

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

Aplicación en Química Analítica de
algunos nuevos derivados
* NITRO-AZOICOS DE LA ORTO-HIDROXI-QUINOLINA *

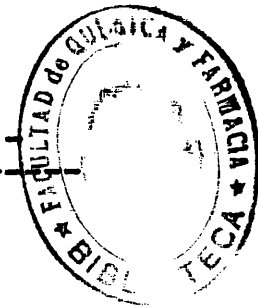
Tesis presentada para optar al grado
de

- DOCTOR EN QUIMICA

por

RAUL PATRIZIETTI

- LA PLATA -



- I N M E M O R I A M -

PADRINO DE TESIS

PROFESOR: DOCTOR LUIS GUGLIALMELLI.

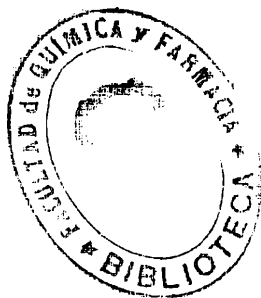
Señor Decano:

Señores Profesores:

Señores Académicos:

Cumple al presentar este trabajo que debo someter a vuestra consideración con el requisito final exigido por esta Facultad para optar al grado de Doctor en Química.

Hace ya varios años que llevo en los trabajos de Laboratorio, en el que me iniciara, quién fuera en vida, nuestro querido maestro, el extinto profesor Guglielmelli, quién me sirvió de guía en todo momento con sus consejos y enseñanzas, alentándome en muchas ocasiones y es a él conjuntamente con los demás profesores de esta Facultad a quienes debo mi reconocimiento y gratitud.



Patriziotti

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

De las diversas investigaciones que se siguen en este Laboratorio, hemos elegido como tema de Tesis el estudio de "Algunos nuevos derivados de la orto-hidroxi-quinolina"(Oxina) por el interes que ofrecen estos compuestos en el análisis mineral y dado también que los reactivos orgánicos son hoy motive de interesantes y valiosas investigaciones a causa de su sensibilidad y sobre todo de la especificidad que presentan algunos de ellos con determinados aniones y cationes.

- PLAN DE TRABAJO -

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

I) - INTRODUCCION.

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

II) - PREPARACION DEL REACTIVO.

- a) Azo-derivado de la orto-nitro-anilina con la orto-hidroxiquinolina.
- b) Azo-derivado de la ~~meta-nitro-anilina con la~~ orto-hidroxiquinolina.
- c) Azo-derivado de la para-nitro-anilina con la orto-hidroxiquinolina.

III) - ENSAYOS CUALITATIVOS.

- a) Con cationes comunes
- b) Con metales raros

IV) - ENSAYOS CUANTITATIVOS.

Especificidad del nuevo reactivo con el catión Magnesio

V) -,Conclusiones.

VI) - APENDICE.

VII) - BIBLIOGRAFIA.

- C A P I T U L O - I -

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

Son ya numerosos los reactivos orgánicos que se utilizan en Química Analítica con óptimos resultados en la investigación y dosaje de aniones y cationes.

Basta recordar al efecto todo el valioso servicio que prestan en el análisis mineral, habiendo sido mucho de ellos incorporados definitivamente y con ventajas sobre los métodos clásicos en el empleo de reactivos inorgánicos. Se progresa hoy en tal forma que se puede afirmar que no es posible el estudio racional de ésta rama de la química sin el apoyo de la rama orgánica. En efecto, los métodos recientes de análisis están fundados en reacciones orgánicas en las cuales intervienen más que las valencias iónicas las valencias de coordinación formando así en muchos casos sino en todos, complejos de cadena cerrada coloreados e insolubles de cuya propiedad parecen derivar las reacciones características que son aprovechadas hoy, para la separación e investigación de ciertos elementos metálicos (I).

En forma somera daremos aquí una rápida ojeada de los principales reactivos coloreados que se han ensayado con cierto éxito en la investigación particular de Magnesio, Níquel y Cobalto y de algunos otros cationes que tienen íntima relación entre sí por la forma de precipitar con tales reactivos.

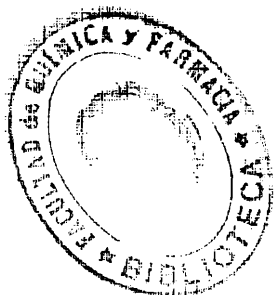
Contribuir a extender y generalizar el uso de algunos de estos reactivos, es tarea que habíamos iniciado bajo la dirección del extinto profesor Guglielmelli, con la publicación de una nota que comprende el estudio y preparación del interesante y sensible reactivo para el ion Magnesio descubierto por Suitsu y Okuma (2) y aplicado con excelentes resultados por el profesor Ruing (3) y un año más tarde por el profesor Engel (4) quienes recomiendan una nueva técnica que hace válido el uso del reactivo en presencia de

de cationes comunes de sales orgánicas ó de amonio.

En dicha nota se describe el método de preparación del reactivo en forma asequible tratando así, de divulgar su uso agregando los notables resultados que de éste hemos obtenido en la búsqueda del magnesio, níquel y cobalto, sobre todo en la separación del Magnesio en presencia de diversos aniones y cationes.

Recoædemos de paso que de los diversos reactivos orgánicos que se preconizan para separar ó identificar Magnesio de sus combinaciones salinas, hasta el presente, los más sensibles so La tetrahidroxiantraquinona de Hahn (5), La 8-hidroxiquinolina de Berg (6), El amarillo de Titán "S" utilizado por Kolthoff (7), y también por él mismo, el amarillo brillante derivados del Estilben El Congo Corinto derivado de la bencidina etc.

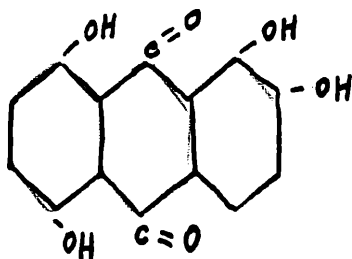
A esta larga lista podemos agregar las nitrofenilhidrazonas de la 2-hidroxi-fluorenona (8) que hemos preparado al efecto como el ya citado paranitrobencene-azo-resorcinol, ambos reactivos sensibles y característicos del ión Magnesio (9) y por último con especial interés nos vamos a referir ahora, a los colorantes de la Orto-hidroxi-quinolina que se han preparado también en este Laboratorio y que constituye el tema de nuestra Tésis.



- REACTIVOS ORGANICOS DE COLORACION PARA EL ION MAGNESIO -

En un interesante trabajo Kolthoff detalla hasta la fecha las principales reacciones cromáticas del catión Magnesio, descritas en la literatura. Da nuevos datos experimentales con respecto a la aplicación de estos reactivos y discute sus resultados. Describe en primer lugar la:

- 1 -2 -5 -8 TETRA OXI ANTRAQUINONA (I): -
(-Ciano Alizarina -)



I

Esta sustancia ha sido recomendada por Hahn, Wolff y Jager (5) como reactivo del Magnesio y recientemente Hahn desarrolla un método para la microdeterminación del ión Magnesio (10) con esta misma sustancia. En solución alcalina asume una intensa y hermosa coloración violeta y si hay Magnesio la coloración es azul pura (Azul flor de Aciano).

0.5 grs. de Magnesio por litro puede ser revelado, pero debemos señalar aquí como lo señaló Kolthoff que este reactivo es muy sensible a las sales de berilio y que en medio ácido débiles (Ph 5,5 á 5,7) bufferd acetato es extremadamente sensible al Aluminio. En efecto Kolthoff (11) dice que se presta convenientemente para la investigación colorimétrica de trazas de aluminio del orden de 0,01 á 0,1 mgs. de aluminio por litro.

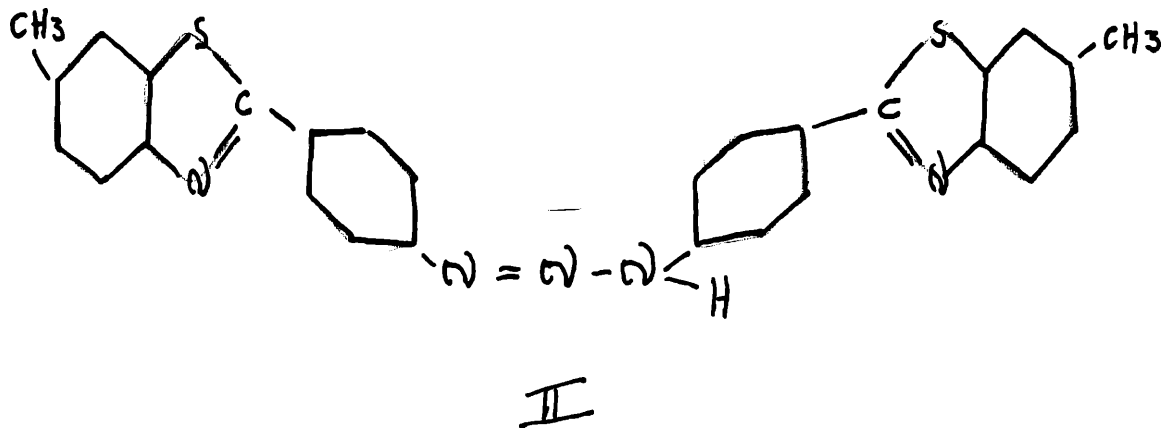
Es un reactivo mucho menos específico, como veremos más adelante, para el Magnesio que el Amarillo de Titán. Además reacciona en medio alcalino con el Berilio, Cadmio, Lantano.

El Cobalto, Níquel y Manganeso reaccionan de la misma manera que el Magnesio. Por ejemplo el Co. es sensible en la misma proporción de 1 a 2 mgs. por litro y reacciona en medio alcalino muy débil.

Este reactivo acusa la presencia de Co. en medio alcalino de Borax, mientras que el Magnesio no reacciona en estas condiciones. A 10 cc. de la solución de Borax (conteniendo de 200 á 300 mgs. de Borax) y 0,1 á 0,2 de solución alcohólica al 1 por mil de dicho indicador se obtiene en ausencia del catión Co. coloración violeta y en presencia del mismo catión azul ó azul violeta; la presencia de Magnesio disminuye la sensibilidad: en ensayos de 5 mg de Co. por mil no se revela este metal; en presencia de 2 a 5 mgs. de Magnesio por mil. En ausencia de Magnesio se deposita hermosos copos azules constituidos por cobalto y colorante.

- AMARILLO DE TITAN "G" - (II) -

El reactivo propuesto por Kolthoff ó sea el amarillo de Titán "G" (Sal sódica del diazo-amino derivado del ácido dehidrotioparatoluidinsulfónico:



ó sea el producto que se obtiene por diazotación en un medio poco ácido de la dehidro-tioparatoluidina monosulfonada diazoico que da lugar a la diazo-amina y que constituye en realidad el colorante amarillo reactivo, el que fué aplicado por Kolthoff en 1927 (13) para revelar el Magnesio. Opera de la siguiente manera: á 10 cc. de la solución ensayada se agrega 0,1 á 0,2 cc. de reactivo al 1 por mil y disuelto en agua, luego se agrega 0,25 á 1 cc. de OHNa 4/Normal. La ausencia de Magnesio la mezcla toma coloración amarilla parda. Basta 5 mgs. de Magnesio por litro dá coloración anaranjada (L.S.). Por ensayos en blanco comparando es posible revelar por esta reacción cromática 0,2 mgs. de Magnesio por litro, pero halla también este autor que pequeñas cantidades de sales de calcio intensifican el color del producto de reacción y esto debe tomarse en cuenta en la aplicación colorimétrica cuando se quiere valorar Magnesio en presencia del elemento calcio. En la misma memoria refiere que la reacción es perfectamente viable en la investigación de trazas de Magnesio en presencia de sales alcalinas (nota 14).

No obstante, hay que recordar que el zinc también molesta y debe eliminarse por agregado de SNa^2 ó CNK y el Níquel, Co. Mn, dan la misma reacción y puede inactivarse por el agregado de

NOTA 14: De esta manera se consigue revelar hasta un centésimo por ciento de Mg. en el mismo CO_3Ca considerado químicamente puro. Para esto trata con ligero exceso de HCl cosa de disolver la sal de Mg. presente, adiciona el indicador amarillo de Titán "G" y alcaliniza con 1 á 2 cc. de OHNa 4/Normal. Por ejemplo: 50 mgs. de CO_3Ca se trata con 4 gts. de HCl 4/Normal, 10 cc. de H_2O y 0,2 cc. de indicador al 1 por mil, luego se agrega 2 cc. de OHNa 4/Normal

exceso de ~~CNK~~ en la forma antes descripta sin necesidad de filtrar (Nota 15).

Con el Mn. se obtiene una sensible cromo reacción (L.S. 0,001 por mil) pero debe eliminarse como sulfuro pues al tratar con CNK parte del manganeso se convierte por el aire en óxidos pardos superiores y éstos absorben relativas cantidades de Magnesio.

Por esta misma causa no conviene tampoco su eliminación por oxidación con agua oxigenada en medio amoniacal debido a que el MnO₂ se comporta del mismo modo. Para esto se procede en la siguiente forma: 0,001 grs. de Cl₂Mn disueltos en 10 cc. de agua se echan en un exceso de sulfuro de amonio, se filtra, por filtro denso, y al filtrado se agrega 0,1 á 0,2 de indicador y se agrega OHNa hasta que todo el amoníaco se elimine y quede un exceso de álcali libre. Una coloración indicará la presencia de Magnesio.

0,005 grs. de Mg. por mil podría fácilmente ser investigado en el cloruro de manganeso en la forma descripta.

Este mismo procedimiento podría ser aplicado en presencia de sales de Ni. y Co. El Be. no interfiere si se agrega bastante OHNa para disolver el hidróxido de Berilio; por consiguiente el Mg. en presencia de sales de Be. puede ser fácilmente revelado por el Amarillo de Titan y solo debe recordarse que el berilio solo disminuye la sensibilidad de la reacción en más ó menos 0,4 Mg%. Las sales de Be. pueden encontrarse sin ninguna especial separación con lal-2-5-8 tetrahidroxiantraquinona. El La. no reacciona con el Amarillo de Titány si con el segundo reactivo.

La reacción descripta puede aplicarse también como "Spot-Test" para el "OH" ión. Para esto se toma un papel de filtro (SS N^o 580) lavado con HF1, el cual se humedece con una mezcla conteniendo 0,01% de Amarillo de Titán y 0,05 de Mg (Cl₂Mg) y seca al aire. 0,1 de HONa normal produce mancha roja (Cl₂Mg), 0,01 normal HONa un anillo rojo diferenciado que desaparece por estacionamiento y 0,005 normal de HONa un débil anillo rojizo.

Aplica el autor el reactivo del siguiente modo: una gota de la solución de colorante se coloca sobre el papel de filtro y una gota de HONa 0,5 normal (Nota 16).

Un ensayo delicado para el Mg lo consigue mejor sobre una piedra de toque, procediendo del siguiente modo:

NOTA 14 continuación: En presencia de 0,1% de Mg en el CO₃Ca en exámen se obtiene coloración rojo brillante y aún con 0,01% la coloración es sensible.

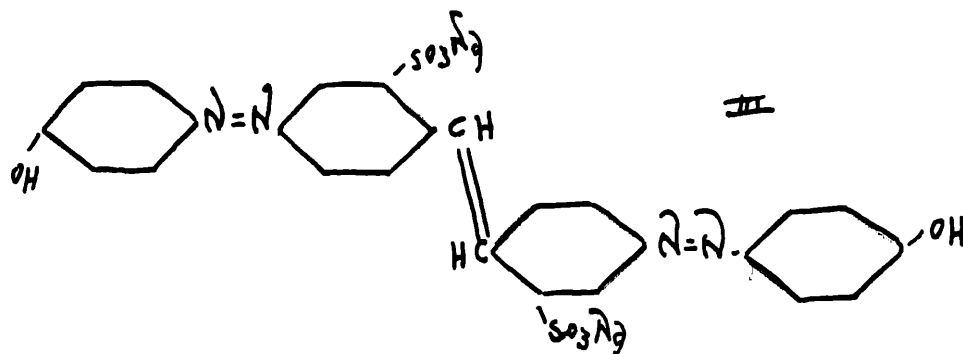
NOTA 15: En el caso del Co. una coloración verde amarillenta se desarrolla y la reacción cromática del Mg. es entonces tan delicada que conviene eliminar el Co., como sulfuro y operar sobre el filtrado.

una gota de la solución en exámen se mezcla con una pequeña cantidad de indicador amarillo al 0,1% y se agrega luego HONa 0,1 normal dando los siguientes resultados:

Mg por mil	Cantidad de Mg. absoluta pres.	Coloración
200 mg.	10 µg.	Roja
100 mg.	5 µg.	Roja
40 mg.	2 µg.	Naranja Salmón (Se diferencia difícil. con ensay. en blanco).
30 mg.	1,5 µg.	Idem.
0 mg.	0 µg.	Coloración naranja.

- AMARILLO BRILLANTE - III -

Obtenido del ácido diaminoestilbenedifenilsulfónico por diazotación y copulación del fenol:

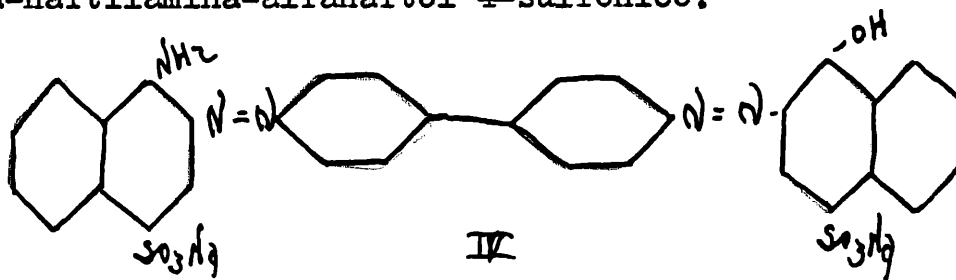


Según Kolthoff se comporta de la misma manera que el Amarillo de Titán aunque es menos sensible.

Con exceso de HONa toma coloración anaranjada más intensa que el amarillo de Titán. El Manganeso no reacciona bien pero perturba la reacción de los otros cationes a causa de la oxidación que sufre en medio del aire.

- CONGO CORINTO - IV -

Sal sódica del ácido difenil-bis-azo-4-sulfon alfa-naftilamina-alfanaftol 4-sulfónico:



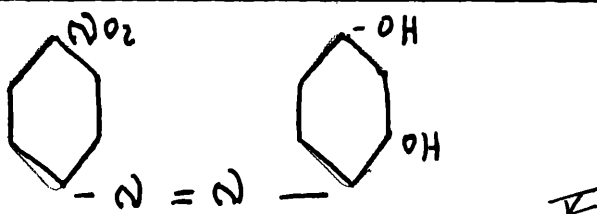
NOTAL 16: Halla el autor que 10 clases de papel de filtro examinadas dan color rojo despues de la aplicación del HONa aún no conteniendo la solución de Mg. El papel de filtro (SS 589) se comporta de igual manera.

Por se soluble en agua se emplea directamente al 1 por mil. En medio alcalino toma coloración roja y en presencia de Mg, Ni, y Co. origina una brillante coloración violeta.

Magnesio: á 10 cc. de la solución se le agrega 0,1 á 0,2 de la solución de colorante y alcaliniza con HONa de una concentración 4/Normal acusando una sensibilidad de 0,004 grs. por mil. El Mn. no dá coloración neta sino que interfiere provocando coloración parda a causa de la oxidación que sufre el hidróxido de Mn. en medio alcalino.

El Be. zinc, La. Cd. no reaccionan, pero si interfieren más ó menos en la reacción de investigación de Mg. (Nota 17).

- V - ORTO-PARA-DIHIDROXI-AZO-BENCENE-PARANITROBENCENE -



Este colorante azoico ha sido recomendado por Suitsu y Okuma (2) como reactivo para ión Mg. Los autores japoneses aconsejan trabajar con una solución de colorante al 0,5% y en medio alcalino al 1% de HONa; agregan 1 gota de éste reactivo á 10 cc. de la solución en exámen y alcalinizan luego con exceso de HONa.

Hemos preparado dicho reactivo para divulgar su empleo y coincidimos con Kolthoff que la sensibilidad es mayor si la solución del colorante utilizado en esta reacción es bastante diluida. Comprueba también el ilustre analista que dicho reactivo es un excelente indicador para los iones oxhidrilo. En efecto, en 0,005 de HONa normal el color es pardo y en 0,1 de HONa normal toma un color violeta. El viraje se hace a un Ph entre 10,8 y 13.

En la investigación de Mg. según Suisut y Okuma se procede de la siguiente forma: a 10 cc. de la solución en exámen se agrega una gota de reactivo y un cc. de HONa 4/normal.

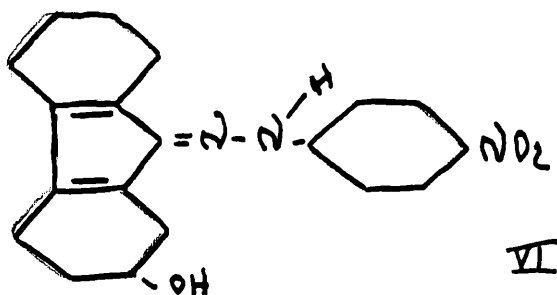
Con 100 mg. de Mg. por mil se produce una hermosa coloración azul cielo que por aposo deposita la laca azul (copos).

Con 20 mg. por mil desarrolla una coloración azul violeta llegando casi al límite de sensibilidad. Usando una solución

Nota 17: Menciona Kolthoff en su trabajo otra materia colorante "La motte Purple" suministrada por "La Motte Chemical Co." de Baltimore, Meryland, que se comporta como un indicador de ácido base. Como su comp. es secreto no es posible comparar los resultados. Por otra parte a igual que la benzopurpurina, curcumina y otras materias denominadas por la casa Kahlbamm "amarillo de anilina S" de composición también secreta, reaccionan con el Mg. y muchos otros cationes con menos especificidad y sensibilidad de los antes mencionados.

alcohólica de paranitrobencene-azo-resorcinol al 2 por mil, 100 cc. y 0,1 de reactivo y 1 cc. de HONa 4 normal acusa una sensibilidad de 2 mgs. de Magnesio por mil. Si se emplea solamente 0,02 cc. de reactivo la sensibilidad alcanza a un mgs. de magnesio por mil, comparando con un ensayo en blanco; y con 0,5% de indicador se obtiene coloración rojo violeta. Con Co. la sensibilidad es muy pequeña el color no puede ser diferenciado entre el violeta y el azul, con 0,02 cc. de colorante al 1% y 10 cc. de solución de cobalto al 0,1% puede ser investigada. El níquel se comporta de igual manera que el cobalto. El manganeso no desarrolla ningún color definido a causa de la oxidación que sufre en el medio alcalino de la reacción. El Be. lantano, aluminio, zinc, y cadmio no reaccionan con este colorante (ortoparadihidroxi-azo-paranitrobencene) en medio alcalino pero si interfiere más ó menos en la búsqueda del magnesio.

-VI - PARANITRO-HIDRAZONA de la 2-HIDROXIFLUORENONA -



Fúndandonos en la influencia del nitro-grupo en conjugación con el azo-grupo y a su vez de la capacidad del oxhidrilo férrico de engendrar las formas hidrazónicas supusimos a priori que algunas nitro-hidrazonas derivadas de la fluorenona podrian acusar del mismo modo reacciones cromáticas "quelatos" con ciertos cationes y en ese sentido conseguimos preparar la paranitro-fenilhidrazonas de la 2-hidroxi-fluorenona, 2aminofluorenona y fluorenona, que ocasionalmente estábamos estudiando, y constatamos que en igualdad de condiciones se obtenia con el magnesio, níquel y cobalto hermosos precipitados coloreados. En efecto operando en las mismas condiciones que para el caso del para-nitro-bencene-azo-resorcinol se obtiene con la paranitrohidrazona de la 2-hidroxifluorenona en solución alcohólica al 1 por mil un precipitado coposo de hermoso color azul intenso aún con pequeñas cantidades de magnesio encontrando que es posible revelar por esta reacción cantidades de este cation de un modo neto en diluciones de la magnitud de 10^{-6} .

En las mismas condiciones el níquel, y cobalto dan coloraciones características con dicho reactivo. Los ensayos efectuados con los cationes por ejm. los de la columna de los alcalinos térreos calcio, bario y estroncio dieron resultados completamente negativos, aún mismo con el berilio. Otro tanto sucede con los alcalinos (sodio potasio, rubidio y cesio) con lo cual se deduce que el reactivo hallado es específico para el magnesio con respecto a los alcalinos y alcalinos térreos.

La reacción es positiva con el níquel, cobalto, en cambio con el paladio no se obtiene reacción sensible, ni aún con el manganeso.

Este último tiene el inconveniente de hidratarse en medio alcalino, oxidándose y dando lugar a óxidos hidratados de color pardo, que al precipitar, perturban la nitidez de la reacción.



- CONSIDERACIONES DE ORDEN TEORICO Y EXPERIMENTAL ACERCA DEL -
- MECANISMO DE ESTA REACCION -

Dividiremos este t6pico para simplificar y facilitar su comprensi6n en la siguiente forma:

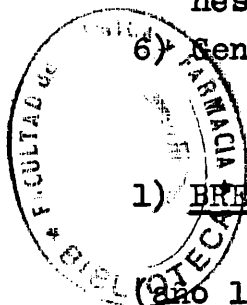
- 1) Breves consideraciones.
- 2) Influencia del "OH" fen6lico en la mol6cula del reactivo, de su posici6n y n6mero.
- 3) Influencia del nitro-grupo y de su posici6n.
- 4) Interpretaci6n del cambio de coloraci6n del reactivo en distintos medios. Hidrazonas.
- 5) Interpretaci6n de la "estructura quel6tica" con los metales magnesio, n6quel y cobalto.
- 6) Generalizaci6n de estas estructuras en dichos reactivos.

1) BREVES CONSIDERACIONES:

Despu6s de la presentaci6n de esta T6sis (a6o 1935) hemos continuado trabajando, alternativamente, a fin de conocer la causa de la especificidad de 6ste reactivo y otros similares con el magnesio, n6quel y cobalto; como asimismo poder esquematizar una configuraci6n estructural que permitiera en lo sucesivo generalizar, que compuestos que ya la tubieran 6 en los cuales podr6an preverse fueran los 6nicos capacitados para formar con los cationes antes mencionados precipitados insolubles y coloreados (azul-6ndigo-violeta). Basados en hechos experimentales, hemos logrado casi totalmente llevar a cabo esta ardua tarea y es as6 que se han realizado un gran n6mero de preparaciones cuyas t6cnicas se describen (en parte) en el ap6ndice.

Hoy ya no se discute, despues de los trabajos de Pfeiffer Werner, etc. que la mayoria de los reactivos org6nicos forman con ciertos metales combinaciones designadas por Morgan y Drew (18) "Chelated Compounds" t6rmino propuesto para designar "c6clicas estructuras las cuales resultan de la uni6n de 6tomos met6licos con org6nicas mol6culas...." En un interesante trabajo "The chelate rings" Diehl (19) efectua una prolija y completa clasificaci6n de este tipo de combinaciones haciendo resaltar "the little attention which this field has attracted"; efectivamente los estudios posteriores al mismo y de acuerdo a la bibliografia consultada, no adelantan en mucho lo ya realizado.

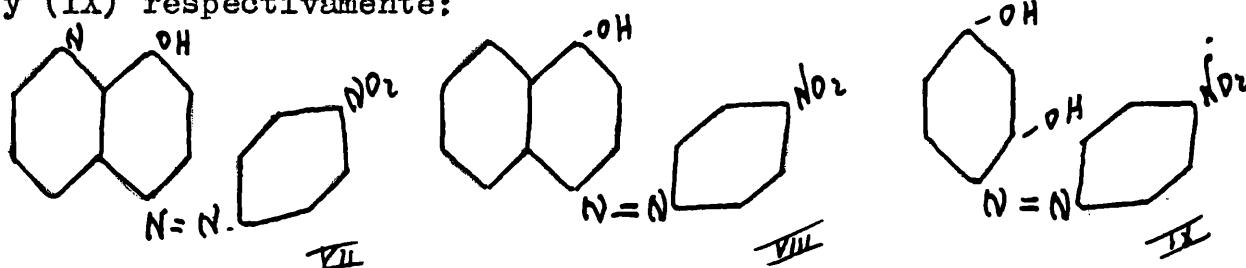
Nosotros en un trabajo anterior (loc. cit) tambi6n hemos demostrado las razones que nos permitieron llegar a la conclusi6n que combinaciones como las estudiadas al igual que estas u otras



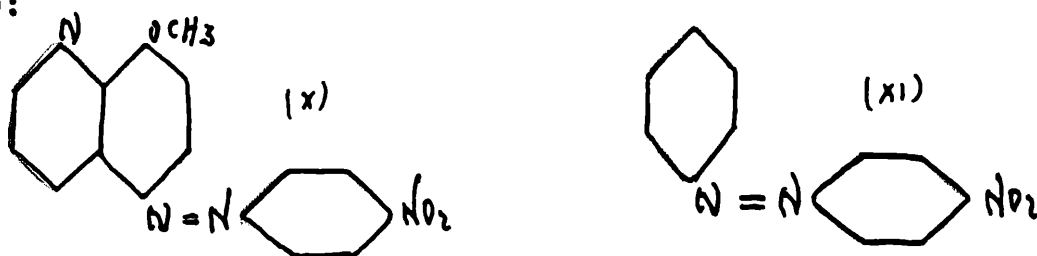
semejantes entran a formar parte de las denominadas " Chelated Structure ".

2-) INFLUENCIA DEL "OH" DE SU POSICION Y NUMERO EN LA MOLECULA DEL REACTIVO.

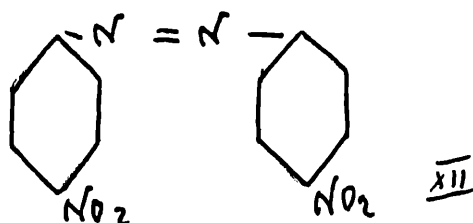
Si tomamos el caso del reactivo en estudio, para-nitro-bencene-azo-oxina y para generalizar el paranitrobenzene-azo-alfanaftol y el paranitrobenzene-azo-resorcinol de Suitsu y okuma cuyas fórmulas estan representadas por los esquemas (VII-) (VIII) y (IX) respectivamente:



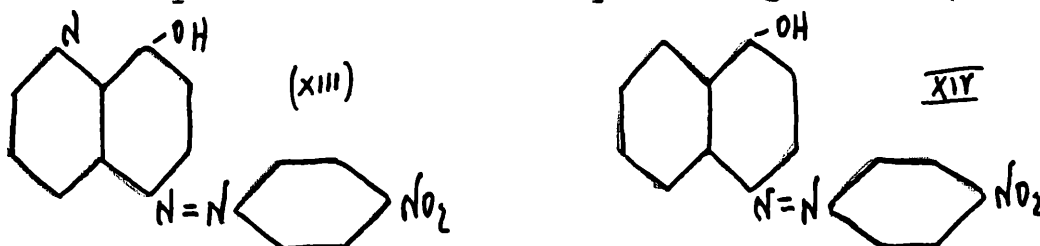
podemos demostrar experimentalmente que es indispensable como mínimo la presencia de un oxhidrilo fenólico en la molécula, para dar lugar a la formación de estas laca; en efecto, los azo-colorantes preparados a partir del paranitrobenzene-5azo 8-metoxioxina y el paranitrobenzene-azo-bencene (X-) y (XI) que no poseen ningún oxhidrilo:



ó cuyo oxhidrilo ha sido reemplazado por un nitro-grupo (XII):

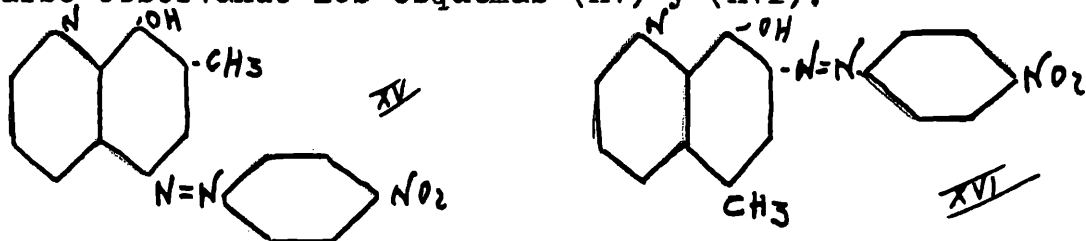


no dan la laca de color azul; mientras que reaccionan cuando lo poseen como puede verse en los esquemas siguientes (XIII) y (XIV):



Ahora, bien, podemos demostrar que no tienen influencia la posición del mismo, sea orto ó para con respecto al azo-grupo, en efecto, para tener la seguridad de que la posición de copulación tendria lugar, alternativamente, en las posiciones 5 y 7 de la oxina (prefijadas de antemano) hemos bloqueado dichas posiciones, prepa-

rado por síntesis (ver Apéndice) la 5 y 7 metil-oxina a partir de los cresoles correspondientes, la que copulada luego con la sal de diazonio correspondiente a la para-nitroanilina, como puede verificarse observando los esquemas (XV) y (XVI):



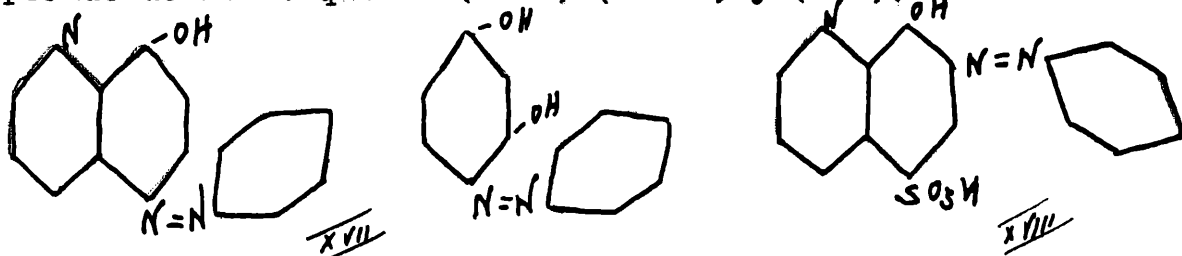
nos dió compuestos de coordinación azul con los cationes antes mencionados.

De todo esto se puede inferir:

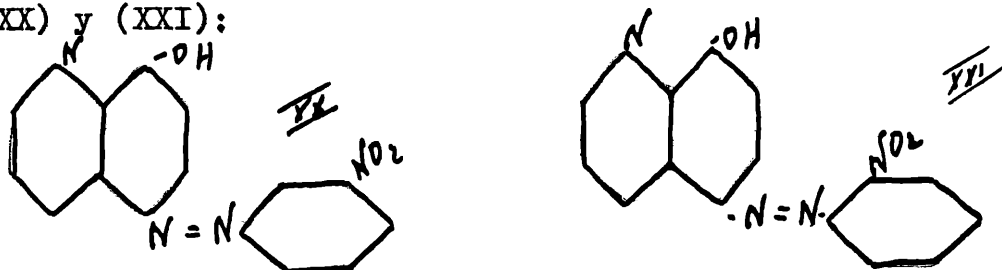
- Que es necesaria la presencia de un oxhidrilo como mínimo.
- QUE NO TIENE importancia su posición, orto ó para con respecto al azo-grupo.
- Que dos oxhidrilos situados en orto y para con respecto al grupo antes mencionado, no produce ningún cambio de coloración ó en la precipitación de estos reactivos.

3) INFLUENCIA DEL NITRO-GRUPO Y DE SU POSICION:

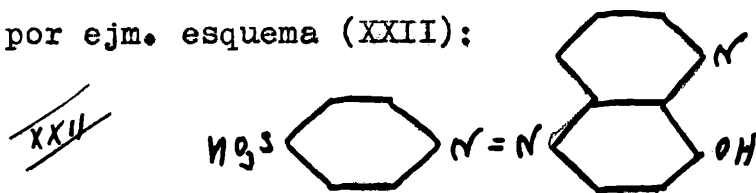
Demostraremos ahora de que además del oxhidrilo, como hemos visto, es indispensable, en el otro núcleo la presencia de un nitro-grupo y en posición "para"; si se quiere obtener el quelato de coloración azul; en efecto, compuestos obtenidos haciendo reaccionar la sal de diazonio de la anilina con oxina, con resorcinol y con el ácido 7-sulfónico-oxina respectivamente y a pesar de que en éste último compuesto la copulación debe efectuarse en posición orto con respecto al oxhidrilo, posición designada por algunos autores como favorable para la formación de "quelatos" según se desprende de los esquemas (XVII) (XVIII) y (XIX):



ó en los cuales el nitro-grupo no ocupa la posición "para", esquemas (XX) y (XXI):



ó la "para" posición se halla ocupada con otros sustituyentes, tales como "SO₃H" por ejm. esquema (XXII):

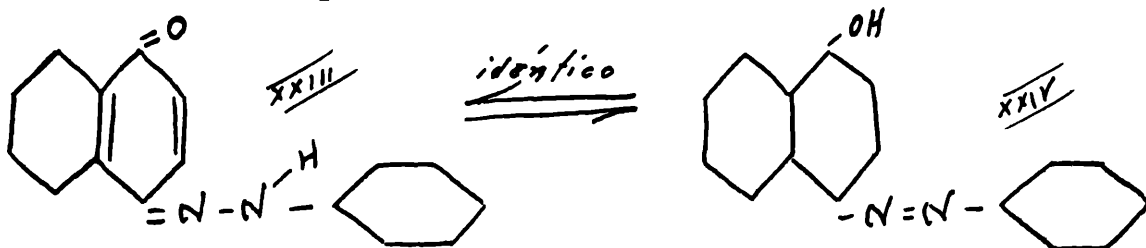


no dan coloración, ni precipitado azul con los cationes magnesio, níquel y cobalto en medio alcalino.

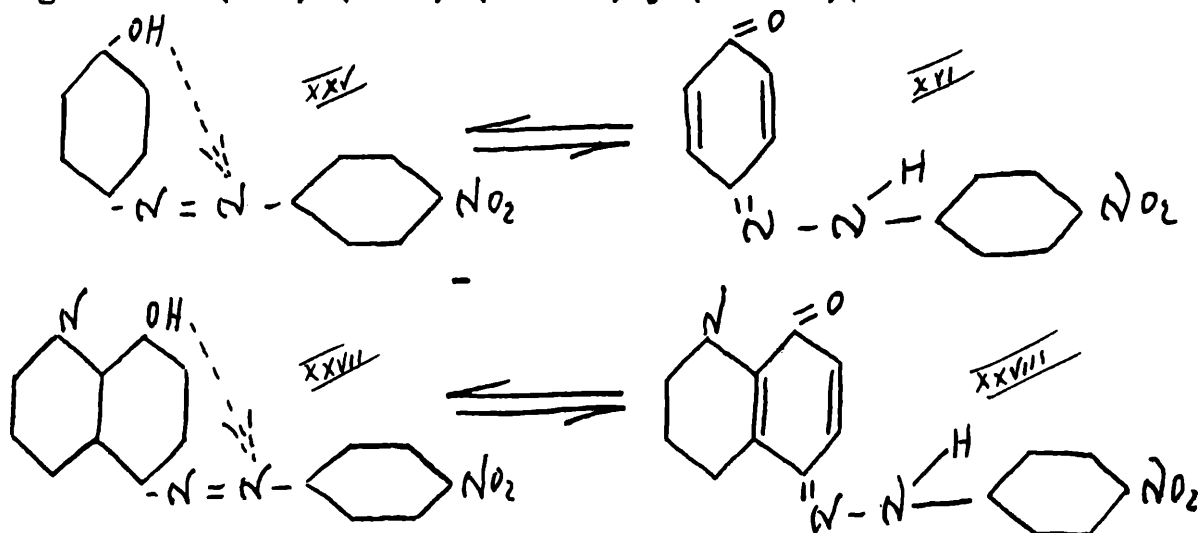
Resumiendo lo que antecede, se desprende de que es necesaria la presencia del "nitro-grupo" en "para posición" con respecto al azo-grupo (se entiende en el núcleo que no posee el oxhidrilo) para dar las locas. de la coloración antes mencionada.

4) INTERPRETACION DEL CAMBIO DE COLORACION DE ESTOS COLORANTES EN DISTINTOS MEDIOS. HIDRAZONAS.

Así considerado el asunto y fundándonos ahora en la influencia del nitro-grupo en conjugación con el azo-grupo, como así también de la capacidad del oxhidrilo fenólico para engendrar las formas hidrazónicas ó sean compuestos análogos a las quinonas; pues se sabe que es posible obtener compuestos idénticos a los derivados oxi-azoicos (que resultan de la acción de los fenoles sobre los diazoicos) cuando se hace actuar una hidrazina armática sobre las quinonas lo que ha sido demostrado por Zincke y Bindewald (20) y otros, quienes obtuvieron por acción de la fenilhidrazina sobre la alfa-nafto-quinona el mismo compuesto que se origina por acción del diazo-bencene sobre el alfa-naftol, como puede verse en los esquemas (XXIII) y (XXIV):

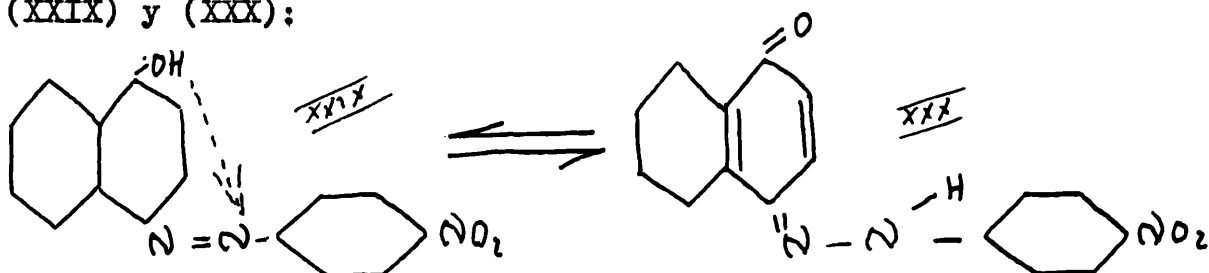


Basándonos en este hechos experimental y generalizándolo para el caso del paranitro-bencene-azo-fenol y paranitrobencene-azo-oxina J observaremos que la migración del hidrógeno del oxhidrilo al azo-grupo podría interpretarse igualmente de acuerdo a las reacciones siguientes (XXV) (XXVI) (XXVII) y (XXVIII):

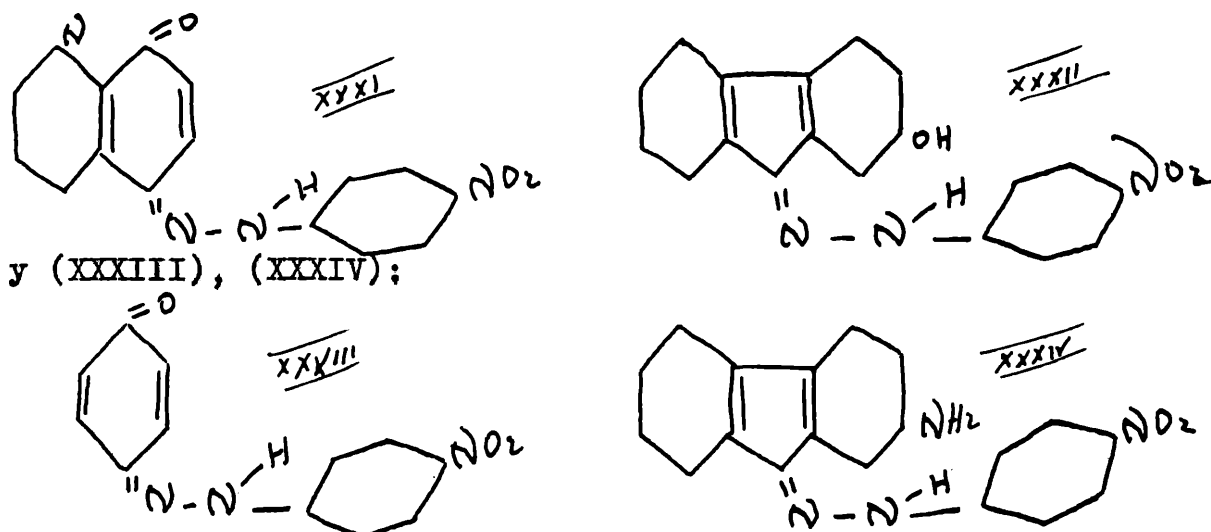


En efecto, se ha comprobado que el compuesto (XXV) que es de color amarillo, soluble en éter, se transforma facilmente en rojo cuando se deja estar; el azo-grupo actúa como "cromóforo"; mientras

el compuesto rojo (XVI) es menos soluble en éter y es más estable (Suitsu y Okuma) (loc. cit.) Ahora bién, generalizando, tendríamos analogamente para el caso del paranitrobenzene -azo-alfanaftol (XXIX) y (XXX):

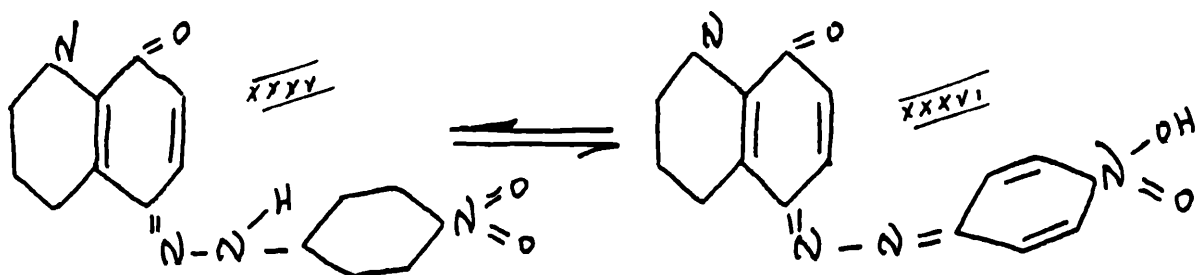


Esta hipótesis recibe una valiosa confirmación al haber obtenido, por primera vez y en un trabajo anterior (loc. cit.) el mismo tipo de reactivos que los anteriormente mencionados, haciendo reaccionar la paranitrofenilhidrazina con la 2-hidroxi y 2-amino-fluorenona; y comprobado la íntima relación que existe entre los oxi-azoicos en estudio y las hidrazonas del fluoreno, en efecto basta observar las fórmulas siguientes para darnos una idea de lo que acabamos de expresar: (XXXI) y (XXXII):

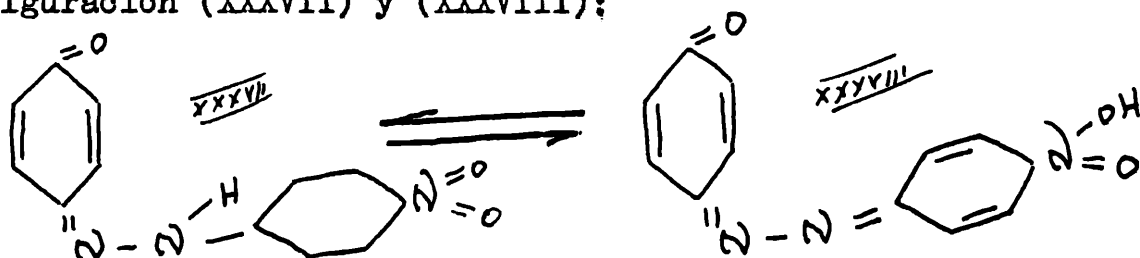


5) INTERPRETACION DE LA "ESTRUCTURA QUELATICA" DE ESTE REACTIVO CON LOS CATIONES: NIQUEL, MAGNESIO y COBALTO.

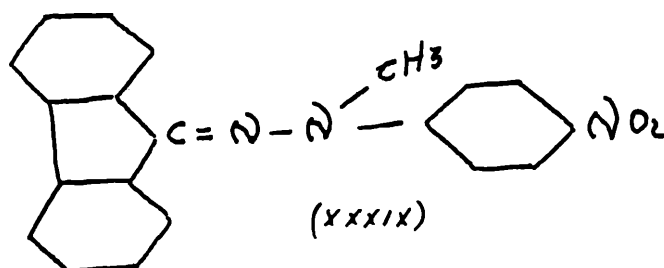
Como hoy ya no se discute que todo cambio de coloración importa una modificación profunda de la distribución interna de las valencias en la molécula, es fácil por consiguiente, demostrar que los cationes que fueron capaces de provocar dichos cambios, traerian como consecuencia aparejada la formación de precipitados de la misma coloración. Es posible entonces que dichos colorantes, en condiciones apropiadas puedan asumir una configuración dos veces quínica y una de ella la de un aci-nitro-compuesto, hecho que explicaria por de pronto una conversión del hidrógeno activo ligado al nitrógeno hidrazínico, que migraria al grupo nitro, que por tal causa asumiria así un carácter netamente ácido. Fórmulas (XXXV) y (XXXVI):



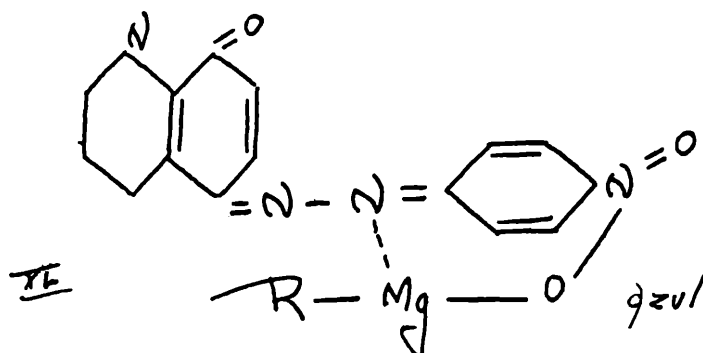
Hecho perfectamente demostrado por Suitsu y Okuma (loc. cit.) al estudiar ciertos pigmentos del para-rojo a los cuales atribuye la configuración (XXXVII) y (XXXVIII);



De que el átomo de hidrógeno, unido al nitrógeno es el que migra dando las propiedades características de engendrar tales complejos lo hemos demostrado, en forma indubitable, tomando el caso de las hidrazonas antes mencionadas, al comprobar que la obtenida, haciendo reaccionar la fluorenona con la paranitrofenil-alfa-metil-hidrazina nos dió resultado negativo (XXXIX);



Ahora bién, como consecuencia de todo lo visto, creemos estar en condiciones de poder interpretar que la formación de laca ó quelato de color azul, que dá este reactivo con los cationes: magnesio, níquel ó cobalto, ha de asumir la siguiente configuración estructural (XL);

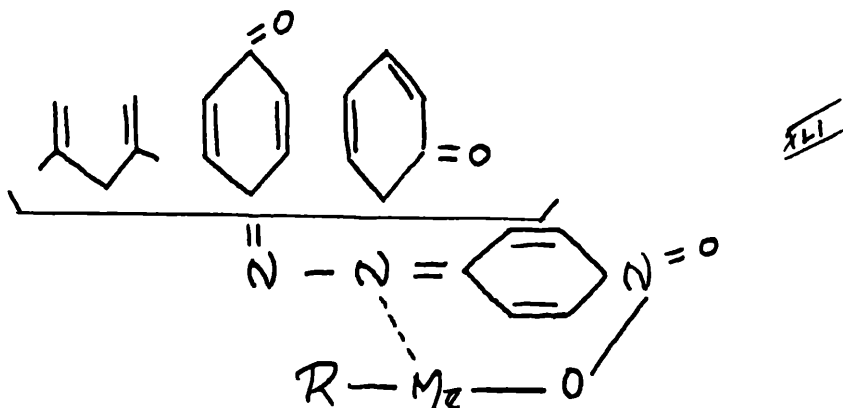


6) GENERALIZACION DE ESTAS ESTRUCTURAS EN DICHS REACTIVOS:

Todo lo estudiado y experimentado, hasta ahora, lo hemos hecho con el único fin de ver, si era posible obtener, como ya lo hemos dicho, una agrupación-funcional que pudiera asignarse como "característica" para todos estos reactivos, vale decir, de todos aquellos que dieran lacas de color azul-índigo-violeta con

los cationes ya mencionados: magnesio, níquel y cobalto cuando se los hace reaccionar en las condiciones ya indicadas.

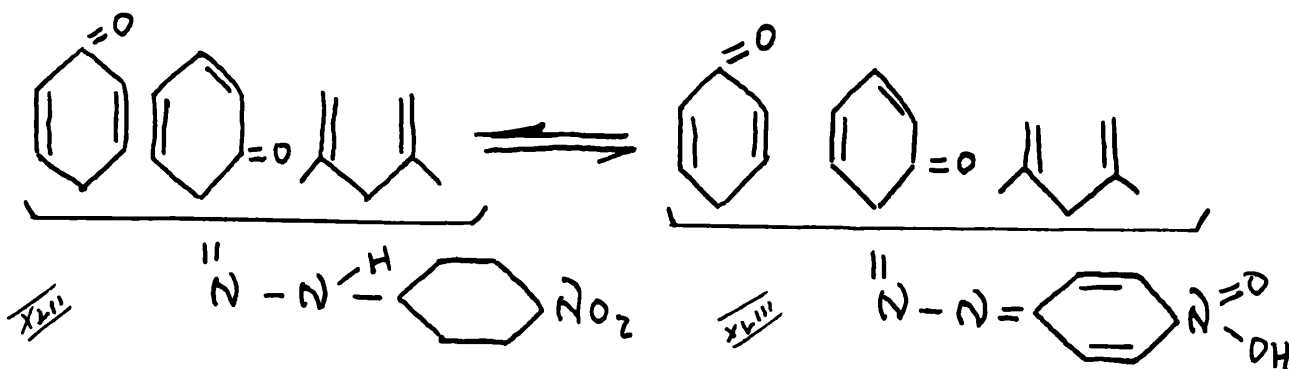
A nuestro entender, creemos haberlo logrado (con el temor propio de nuestra capacidad) para designar en consecuencia, como "característica" la agrupación siguiente (XLI):



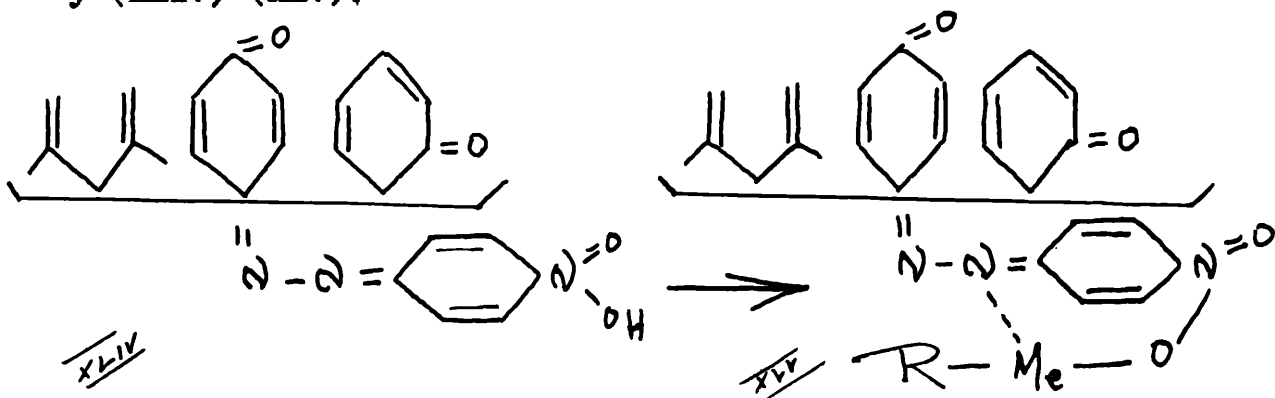
donde:

"Me" representa: Magnesio, Níquel ó Cobalto.

Las diferentes faces de la reacción, resumiendo, quedarían interpretadas en los siguientes esquemas: (XLII) (XLIII):



y (XLIV) (XLV):



Solo añadiremos para concluir que la paranitrobencene 5-azo 7-metil-oxina preparadas en el curso de este trabajo como también la paranitrobencene 7-azo 5-metil-oxina, pueden también ser utilizadas como sensibles reactivos de: Magnesio, Níquel y Cobalto; en un todo de acuerdo con lo demostrado.

- C A P I T U L O - I I -

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

- C A P I T U L O - I I -

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

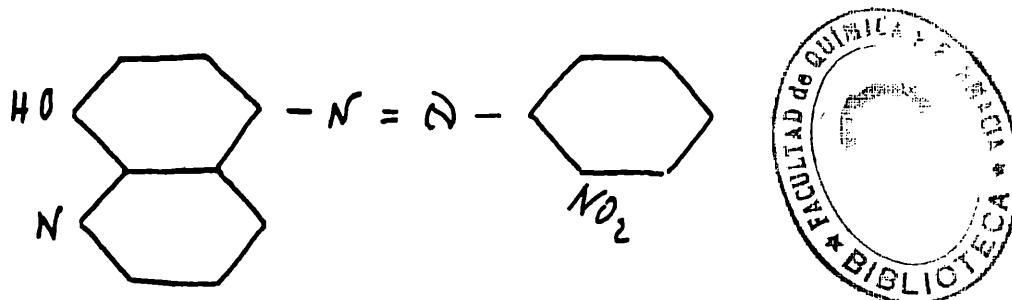
Se han obtenido en el Laboratorio una serie de derivados azoicos para estudiar a fondo la causa de los cambios de coloración con ciertos cationes y a su vez la influencia de algunos grupos atómicos en la misma, y sobre todo la posición de éstos en el núcleo con respecto al azo-grupo y en particular la del oxhidrilo que como es sabido puede provocar estructuras quinónicas capaces de transformar estos azoicos en sustancias idénticas a las hidrazonas.

Estas materias colorantes que hemos obtenido, recurriendo para su preparación al primitivo método de Mathews (21) quién obtiene algunos azoicos de esta serie siguiendo la clásica técnica de Griess:

Copula en medio alcalino la 8-hidroxiquinolina con ciertos cloruros de diazonios.

Hemos podido también antes de empezar este trabajo consultar la memoria de Matsumura quién dá una ligera variante para obtener mono-azo-derivados puros solamente copulado en posición para.

- PREPARACION DEL AZO DERIVADO DE LA ORTO NITRO ANILINA -
- CON LA ORTO HIDROXI QUINOLINA -



(3% mol.) ó sea 4,20 grs. de ortonitroanilina se disuelve en la menor cantidad posible de HCl al 50%, en caliente. Se enfria a 0°C y agitando se agrega (3% mol.) más un ligero exceso 2,3 grs. de NO_3Na puro disuelto en la menor cantidad posible de agua. Se deja en contacto un cierto tiempo (de $\frac{1}{2}$ a 1 hora) y se destruye el exceso de ácido nitroso por agregado de urea.

(3% mol.) de ortohidroxiquinolina (oxina) ó 4,35 grs. disueltos previamente en HONa doble normal se adiciona lentamente y con vigorosa agitación sobre la diazo solución.

La copulación se produce en forma bastante rápida y el colorante va precipitando a medida que se forma, se deja aposar algún tiempo, filtra lava con agua helada y seca al aire. Después de recristalizarlo en alcohol con algo de HONa se obtienen agujas pardas anaranjadas fusibles a 225°C. Dos recristalizaciones.

De primera intención se separa un producto bastante puro y con un rendimiento superior al 80% del peso teórico. La solución alcohólica cuyo disolvente es poco soluble, toma en presencia de una sal férrica una coloración parduzca habiendo desaparecido así la característica coloración verde que da el grupo ortohidroxiquinolina debido quizás a un cambio tautómerico que llevaría a la función hidrazónica a la oxidación parcial de la materia colorante. Con ácido sulfúrico puro el azoico da coloración rubí intensa.

Análisis de Nitrógeno (Kjeldahl- Pregl).

Calculado para $\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_3 \text{N}_4$

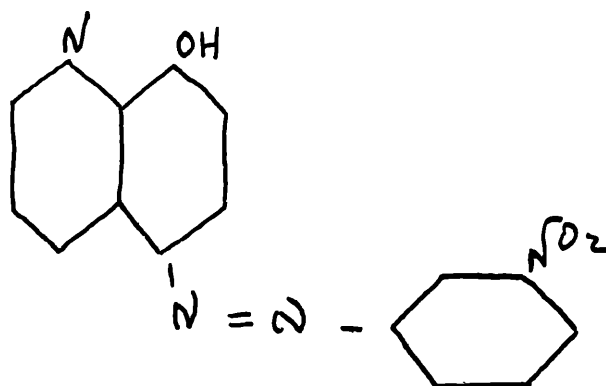
Calculado: 19,04

Nitrógeno por ciento 19,11

Encontrado : 19,15

- B - PREPARACION DEL AZO DERIVADO DE LA META NITRO ANILINA }-

- CON LA ORTOHIDROXI QUINOLINA }-



(2% mol.) ó sean 2,76 grs. de metanitroanilina se disuelven en la menor cantidad posible de HCl al 50% en caliente. Se enfría a 0°C. y agitando se agrega (2% mol.) más un ligero exceso 1,5 grs. de NO_2Na puro disuelto en la menor cantidad posible de agua. Se deja en contacto durante cierto tiempo (de $\frac{1}{2}$ a 1 hora) y se destruye el exceso de ácido nitroso por agregado de úrea.

Aparte se disuelve (2% mol) 2,90 grs. de oxina en 150 cc. de HONa doble normal, una vez enfriado se va haciendo el agregado poco a poco (sobre ésta) de la diazo solución con vigorosa agitación. Se deja aposar 24 horas y se filtra, secando el precipitado al aire. Peso 7,20 grs.

Purificación: Se disuelve un gramo en una mezcla de 100 cc. de alcohol con 2 cc. de HONa doble normal, se filtra en caliente y se precipita el colorante con HCl; se calienta de nuevo la solución dejando enfriar lentamente. Se obtiene así pequeñas agujas que funden a 250°C. Se recristaliza de nuevo en alcohol adicionando pequeña cantidad de HONa obteniendose un producto cristalino que funde a 252°C.

Con ácido sulfúrico dá coloración pardo anaranjada.

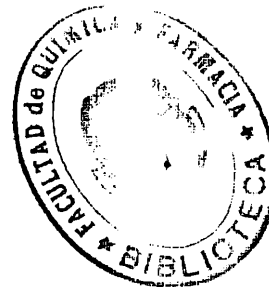
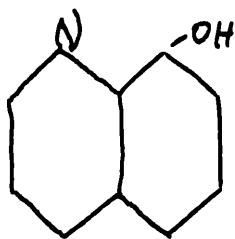
Análisis (Kjeldahl-Pregl)

para;

$\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_3 \text{N}_4$	calculado :	19,04
Nitrógeno por %	encontrado	19,08
		19,10

- C - PREPARACION DEL AZO DERIVADO DE LA PARA NITRO ANILINA

- CON LA ORTO HIDROXI QUINOLINA -



1,4 grs. de paranitroanilina (1% mol.) se disuelven en la menor cantidad posible de ácido clorhídrico al 50%, en caliente, se enfría a 0°C. y se diazota con una solución fría de NO_2Na (0,7 grs. 1% mol.) y en ligero exceso, vertiéndolo sobre la solución de la nitro-amina. Después de una hora de reposo se destruye el exceso de ácido nitroso por el agregado de úrea.

Aparte se prepara una solución de 1,45 grs. de oxina disuelta en 100 cc. de OHNa doble normal que se adiciona lentamente y en continua agitación sobre la solución de diazonio. Se deja 24 horas en reposo, se filtra y seca, pesando el producto 2,2 ges. Poco soluble en alcohol, pero soluble en alcohol con agregado de álcali, del cual precipita por acidificación ó por agregado de exceso de agua.

Purificación: Se purifica bien en alcohol con agregado de álcali así un gramo de colorante se disuelve en 600 cc. de alcohol más 1,1 cc. de hidróxido de sodio doble normal. Se precipita por agregado de ácido clorhídrico disolviéndose el precipitado por calentamiento; enfriando gradualmente se obtiene pequeñas agujas rojo pardas que a 350°C no funden.

La solución alcohólica alcalina es de color violeta intenso. Con ácido sulfúrico y acético las soluciones son de color rojo intenso.

Análisis de Nitrógeno (Kjeldahl-Pregl)

Calculado para: $\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_3 \text{N}_4$	Calculado: 19,04
Nitrógeno por %	19,03
	Encontrado: 18,90

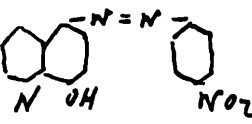
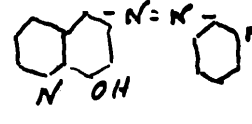
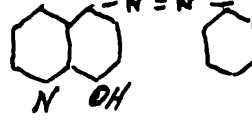
- 1) PREPARACION DEL REACTIVO y ENSAYOS CUALITATIVOS CON LOS
CON LOS CATIONES: MAGNESIO, NIQUEL y COBALTO.

1) PREPARACION DEL REACTIVO EN SOLUCION; La preparación del reactivo la hacemos en la forma siguiente:

Se disuelve 0,1 gramo de para-nitrobencene-azo-oxina en 100 cc. de alcohol en caliente al que previamente se adicionó 0,6 cc. de hidróxido de sodio doble normal, se deja enfriar y se filtra obteniéndose así una solución límpida de color violeta intenso que se conserva mucho tiempo sin descomponerse ni precipitar.

Los resultados obtenidos con los cationes antes mencionados los resumiremos en el siguiente cuadro:

= CUADRO - COMPARATIVO =

Reactivo	Cl ₂ Mg.	Cl ₂ Co	Cl ₂ Ni	Observaciones.
	precipitado azul cielo coposo.	---	precipitado violeta por oxidación	El reactivo con exceso de HONa dá coloración violeta.
	precipitado rojo rubí coposo	---	----	El reactivo con exceso de HONa dá coloración anaranjada.
	precipitado violeta	---	----	El reactivo con exceso de HONa dá coloración roja.

Nota; La preparación del derivado orto y meta como reactivos se hace en la misma forma que para el caso del derivado para.

-)E) ENSAYOS CUALITATIVOS DEL REACTIVO

- CON OTROS CATIONES -

- A - CON Cationes comunes:

Se ha ensayado el reactivo con los siguientes cationes no dando con ninguno de ellos coloración azul:

Plata, Mercurioso, Mercúrico, Plomo, Bismuto, Cuproso, Cúprico, Cadmio, Estannoso, Platínico, Paladoso, Aluminio, Zinc, Cromo, Ferroso, Férrico, Manganeso, Níquel, Cobalto, Oro, Litio, Sodio, Potasio, Calcio, Bario, Estrncio.

- B - CON Cationes raros:

Se ha ensayado el reactivo con los siguientes cationes no dando con ninguno de ellos coloración azul:

Paladoso, Osmio, Talio, Títano, Berilio, Zirconio, Torio, Cerio, Vanadio, Lantanio, Rubidio y Cesio.

La reacción en estas condiciones puede considerarse como característica del catión Magnesio y ser utilizada como se deduce de los ensayos anteriores como :

Específica para este catión.

← CAPITULO IV →

- ENSAYOS CUANTITATIVOS

ENSAYOS DE SENSIBILIDAD -

Se usa el reactivo paranitrobencene-azo-orto-hidroxiquinolina en solución al 0,1% preparado en la forma descripta anteriormente.

La operación se lleva a cabo en la forma siguiente: En una serie de tubos de Nessler se agrega una determinada cantidad de solución de una sal de Magnesio cuyo título de Magnesio se ha determinado de antemano por los métodos gravimétricos conocidos. Se acidifica con una gota de ácido clorhídrico concentrado, se adiciona luego 5 á 6 gotas de solución del reactivo e hidróxido de sodio doble normal hasta reacción alcalina, se lleva al volúmen de 10 cc. con agua destilada, se agita y se observa la coloración y precipitado formado;

Concentración en Magnesio
de la solución tipo.

Observación

La solución tipo contiene en magnesio por % 2,1445 grs.

0,02145	grs. - - - - -	Intensa coloración azul y ppt. del
0,0021445	grs. - - - - -	<u>mismo color.</u> - Idem.
0,00021445	grs. - - - - -	Idem.
0,000021445	grs. - - - - -	Idem. en coloración.
0,0000021445	grs. - - - - -	Débil coloración.

- D E T E R M I N A C I O N

C U A N T I T A T I V A del M A G N E S I O.

Se hicieron ensayos para determinar si el reactivo daba lugar a una precipitación cuantitativa del catión Magnesio, lo que para nosotros tenia especial interés, sobre todo para demostrar nuestra tesis sostenida en el curso de trabajos anteriores y en este mismo de que el reactivo forma con el magnesio una laca ó quelato y no un compuesto de adsorción, porque si este diera lugar a un compuesto de adsorción dificilmente la precipitación seria cuantitativa en todos los casos.

Con respecto a este punto hemos obtenido datos buenos como lo demuestran los ensayos que insertamos en la página siguiente

- D E T E R M I N A C I O N - C U A N T I T A T I V A -

El método que hemos adoptado para efectuar esta determinación es el siguiente:

En un vaso de precipitación se colocan por ejm. 3 cc. de una solución valorada de una sal de Magnesio cuyo título para este caso se ha determinado anteriormente (2,1445 grs. de Magnesio por ciento) se diluye con 50 á 100 cc. de agua destilada, se acidula con 1 a 2 gotas de ácido clorhídrico concentrado y se agrega gota á gota la solución del reactivo preparada en la forma descripta en la página "26"; se alcaliniza con solución de HONa doble normal, se deja aposar unos instantes y se dá por terminado la precipitación cuando la parte superior del líquido está ligeramente coloreada de violeta, se filtra y lava con la siguiente solución:

250 cc. de agua destilada

200 cc. de alcohol

2 cc. de HONa doble normal

y finalmente con alcohol al 50%.

Se calcina directamente a la mufla durante una hora, se deja enfriar, se pesa y calcula el Magnesio multiplicando por el factor **0,60317** (OMg.)

Los datos se aproximarán tanto más a lo real cuanto mayor sea el cuidado que se tenga en el lavaje del precipitado.

- EVALUACION - de - MAGNESIO -

- DATOS - ANALITICOS -

La solución de Magnesio contiene en Mg % 2,1445 grs.

<u>Encontrado por ciento:</u>	<u>DIFERENCIA .</u>
1) ----- Mg% 2,1643	0,0189
2) ----- " 2,1590	0,0145
3) ----- " 2,1550	0,0105
4) ----- " 2,1551	0,0106
5) ----- " 2,1450	0,0050
6) ----- " 2,1450	0,0050
<u>OTRAS DETERMINACIONES:</u>	
	0,0040
	0,0001
	0,0001

Nota: Quiero agradecer aquí a los Dres. F. Mendoza y E. Labín expertos analistas quienes han realizado ensayos cuantitativos con éste reactivo en los FF. CC. del Estado obteniendo resultados concordantes con los nuestros.

Se puede agregar de los ensayos realizados que los mejores resultados se obtienen en la evaluación de pequeñas cantidades de Magnesio, siendo el inconveniente observado en la detrmnación de cantidades relativamente grandes el efectuar un buen lavado.

- C O N C L U S I O N E S -

I - Se han encontrado en la serie de la Oxiquinolina (derivados nitro-azoicos) nuevos reactivos específicos del catión Magnesio.

II - Hemos estudiado principalmente el "Para-nitro-bencene-azo-ortohidroxiquinolina que dá únicamente con el catión Magnesio un hermoso precipitado azul (motivo de otro estudio serán el derivado meta y orto ya mencionados).

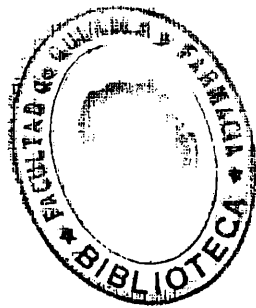
III - El ensayo cuantitativo ha dado también resultados satisfactorios. El promedio de numerosos ensayos permite deducir que se cuenta hoy con un nuevo método para dosimetría del Magnesio sencilla y rápida.

IV - La precipitación cuantitativa del Magnesio con el reactivo nos permitiría sostener que no se trata de compuestos de adsorción como lo sostienen algunos autores, sino de una verdadera laca ó quelato como hemos sostenido en el curso de nuestros trabajos sobre el tema.

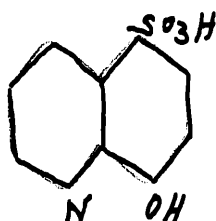
Laboratorio de Química Orgánica
Cátedra del profesor Dr. L. Guglielmelli.

- CAPITULO - VI -

- A P E N D I C E -



- ACIDO 5-SULFONICO 8-HIDROXIQUINOLINA -

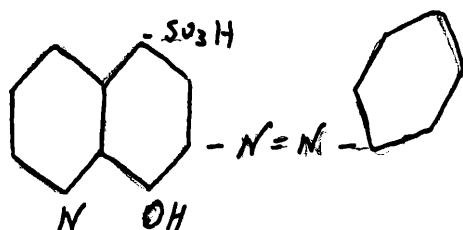


Se preparó de acuerdo al método preconizado por Matsumura (22).

14,5 grs. de 8-hidroxiquinolina se disuelven gradualmente en el curso de una hora en siete veces su peso de ácido sulfúrico fumante, a una temperatura que no

exceda de 10°C. Después de un estacionamiento de 24 horas a 8°C la mezcla se echa sobre 400 grs. de hielo machacado. Un coposo precipitado se obtiene, el cual es filtrado, lavado con agua fría y recristalizado con ácido clorhídrico al 5%. Los cristales son incoloros y funden a 322-323°C. Contiene agua de cristalización, que se elimina secándolos a 100°C. Rendimiento 25 grs. ó sea el 96%.

- 7-AZOBENCENE 8-HIDROXIQUINOLINA 5-SULFONICO ACIDO -

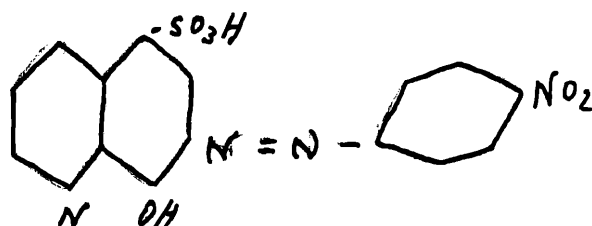


Se preparó de acuerdo al método preconizado por Matsumura (loc. cit.).

2,4 grs. de 8-hidroxiquinolina ácido 5-sulfónico se copula con la cantidad equivalente de cloruro de diazo-bencene en solución alcalina. El compuesto así

obtenido, cristaliza en agujas de color rojo pardo, las que se oscurecen a 277°C y funden a 310°C. Ligeramente soluble en alcohol caliente, insoluble en agua, bencene, cloroformo. Rendimiento 3,1 grs.

- 7-PARANITRO-AZO-BENCENE 8-HIDROXIQUINOLINA acido 5-SULFONICO



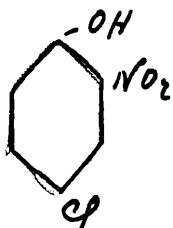
2,76 grs. de paranitro-anilina (2% mol) se disuelven en caliente en 100 cc. de HCl al 10%, se enfria a 0°C

y se diazota con una solución de nitrito de sodio (1,4 grs. ó sea 2% mol.) y en ligero exceso, vertiéndolo sobre la solución de la nitroamina.

Después de una hora de reposo, se destruye el exceso de ácido nitroso por agregado de urea.

Aparte se prepara una solución de 5,74 grs. (2% mol.) de ácido 5-sulfónico oxina disueltos en 300 cc. de HONa 2N enfriado también a cero grado, y se adiciona lentamente con agitación continua sobre la solución de diazonio. Se deja 24 horas en reposo filtra y seca. Otiénese un producto de color rojo granate que a 280 °C no funde.

- 2-NITRO 4-CLOROFENOL -

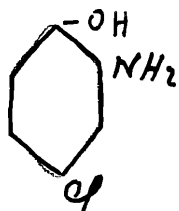


Se preparó de acuerdo al método preconizado por (23).

24 grs. de paraclorofenol se disuelven en 20 cc. de alcohol y se adiciona lentamente y a una temperatura inferior á 25°C, a una mezcla formada de 40 grs. de

SO₄H₂ concentrado y 29 grs. de nitrato de sodio en 70 cc. de agua. Después de agitar 2 horas la mezcla es diluida con dos volúmenes de agua. Se filtra el precipitado formado y arrastra con vapor de agua. Se separa así un producto amarillo que se purifica en alcohol dando hermosas agujas del mismo color que funden a 86°C.

- 2-AMINO 4-CLOROFENOL -

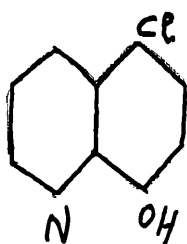


Se preparó de acuerdo al método preconizado por Olney (24).

120 grs. de sulfuro de sodio disueltos en 30 cc. de agua, se calientan en un matraz en baño de aceite, a 110°C, se adiciona 30 grs. de 2-nitro 4-clorofenol

La temperatura se eleva a 120-125°C completándose la reacción a 135°C. La masa fundida se disuelve en 225 cc. de agua. Se calienta a ebullición y se le adiciona 40 grs. de bicarbonato de sodio. El filtrado se trata nuevamente con 10 grs. de bicarbonato de sodio a ebullición, se filtra todo y se lava con agua fría. Rendimiento 15,5 g. (76,5%). Funde 138°C. Por concentración del filtrado y precipitación con bicarbonato de sodio se recupera 2,6 grs. del mismo derivado lo que eleva el rendimiento a un total de 89,5%.

- 5-CLORO 8-HIDROXIQUINOLINA -



Se preparó de acuerdo al método preconizado por Skraupp.

En un matraz de 250 cc. de capacidad se mezclan primero 5,6 grs. de 2-amino 4-clorofenol, 5 grs. de nitrobenzene y 25 grs. de glicerina anhidra, añadiendo des-

pues poco a poco y mientras se agita 11 cc. de ácido sulfúrico concentrado. Se adapta al matraz un refrigerante largo y ancho a reflujo, y la mezcla se calienta hasta que se inicie la reacción, cosa que se conoce por el desprendimiento de burbujas. Se retira el fuego dejando que la reacción principal que a veces transcurre con extraordinaria violencia, se produzca sin calefacción externa.

Cuando disminuye la intensidad de la reacción, se calienta la mezcla a la ebullición durante cuatro horas. Se deja enfriar, se añade a la mezcla un poco de agua y el nitrobenzene se arrastra con una corriente de vapor. El residuo que queda en el matraz se alcaliniza con una disolución concentrada de carbonato de sodio y se vuelve a destilar con corriente de vapor de agua. La 5 cloro 8-hidroxiquinolina precipita por enfriamiento. Se purifica por sublimación y por disolución en alcohol, dando hermosas agujas blanco amarillentas que funden a 125°C.

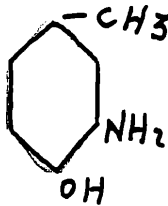
- PREPARACION DEL PARA CRESOL) -



Se disuelven 32 grs. de paratoluidina en en una mezcla de 10 cc. de ácido sulfúrico concentrado y 125 cc. de agua a la temperatura de ebullición. El líquido claro se vierte sobre una mezcla de 20 grs. de ácido sulfúrico concentrado y

400 grs. de hielo, agitando enérgicamente y añadiendo una disolución de 21 grs. de nitrito sódico disuelto en 100 cc. de agua. Por otra parte, se calienta hasta la ebullición en un balón de un litro, provisto de refrigerante descendente y de un tubo embudo cuyo extremo llega hasta cerca del fondo del matraz, una disolución de 50 cc. de SO_4H_2 concentrado y 50 cc. de agua. Entonces por medio del tubo embudo se deja caer gota a gota la disolución anterior, de manera de mantener el volumen. Se destila con vapor el cresol formado y se purifica en éter. Sólido cristalino que desprende ó mejor dicho destila a 202°C y funde a 36°C (Calvet 25).

- 3- AMINO PARA CRESOL -



Se preparó por reducción del 3-nitro 4-hidroxi-tolueno, por los métodos preconizados por Askinazi y Ravinovich (26).

1^{er} METODO:

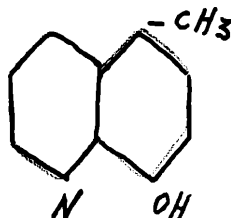
En un matraz de 2 litros de capacidad se coloca 750 cc. de HONa al 10% y 20 grs. de 3-nitro 4-hidroxitolueno.

Se hace pasar SH_2 en la solución roja a una velocidad de 15 a 20 burbujas por segundo manteniendo la temperatura entre 55° y 65°C. La solución se enfria filtra, precipitando el amino derivado el cual aún húmedo se recristaliza en agua destilada hirviendo, se lava los cristales con agua fria, prensan y secan. (Son inestables y adquieren color marrón al aire). Por esto es conveniente secarlos rapidamente sobre una placa porosa.. Funden a 133-135°C. Basta una sola purificación en alcohol para elevar su punto de fusión a 135°C. que se mantiene constante por ulteriores purificaciones. Queda como residuo despues de separ el amino un producto negro que constituye el 1,5 a 2%.

2^{do} METODO:

A una hirviente solución de 335 grs. de sulfuro de sodio cristalizado se mezcla durante 1½ hora con 20 grs. de 3-nitro 4-hidroxi tolueno fundido. Despues de la desaparición del color rojo la solución se enfria a 55-60°C, adicionándole 50 grs. de CO_3Na , una vez que se ha disuelto en la solución se enfria serándose el 3-amino-4-hidroxitolueno, que se cristaliza en agua caliente. Si se usa sulfito ácido de sodio en lugar de carbonato de sodio, se obtiene una precipitación más eficiente del amino derivado, aumentando el rendimiento de 78,3% á 91,2%.

- 5 METIL 8- HIDROXIQUINOLINA -



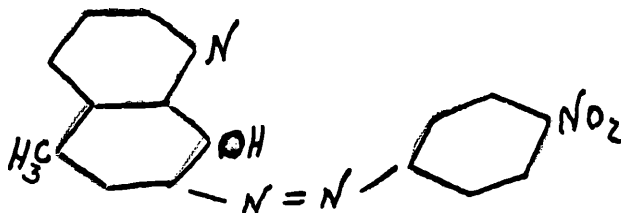
Se preparó de acuerdo al método preconizado por Skaupp.

En un matraz de 250 cc de capacidad se mezcla primero 16 grs. de nitrobenzene 19,3 grs. de 3 amino paracresol y 40 grs. de glicerina anhidra, añadiendo despues

poco a poco y mientras se agita 55 grs. de SO_4H_2 concentrado. Al matraz se adapta un refrigerante largo y ancho a reflujo, y la mezcla se calienta sobre tela metálica. Tan pronto como se inicie la reacción, cosa que se conoce por el desprendimiento de burbujas, se retira el fuego, dejando que la reacción principal, que a veces transcurre con violencia, se produzca sin calefacción externa.

Cuando disminuye la intensidad de la reacción, se calienta la mezcla a la ebullición durante cuatro horas. Se deja enfriar, se añade a la mezcla un poco de agua, y se alcaliniza con una disolución concentrada de carbonato de sodio (antes destilar el nitrobenzol) y se vuelve a destilar en una corriente de vapor de agua. La 5-metil 8-hidroxiquinolina precipita por enfriamiento y basta dos cristalizaciones en alcohol para elvar su punto de fusión a 124°C. Hermosas agujas de color blancuzco.

- .-PARANITRO-AZO-BENCENE 5-METIL 8-HIDROXIQUINOLINA -

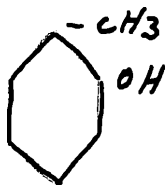


1,4 grs. de paranitroanilina (1% mol.) se disuelve en la menor cantidad posible de HCl al 50% en caliente, se enfria a cero grado y se diazota con una disolución de nitrito de sodio (0,7 grs. 1% mol.) y en ligero exceso, vertiéndolo sobre la solución de la nitroamina. Despues de una hora de reposo, se destruye el exceso de ácido nitroso por el agregado de urea. Aparte se prepara una solución de 1,59 grs. de 5-metil oxina (1% mol.) disuelta en 100 cc. de hidróxido de sodio doble normal, que se adiciona lentamente y en continua agitación sobre la solución de diazonio. Se deja 24 horas en reposo y se filtra. Se purifica en ácido acético dando hermosas agujas de color rojo permanganato ó bién en nitribencene. Funden 265-266°C.

Análisis de Nitrógeno (método de Kjieldahl-Pregl);

Calculado para: $C_{16} H_{12} N_4 O_3$	Calculado; 18,18
Nitrógeno por ciento:	18,56
	Encontrado: 18,10

- PREPARACION DE ORTO-CRESOL -

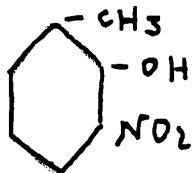


A partir de la ortotoluidina por medio de la diazo-reacción. Se siguió el método preconizado por Rapp. (27).

A 25 grs. de orto-toluidina, se le adiciona 300 cc. de agua, se agrega luego a esta una mezcla de 25 grs. de SO_4H_2 diluido con 200 cc. de agua. Cuando la solución está límpida se agrega poco a poco, y a una temperatura de cero grado una solución de 15 grs. de nitrito de sodio, luego se deja doce horas en contacto destila el orto-cresol formado con corriente de vapor y extrae con éter bién seco. Se purifica por destilación. Punto de ebullición

186°C a la presión de 730 mm. Se concreta por medio de hielo en una masa cristalina fusible á 30°C Rendimiento 75% de la toluidina empleada.

- PREPARACION DEL 3-NITRO ORTO CRESOL -

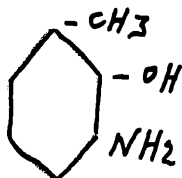


Se preparó de acuerdo a los métodos preconizados por Gibson (28) y Monti(29).

Una mezcla de HNO₃ (107 cc. de densidad 1,42) y 300 cc. de ácido acético glacial se agita en una refrigeradora a la temperatura más baja posible. Mientras una

mezcla de ortocresol 100 grs. disuelto en 100cc. de ácido acético glacial se adiciona en el curso de 2 horas. Se separa así un espeso magma de cristales. Se deja dos horas en hielo, se echa en 5000 cc. de agua, separándose los cristales que se someten a la destilación con vapor de agua del que se obtiene el 3-nitrocresol impuro con un rendimiento de 35%, que contiene una pequeña proporción de 3-5 dinitro ortocresol que ha pasado en la destilación, pues la mayor parte de este derivado queda en el frasco como un aceite claro que se solidifica por enfriamiento. El destilado impuro funde entre 55 y 65°C y se purifica por cristalización fraccionada en alcohol, dando hermosas agujas de color amarillo intenso que funden a 70°C.

- PREPARACION DE 3-AMINO ORTO CRESOL -



Se preparó de acuerdo al método preconizado por Proskuria y Titherington (30).

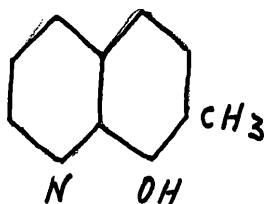
25 grs. de 3-nitro orto cresol se disuelven en 500 cc. de una solución al 3% de HONa. La solución se calienta a (90°C y

se mantiene durante toda la operación en lo posible a esa temperatura; agregando porciones de 2 gramos de hidrosulfito de sodio hasta un total de 100 grs. en que se considera que la reducción ha sido completa pues la solución de rojiza se vuelve incolora. Se adiciona entonces 5 grs. de Noráta y la agitación se continua unos minutos más. Se filtra y el filtrado se enfria con hielo y agua. El amino que cristaliza se separa y seca a la estufa a 60°C. Se purifica en tetracloruro de carbono. Funde a 89°C. (no corregido)

Análisis de Nitrógeno (Kjeldahl-Pregl)

Calculado para: C ₇ H ₉ ON	Calculado: 11,38
Nitrógeno por %	11,26
	Encontrado: 11,28

- 7 -METIL 8 - HIDROXI QUINOLINA -

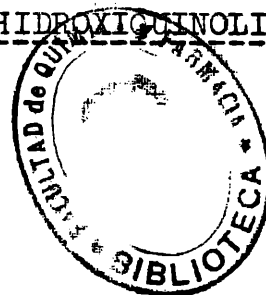
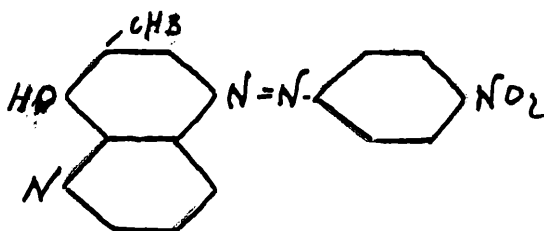


Se preparó de acuerdo al método preconizado por Skaupp.

A partir de 9,3 grs. de 3-amino-orto-cresol siguiendo en detalle las mismas operaciones que las ya descritas en las páginas 36 para la prep. de la 5-metil

8-hidroxiquinolina. Se obtiene despues de dos recristalizaciones en alcohol agujas incoloras que funden a 74°C.

- 5-PARANITROBENCENE-AZO- 7-METIL 8-HIDROXIQUINOLINA -



1,4 grs. de paranitroanilina (1% mol.) se disuelve en caliente en la menor cantidad posible de ácido clorhídrico al 50%, se enfria á cero grado y se diazota con una solución fria de (0,7 grs. 1% mol.) y en ligero exceso, vertiéndolo sobre la solución de la nitroamina. Luego de una hora de reposo, se destruye el exceso de ácido nitroso por agregado de urea. Aparte se prepara una solución de 1,59 grs. de 7-metil 8-hidroxiquinolina en 200 cc. de HONa doble normal, que se adiciona lentamente y en continua agitación sobre la solución de diazonio. Se deja 24 horas en reposo y se filtra, se purifica en ácido acético ó nitrobenzol. Agujas de color marrón rojizo que funden bruto a 210°C.

Dosaje de Nitrógeno (Kjeldahl-Pregl):

Calculado para $C_{16} H_{12} O_3 N_4$

calculado: 18,18

Nitrógeno por ciento: 18,20

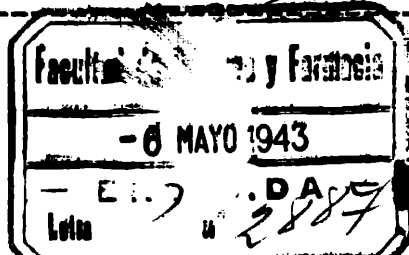
encontrado: 18,34

- B I B L I O G R A F I A -

- 1 - Reacción de Tschugaeff (dimetilglioxima); Grossman (diciandi-
amidina); Von Knorre (alfanitroso beta naftol); Feigl (cu-
pón); Ephraim (salicilaldoxima).
- 2 - Suisu y Okuma J. of. Chem. Japan (1926) pág. 132-138
Chem. Abst. t. 20 (1926) pág. 3000.
- 3 - Ruigh J. Amer. Chem. Soc. (1929) pág. 1456.
- 4 - Engel J. Amer. Chem Soc. (1930) pág. 1812.
- 5 - Hahn Wof y Jafer Ber. t. 57 pág. 1394 y t. 60 pág. 975
- 6 - Berg Zeit. Fur. Anal. Chem. (1927) t. 71 pág. 28.
- 7 - Kolthoff Mik. Chem. (1930) pág. 180.
- 8 - Patrizietti Rev. Cent. Es. Bioq. y Farm. (1934) julio.
Chem. Abst. (1935) pág. 1029.
- 9 - Patrizietti Premio "Mitre" año 1932 Bib. F. Q y F. La Plata.
- 10 - Hahn Mikro Chem. (1929) t. 39 pág. 129.
- 11 - Kolthoff J. Amer. Chem. Soc. (1928) pag. 1900 t. 50 y
Jour. Amer. Pharmac. As. (1928) pág. 360.
- 12 - Ver cita 7.
- 13 - Biochem. Zeit. (1927) pág. 344 t. 185.
- 14 - Leáse nota 14.
- 15 - Leáse nota 15.
- 16 - Leáse nota 16.
- 17 - Leáse nota 17.
- 18 - Morgan y Drew Jour. Chem. Soc. (1920) pág. 1457 t. 117.
- 19 - Diehl Chem. Reviews, (1937) pág. 39 vol. 21.
- 20 - Zincke y Bindewald Ber. 17 pág. 3026
- 21 - Mathews Ber. (1888) pág. 1644 t. 21.
- 22 - Matsumura Jour. Amer. Chem. Soc. (1930) pág. 4164.
- 23 - J. Chem Soc. (1935) pág. 1599.
- 24 - Olney Chem Abst. (1931) pág. 5033
- 25 - Calvet Química general apl. a la Ind. t. II pág. 196.
- 26 - Askinazi y Ravinovich J. applied. Chem. (USSR) (1934) pág.
937 - 7.
- 27 - Rapp Ann. (1884) pág. 174. t. 224.
- 28 - Gibson J. Amer. Chem. Soc. (1925) pág. 42 vol. 27.
- 29 - Monti L. Gazz. Chim. Ital. (1930) pág. 3978.



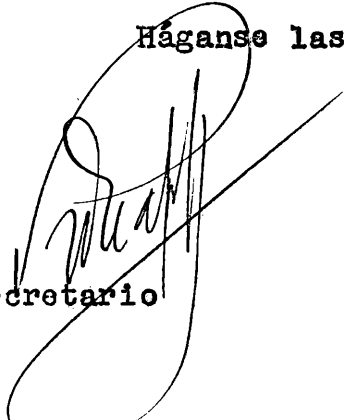
Patrizietti



/././Plata, mayo 6 de 1943

De acuerdo con lo dispuesto en el art. 88 inciso e) del Reglamento en vigencia, designase a los señores profesores Dres. ANTONIO CERIOTTI, ENRIQUE V. ZAPPI, REINALDO VANOSSI, PEDRO T. VIGNAU y ALFREDO SANGUINETI, para que con la presidencia del Dr. ARMANDO NOVELLI por su condición de consejero, constituyan la comisión que deberá estudiar el presente trabajo de tesis dentro del término de veinte días a partir de la fecha.

Háganse las comunicaciones a quienes corresponda.


Secretario


Decano

La Plata, mayo 27 de 1943

Reunido el jurado designado para dictaminar sobre la aceptación o rechazo del trabajo de tesis presentado por el ex-alumno del Doctorado en Química Dra Raül Gatuizietti titulado: "Aplicación en Química Analítica de algunos nuevos derivados Nitro-Oxidos de la Orto hidroxiquinolina, por unanimidad de votos resolvíase aceptarlo..

Acto seguido se procede a dictar la calificación que el trabajo merece, resolviéndose calificarlo con la nota de distinguido

