado bromado que en el clorado, ya que el bromo es más fácilmente desplazable en una molécula no conjugada. Este efecto interpreta el porcentaje relativo más alto observado en los 2-halógeno-3'-nitroazobencenos.

En la serie de los 4-halógenobencenos la sustitución en 3' al impedir la conjugación de los sustituyentes; posible en 2' ó 4', determina una variación cualitativamente análoga a la observada en la serie de los 2-halógenobencenos pero cuantitativamente mayor, hecho que se confirma experimentalmente.

Los resultados consignados en la tabla N° 8 señalan en todos los casos para los sustituyentes o-, m- ó p-nitrofenilo, en posiciones orto o para de la estructura básica del clorobenceno o del bromobenceno, la mayor reactividad con la piperidina en benceno del halógenobenceno orto sustituido respecto de su isómero para sustituido. Esta mayor reactividad de los derivados 2-halogenados en todos los casos estudiados es un ejemplo más de una característica general de las sustituciones nucleofílicas aromáticas señalada en numerosas oportunidades.

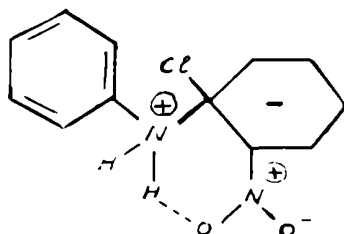
Existen en la literatura datos de inversión de reactividades de los orto- y para- halógenobencenos con el cambio de la naturaleza del reactivo nucleofílico. En estos compuestos el isómero orto- reacciona más rápidamente que el isómero para- con los reactivos nucleofílicos no iónicos (amoníaco y aminas) mientras que con los reactivos iónicos

(alcoholes, hidroxidos, tiofenatos, etc.) la situación se invierte (9)(52) (56). Bevan (9) encontró que el orto-flúorbenzeno reacciona más rápidamente que su isómero para- con el etilato de sodio. No hay explicación aparente de esta excepción comprobada experimentalmente entre 49°, 5 y 18°.

Ogata y Tsuchida (52) han demostrado que la inversión se produce en las reacciones de la piperidina y en etilato de sodio con los halógenobenzenos con los siguientes sustituyentes activantes en posición orto: COCH_3 , SO_2CH_3 y $\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Devar (27) (28) sugirió que la posición orto- al grupo nitro está más intensamente activada indicando que el fenómeno podría ser explicado por unión hidrógeno entre el reactivo y el grupo nitro en el estado de transición de la orto-sustitución.

Chapman y colaboradores observaron (26) (25) que el 2, 4-dinitroclorobenceno reacciona más rápidamente con la anilina que con la piridina, aunque esta amina está considerada como reactivo nucleofílico más fuerte y explican la anomalía en base a una unión hidrógeno en el complejo activado, que no puede producirse en la reacción con la piridina, y que lo estabilizaría.



Este argumento puede extenderse a todas las aminas primarias y secundarias; las aminas reaccionan más rápidamente con los orto-nitrohalógenobencenos que con los para-nitrohalógenobencenos, por esta razón, mientras que con los alcoholes, fenatos, etc.—donde no hay unión hidrógeno posible— el orden de reactividad observado es el inverso.

Hammond y Hawthorne (35) señalan que para la formación de una unión hidrógeno en el complejo activado es necesario por razones estéricas que el grupo nitro quede perpendicular al núcleo aromático. Esta disposición es precisamente la opuesta a la coplanaridad del grupo orto-nitro con el núcleo, requerida para la activación. El segundo de estos autores (38) ha establecido que no hay efecto isotópico en las reacciones del orto-cloronitrobenzono con la piperidina y la N-D-piperidina; por consiguiente la unión hidrógeno no es un factor cinéticamente significativo.

Relacionando la diferencia de reactividades con la energía de los respectivos complejos activados al adoptar la configuración tetrahédrica Hammond (34) señaló que en los orto-nitrocompuestos el complejo activado con el nitrilo tiene mayor energía interna que el complejo correspondiente al isómero para- e inversamente para los complejos activados de las reacciones con aminas.

En las reacciones con aminas el reactivo dona un par de electrones y se carga positivamente en el estado de transición; por consiguiente la atracción electrostática entre el nitrógeno positivamente cargado y los polos negativos del sustituyente (NO_2 , CN , etc.) contribuye a disminuir la energía total del complejo activado mientras que en las reacciones con alcoholes, etc. no hay mayor interacción electrostática entre el sustituyente y el reactivo ya que sólo puede haber repulsión coulombica. Además si el grupo activante se encuentra en posición orto- al punto de sustitución, actúan los efectos estéricos y la conjugación de ambos factores estabilizarían el estado de transición correspondiente al isómero para- en mayor medida que el del isómero orto-, determinando la mayor velocidad de sustitución.-

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el presente estudio sobre la transmisión de efectos electrónicos a través del puente aze en halógeno-nitroazobencenos de las series de 4-halógeno-x'-nitroazobencenos, de 2-halógeno-x'-nitroazobencenos, de 4-halógeno-x'-y'-dinitroazobencenos y de 4-halógeno-x'-y'-z'-trinitroazobenceno se han sintetizado los siguientes compuestos no citados en la literatura química: 4-cloro-3-nitro; 2-cloro-2'-nitro; 2-cloro-3'-nitro; 2-cloro-4'-nitro; 4-bromo-3-nitro; 2-bromo-2'-nitro; 2-bromo-3'-nitro; 2-bromo-4'-nitro; 4-yodo-2'-nitro y 4-yodo-4'-nitroazobenceno, y los siguientes compuestos descritos previamente: 4-cloro; 4-bromo; 4-yodo; 4-cloro-4'-nitro; 4-bromo-4'-nitro; 4-cloro-2'-nitro; 4-bromo-2'-nitro; 4-bromo-3'-nitro; 4-cloro-3-nitro; 2-nitro; 3-nitro y 4-nitroazobencenos

Las bandas de los espectros de absorción en el ultravioleta, determinados en etanol mediante un espectrofotómetro UNICAM modelo SP 500 y empleando celdas de cuarzo, fueron interpretados correlacionando en la estructura básica del azobenceno las posiciones de los sustituyentes, cloro, bromo, yodo y nitro con sus efectos pelares y con la inhibición es-

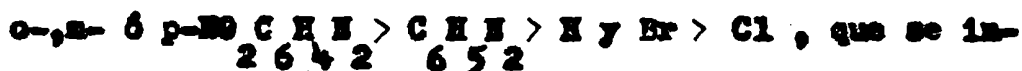
téricas de resonancia.

En particular se han analizado los siguientes factores de estructura:

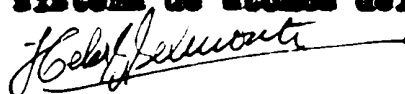
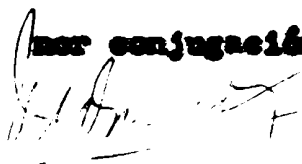
- i) variación de la posición del grupo nitro.-
- ii) variación del halógeno.-
- iii) acumulación de grupos nitro.-

A fin de evaluar la transmisión de efectos electrónicos a través del puente azo en las condiciones de una reacción química, fundamentalmente en un complejo activado, se estudió el intercambio de halógeno de los halógeno-nitrosobencenos con la piperidina en benceno en condiciones comparables.

Los resultados obtenidos combinados con los de otros investigadores han permitido un análisis de las influencias polares y estéricas del grupo nitro y de su transmisión en estos compuestos, al átomo de carbono sustituido. Fueron obtenidos los siguientes ordenes de activación general:



terpretan en base al mecanismo bimolecular de la sustitución nucleofílica aromática activada y a los efectos polares y estéricos de los sustituyentes; en particular en base a la movilidad variable de los halógenos según su mayor o menor conjugación con el sistema de átomos del grupo fenilazo.-



BIBLIOGRAFIA

- (1) ANGELI A., Gazz. chim. it. (1916) 46, II , 167.
- (2) ANGELI A., VALORI B., Rend. accad. Lincei (5) 21, I, 162 (1912).
- (3) BADGER G.M., COOK J.W., VIDAL W.P., J.C.S. (1947) 1109.
- (4) BADGER G.M., Advances in Cancer research, Haddow Alexander and Sidney Weinhouse, Academic Press.
- (5) BAeyer H., Ber. 7, 1638 (1874).
- (6) BAMBERGER E., Ber. 29, 113 (1896).
- (7) BAMBERGER E., HUBNER R., Ber. 36, 3811 (1903).
- (8) BAMBERGER E., HAM W., Ann. 382, 95 (1911).
- (9) BEVAN C.W.L., JCS (1951) 2340.
- (10) BIGIARI D., ALBANESE C., P. GGI I., Gazz. Chim. it. 61, 392 (1931)
- (11) BONELLI R.A., Tesis, F.C.E. y N. (Bs.As.) (1959).
- (12) BORSCHKE W., Exss.I., Ber. 56, 2353 (1923).
- (13) BYRD S.N., WOODWARD R.E., MAYNARD C.W., The Chemistry of synthetic dyos and pigments, Lubs H.A., cap. 3 y 4, Reinhold Pub.Co, New York, (1955).
- (14) BRAND K., V. pr. chem., (2) 67, 145 (1913).
- (15) BRODE W.R., The Roger Adams symposium, John Wiley & Sons, Inc. New York; Chapman & Hall, Limited, London.
- (16) BRODE W.R., J.A.C.S., 48, 1984 (1926).
- (17) BRODE W.R., Ber. 61, 1722 (1928); J.A.C.S., 51, 124 (1929); J. Research Natl.Bur.Stand., 2, 501 (1929).
- (18) BRODE W.R., GUID J.H., WYMAN G.M., J.A.C.S., 73, 1487 (1951); 74, 4641 (1952); 75, 1856 (1953).
- (19) BUNNETT J.F., ZAHLER Z.E., Chem.Rev.49, 273 (1951).
- (20) BUNNETT J.F. McE H., KNUTSON D., J.A.C.S., 76, 3936 (1954).
- (21) BUNNETT J.F., DRAPER F., RYANSON P.R., NIBLE P., TONKYN R.G., ZAHLER Z.E., J.A.C.S., 75, 642 (1953).
- (22) BUNNETT J.F., MURATH R.J., J.A.C.S., 77, 5051 (1955).
- (23) BURNS J.B., Mc COMBIE H., SCARBROUGH H.A., J.C.S. (1928) 2928.
- (24) CAVELL E.A.S., CHAPMAN H.B., J.C.S., (1953) 3394.

- (25) CHAPMAN N.B., PARKER R.E., J.C.S. (1951) 3341.
- (26) CHAPMAN N.B., PARKER R.E., SCANES P.W., J.C.S.(1954) 2109.
- (27) DEWAR M.J.S., J.C.S. (1949) 463.
- (28) DEWAR M.J.S., Annual Reports for 1951 issued by The Chemical Society, pag. 130, Londres (1952).
- (29) FIERZ-DAVID H.E., BLANGLEY L.B., Fundamental processes of Dye Chemistry, Interscience Pub. Inc., New York, 1949.
- (30) GABRIEL S., Ber. 9, 1403 (1876).
- (31) GIAMARINI G., Anl. Asoc. quin. argentina, 38, 19 (1950).
- (32) GERNIGROS G., Die Methoden der Organischen Chemie, J. Houben IV, Leipzig (1924).
- (33) GILLIAM A.E., STERN E.S., An introduction to electronic absorption spectroscopy in Organic Chemistry, E. Arnold Ltd., London, 2nd. edition, (1957).
- (34) HAMMOND G.S., J.A.C.S., 77, 334 (1955).
- (35) HAMMOND G.S., HAWTHORNE M.F., Steric effects in Organic Chemistry, Melvin Newman, cap. 8, pag. 191, New York, 1956, John Wiley and Co.
- (36) HARTLEY G.S., Nature (1937) 140, 281.
- (37) HARTLEY G.S., J.C.S., (1938) 633.
- (38) HAWTHORNE M.F., J.A.C.S., 76, 6358 (1954).
- (39) HUUGHTON C.C., WATERS W.A., J.C.S. (1950) 1018.
- (40) JANOVSKY J.V., ERB L., Ber. 20, 364 (1887).
- (41) JOLLES Z.E., Chemistry of Carbon Compounds, E.H. Rodd, III A, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1954.
- (42) LAUBENHEIMER A., Ber. 8, 1625 (1875).
- (43) LICHTENBERGER J., THIEMET R., Bull. Soc. chim. France, 318 (1951).
- (44) de LA MARE P.B., VERNON C.A., J.C.S., (1951) 1764.
- (45) de LA MARE P.B. RIDD J.H., Aromatic Substitution, Butterworths Scientific Pub., London, 1950.
- (46) MEIDOLA R., ANDREWS E., J.C.S., 69, 13 (1896).

- (46) MILLER J., Aust. J. Chem., 9, 61 (1956).
- (47) MILLER J., PARKER A.J., Aust., J. Chem., 11, 302 (1958)
- (48) NEUNHEFFER, RORKE, Ann. 610, 143 (1957).
- (49) MENTHA E., NEUMANN K., Ber. 19, 2970 (1886).
- (50) NOELTING E., WERNER P., Ber. 23, 3254 (1890).
- (51) OGATA Y., TAKAGI Y., J.A.C.S., 80, 3591 (1958).
- (52) OGATA Y., TSUCHIDA M., J. Org. Chem., 20, 1631 (1955); J. Chem. Soc. Japan, 74, 1000 (1953).
- (53) PULLMAN A., BAUDET J., Compt. Rend., 238, 2529 (1954).
- (54) PULLMAN A., PULLMAN B., Condensation par les substances chimiques et structure moléculaire, Masson et Cie., Paris, 1955, cap. VIII, pag. 246.
- (55) RINKES I.J., Chem. Zentralblatt II, 1432 (1914).
- (56) RIKLIS S.G., C.A. 40, 6952 (1946), 42, 2497 (1948).
- (57) ROBERTSON J.M., J.C.S., (1939) 232.
- (58) ROBERTSON P.W., HITCHINGS T.R., WILL G., J.C.S., (1950) 808.
- (59) ROBERTSON P.W., de LA MARE P.B., SMEDJUND B., J.C.S. (1953), 782.
- (60) SAUNDERS K.H., The aromatic diazo compound and their theoretical applications, E. Arnold & Co., London, 1949, 2nd edition.
- (61) SI YUNG YEH, JAFFE H.H., J. Org. Chem., 24, 717 (1959).
- (62) SI YUNG YEH, JAFFE H.H., J.A.C.S., 81, 3274 (1959).
- (63) SI YUNG YEH, JAFFE, H.H., J.A.C.S., 81, 3279 (1959).
- (64) SI YUNG YEH, JAFFE H.H., J.A.C.S., 81, 3283 (1959).
- (65) SI YUNG YEH, JAFFE H.H., J.A.C.S., 81, 3287 (1959).
- (66) STIEGLITZ, GRAHAM, J.A.C.S., 50, 2736 (1928).
- (67) UENO K., AKIYOSHI S., J.A.C.S., 76, 3670 (1954).
- (68) VORLANDER D., MEYER F., Ann. 320, 130 (1902).
- (69) WERIGO A., Ann. 165, 199 (1873).
- (70) WERNER A., STIASNY E. Ber. 32, 3256 (1899).

//

COYDA

- (71) WILLGERODT C., BEHM, J.pr.chem. (2) 43, 486 (1891).
- (72) WILLGERODT C., FERKO M., J.pr.chem. (2) 37, 345 (1888).
- (73) WILLGERODT C. ELION L., J.pr.chem. (2) 44, 67 (1891).
- (74) WILLGERODT C., MUEH E.G., J.pr.chem. (2) 44, 453 (1891).
- (75) Z LLINGER H., Chemie Der Azofarbstoffe, Birkhauser Verlag
Basel und Stuttgart, (1968).