

Aportación al estudio de las bencidinas o-o'-di-alcoholoxi-sustituídas

POR EL

DR FRANCISCO CEBRIAN CEBRIAN

PARTE PRIMERA: INTRODUCCION

OBJETO DEL TRABAJO

-Desde hace algunos años en que fue dado a conocer por la escuela de DEL CAMPO (1) el empleo de la bencidina como indicador de oxi-adsorción con la utilización del sistema Cu^{+2} -bencidina, son muchos los trabajos que han visto la luz, relativos al uso de los compuestos bencidinicos para esta aplicación.

Así, SIERRA y sus colaboradores (2) en Murcia, BURRIEL y los suyos (3) en Madrid, ambos en trabajos conjuntos (4) y R. BELCHER y J. NUTTEN (5) en Inglaterra han introducido nuevos derivados sustituidos de la bencidina

(1) F. SIERRA, *La adsorción en los compuestos bencidinicos desde el punto de vista analítico*, Publicaciones de la Academia de Ciencias, 31, 40 (1934); Idem., pág. 53; F. SIERRA, *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, 30, 359 (1932); F. SIERRA y F. BURRIEL, Idem., 33, 692 (1935).

(2) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAYATE, *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, 46, 557 (1950); Idem., 47, 269 (1951); Idem., 47, 277 (1951); Idem., 47, 439 (1951); Idem., 47, 527 (1951); J. HERNÁNDEZ CAÑAYATE, *Nuevas argentometrias con indicadores de adsorción*, Tesis doctoral, Anales Universidad de Murcia, Curso 1951-52, n.º 3; J. A. SÁNCHEZ FERNÁNDEZ, *Estudios analíticos mercurimétricos*, Tesis doctoral, Anales Universidad de Murcia, 4.º trimestre de 1950-51; F. SIERRA, J. A. SÁNCHEZ, *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, 47, 446 (1951).

(3) F. BURRIEL y A. GONZÁLEZ BATISTA, *Trabajos sobre el sistema ferrocianuro-bencidina en la determinación de sulfatos*, Dado cuenta en la sesión de la R. Soc. Esp. de F. y Q. de 1 de marzo de 1948.

(4) F. SIERRA y F. BURRIEL, *Indicadores redox en fase heterogénea*, *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, 52, 459 (1956).

(5) R. BELCHER y A. J. NUTTEN, *J. of Chem. Soc.*, febrero 1951, pág. 547.

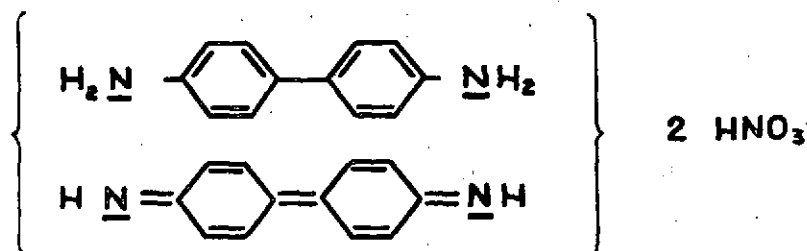


y encontrado peculiaridades distintas en cada caso respecto a su comportamiento como indicadores argentométricos de oxi-adsorción.

Uno de los compuestos que desde el primer momento se mostró con características más interesantes fue la o-dianisidina que mereció especial atención y extensos estudios sobre ella y sus múltiples aplicaciones analíticas.

Nos parece conveniente exponer ahora el fundamento teórico relativo al mecanismo del comportamiento de un indicador de oxi-adsorción, la bencidina, con el conocimiento que de él se tiene actualmente (6). Pretendemos con ello, justificar la introducción de los nuevos indicadores de oxi-adsorción y el estudio que nos hemos propuesto llevar a cabo.

Al añadir sobre unas gotas de disolución de bencidina otras de una disolución de alumbre férrico, aparece inmediatamente una coloración azul o azul-violeta característica; en efecto, como los potenciales de oxidación de la bencidina y de la sal férrica son del mismo orden ($\text{Fe}^{+3} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} \approx 0,78 \text{ v.}$ y $\text{bencidina} - 2e \rightleftharpoons \text{Forma oxidada de la bencidina} \approx 0,92 \text{ v.}$) la bencidina se oxida por la sal férrica formando la semiquinona correspondiente de color azul en las condiciones en que se hace la reacción (*).



Como puede observarse, el colorante formado es de tipo básico por tener parejas de electrones libres sobre los átomos de nitrógeno.

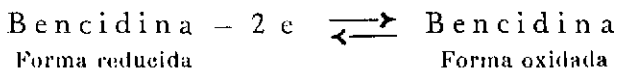
Ahora bien, en cuanto nosotros repetimos la experiencia anterior pero adicionando ácido nítrico antes de añadir el oxidante, la coloración azul no aparece, porque en medio ácido el potencial de oxidación de la base orgánica aumenta y, por tanto, la sal férrica no puede llegar a oxidar a la bencidina.

Al repetir de nuevo el experimento, agregando a la disolución de bencidina otra de bromuro potásico, se reproduce el mismo resultado

(6) F. R. ROMOJARO SÁNCHEZ, *Nuevas argentometrías de mezclas de haluros con indicadores de adsorción*; Anales Universidad de Murcia, 1952-53, pág. 533.

(*) En realidad la sal férrica no debería oxidar a la bencidina, porque, como se observa, su potencial de oxidación es inferior al de ésta, pero la oxidación se realiza debido a la insolubilidad de la forma oxidada de la bencidina.

anterior. Pero si se deja caer gota a gota disolución de nitrato de plata, el bromuro de plata que precipita con su clásico color amarillo claro se colorea enseguida de violeta-azulado, aunque el medio sea ácido. Los hechos, entonces, vienen a desarrollarse como si la presencia del bromuro de plata hubiera determinado un descenso del potencial de oxidación de la base orgánica, aunque en realidad no es esto lo que sucede, sino que las micelas negativas $(AgBr)_n Br^-$ retienen a la forma oxidada de la bencidina que se ha formado por desplazamiento hacia la derecha del equilibrio.



Esto es una oxi-adsorción.

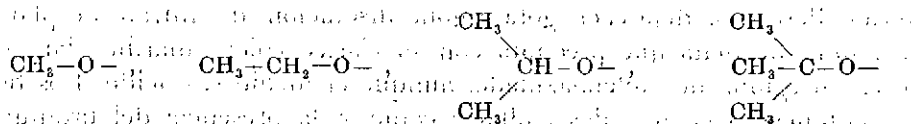
Al seguir añadiendo disolución de sal de plata y una vez sobrepasado el punto de equivalencia, el colorante, dado su carácter básico, será expulsado al medio porque las micelas del precipitado $(AgBr)_n Ag^+$ se han hecho positivas y dejan de tener apetencia por el colorante. Entonces el medio se colorea al pasar a él la base bencidínica en su forma oxidada, si bien ahora no quedará azul, porque el colorante en medio ácido es amarillo. Esto es una volumetría argentométrica con indicador de oxi-adsorción.

Puede ser también que el colorante quede oxidado a su forma coloreada antes de comenzar la volumetría, para lo cual habría que utilizar un oxidante de potencial de oxidación más alto, y estaríamos entonces frente al caso de un indicador clásico de adsorción.

De todo esto puede llegar a pensarse que el único papel del oxidante es el de verificar la oxidación de la base sin ninguna acción peculiar; pero ello no está de acuerdo con la experiencia que ha demostrado repetidamente que el empleo de uno u otro oxidante da a la volumetría características propias.

Del mismo modo habrá de suceder en relación con las bases orgánicas, y en nuestro caso, concretamente con las bencidínicas, en las que la introducción de unos u otros sustituyentes en los anillos aromáticos de la bencidina hace variar los potenciales de oxidación de la base, y aparecen comportamientos distintos relativos a cada una de ellas.

Por ello y a la vista de los óptimos resultados obtenidos con la o-dianisidina como indicador argentométrico de oxi-adsorción se creyó interesante el estudio de la serie de compuestos o-o'-disustituídos de la bencidina en los que los sustituyentes fueran para ambas posiciones:



serie en las que cabe esperar una variación gradual del carácter básico y de sus potenciales de oxidación atendiendo a las pequeñas diferencias existentes en los efectos de polarización debidas a cada uno de los sustituyentes.

El primer término, la *o*-dianisidina, es ya conocido, se encuentra en el comercio y es ampliamente utilizado; la *o*-difenetidina también ha sido ya empleada como indicador de oxi-adsorción; y los dos últimos términos de la serie, *o*-*o'*-di-isopropoxibencidina y *o*-*o'*-di-*terc*-butoxibencidina, hubieron de ser preparados por nosotros, si bien en el último, el método de síntesis utilizado, aunque teóricamente sería el más adecuado, no se mostró del todo eficiente por los bajos rendimientos que resultan y porque en ninguno de los intentos realizados pudo llegar a obtenerse la especie totalmente pura.

Hemos dedicado nuestro trabajo principalmente a la parte químico-orgánica de los compuestos referidos, que incluye los métodos de preparación y comprobación de las nuevas especies y, de sus productos intermedios, completando nuestra labor con el estudio físico-químico de todos los compuestos de la serie arriba enumerada y con algunas aplicaciones analíticas en que pudiera estar recomendado el uso de la *o*-*o'*-di-isopropoxibencidina.

El compuesto *o*-*o'*-di-*terc*-butoxibencidina, que como hemos indicado, no pudo llegar a obtenerse en total estado de pureza, por las razones que luego se apuntan, no se incluye por tanto en el estudio físico-químico de la serie, si bien creemos interesante continuar los intentos para su purificación total o bien para su síntesis por un camino que se mostrara más adecuado y completar totalmente los datos físico-químicos referentes a la serie propuesta.

ANTECEDENTES HISTORICOS

El hidrazo-benceno y su transformación en bencidina por la influencia de ácidos fueron primeramente observados por HOFMAN (7) en 1863.

FITTING (8) la identificó como un diaminobifenilo; y después SCHULTZ (9) estableció la posición de los grupo amina.

(7) A. W. HOFMANN, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 12, 576 (1863).

(8) R. FITTING, *Ann.*, 124, 282 (1872).

(9) G. SCHULTZ, *Ann.*, 174, 227 (1874).



Estudiando la reacción de formación de la bencidina a partir del hidrazobenceno por medio de la consiguiente transposición en medio ácido, SCHMIDT y SCHULTZ (10) notan la formación junto con la bencidina de una menor proporción de un segundo diamino-bifenilo al que llaman difenilina; y STRASSER (11) determina la posición de sus grupos amino.

Posteriormente JACOBSON (12) estudiando los subproductos formados en la transposición bencidinica descubre la formación de o- y p-semidina.

La o-dianisidina fue obtenida por BODENSTEIN (13) partiendo del azoanisol y por STARKE (14) y JANSEN (15) a partir del hidrazoanisol. Mientras que la o-difenetidina fue preparada por primera vez por SCHMITT y MÖHLAU (16) por transposición del hidrazo-fenetol.

El empleo de la o-dianisidina como indicador de oxi-adsorción fue introducido por SIERRA, HERNÁNDEZ CAÑAVATE y ROMOJARO (17) y ampliamente estudiadas sus aplicaciones en numerosos trabajos posteriores.

La o-difenetidina fue utilizada por primera vez como indicador de adsorción por STEINKAMP VAN ESSEN (18) que describe su síntesis y la emplea como indicador argentométrico.

(10) H. SCHMIDT y G. SCHULTZ, *Ber.*, **11**, 1754 (1878).

(11) H. SCHMIDT y G. SCHULTZ, *Ann.* **207**, 320 (1881); *Idein.*, y STRASSER, la misma, pág. 348.

(12) P. JACOBSON, *Ann.*, **428**, 76 (1922).

(13) BODENSTEIN, *D. R. P.* 172569; *C.*, **II**, 479 (1906).

(14) STARKE, *J. pr.* (2) **59**, 211.

(15) JANSEN, *C. H.*, 1393 (1913).

(16) SCHMITT y MÖHLAU, *J. pr.* (2), **18**, 103; MÖHLAU, *J. pr.* (2), **19**, 383.

(17) Locuciones citadas.

(18) GERMAN STEINKAMP VAN ESSEN, *Nuevos indicadores de oxi-adsorción*. Tesis doctoral. Anales Universidad de Murcia, 1957-58; p. 151.

PARTE SEGUNDA: SINTESIS

Ya hemos dicho que de los cuatro compuestos que incluye la serie en estudio, dos son ya conocidos: la *o*-dianisidina, asequible, incluso, en el comercio y la *o*-difenetidina de la que se han dado a conocer algunos trabajos tanto sobre su preparación como sobre sus aplicaciones. De los otros dos, la *o*-*o'*-di-isopropoxibencidina y la *o*-*o'*-di-*terc*-butoxibencidina, no hay mención alguna en la bibliografía; por ello ha sido preciso proceder a su síntesis.

El método utilizado para ambos compuestos se apoya en el mismo fundamento por lo que se pensó utilizar el mismo camino preparativo para los dos casos. Pero, tal y como más adelante se describe, se ha hecho evidente la necesidad de utilizar métodos diferentes en varios pasos de la síntesis, que suponen reacciones de naturaleza distinta.

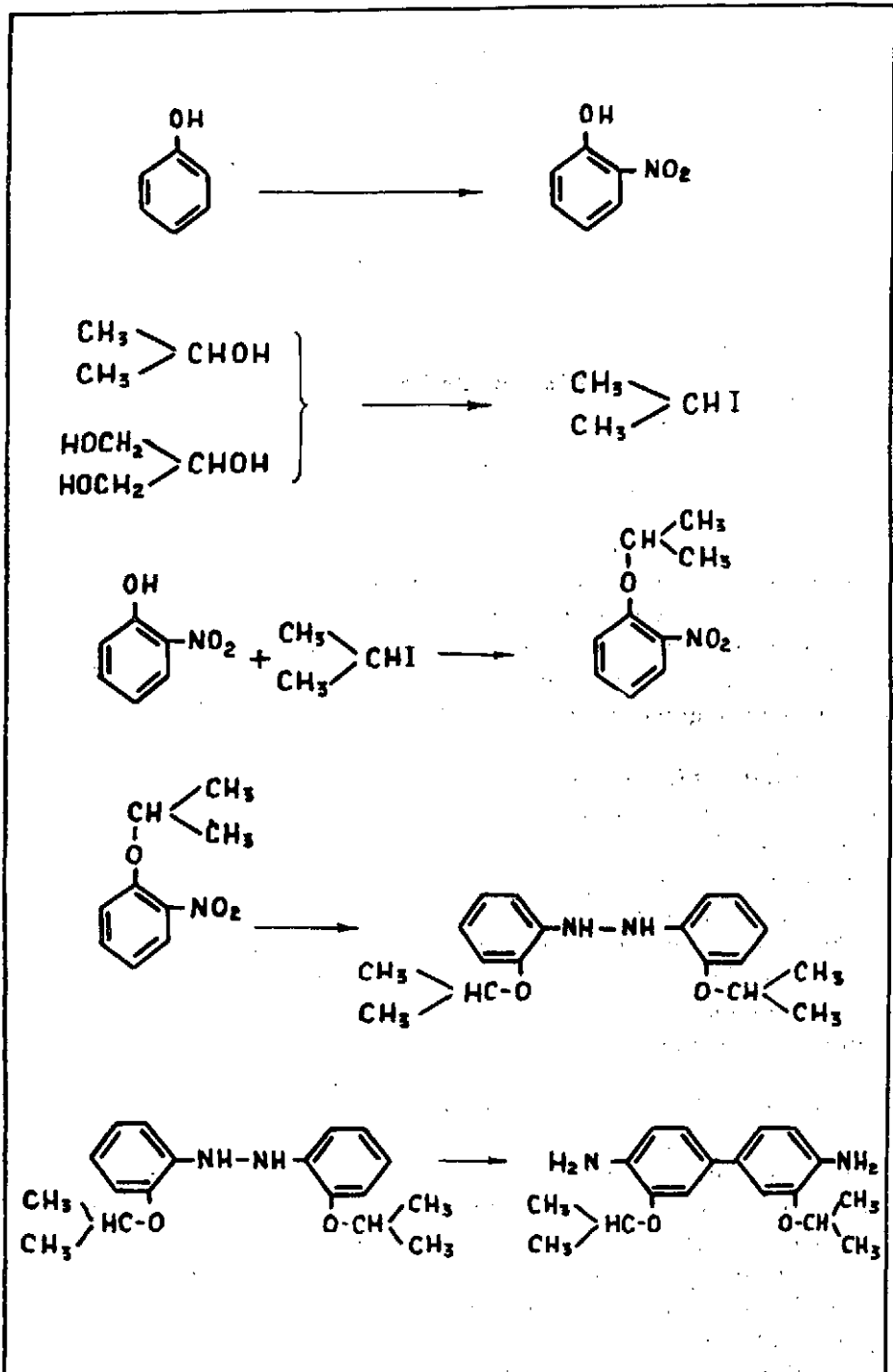
Por ello nos ha parecido mejor detallar los procesos empleados en la preparación de cada una de las nuevas bencidinas en apartados distintos, que quedan justificados, como indicamos, al haber sido preciso utilizar caminos en su mayor parte diferentes.

I.—SINTESIS DE LA *o*-*o'*-DI-ISOPROPOXIBENCIDINA

Se han utilizado fenol y alcohol isopropílico o glicerina como productos de partida y el camino de síntesis utilizado se resume en el esquema de la página siguiente.

Por tanto supone las siguientes preparaciones:

- a) Preparación del *o*-nitrofenol.
- b) Obtención del ioduro de isopropilo.
- c) Preparación del *o*-nitroisopropoxibenceno.



d) Reducción del compuesto anterior hasta el o-o'-di-isopropoxihidrazobenceno.

e) Transposición del derivado precedente para transformarlo en o-o'-di-isopropoxibencidina.

El empleo del ioduro en lugar de otro haluro de isopropilo queda justificado más adelante.

El o-o'-di-isopropoxihidrazobenceno incluído en el apartado d) no se llegó a lograr en estado de pureza, por las razones que después se indican, pero se aisló la especie azo pura a partir de la cual se realizó la etapa siguiente, en las condiciones que luego se detallan.

A continuación se describen los métodos preparativos seguidos en cada caso:

PREPARACIÓN DEL O-NITROFENÓL

Se siguió exactamente el procedimiento descrito por WILLIAMS y BREWSTER (19), consistente en la nitración directa del fenol con ácido nítrico, y posterior separación del isómero orto por destilación en corriente de vapor. Se purificó por recristalización de alcohol etílico caliente y el rendimiento logrado fue del 38 %.

OBTENCIÓN DEL IODURO DE ISOPROPILO

Uno de los métodos más convenientes para preparar un ioduro alquílico consiste en tratar el alcohol correspondiente con iodo elemental en presencia de fósforo rojo. El fósforo y el iodo se unen para formar el triioduro de fósforo que es el agente activo.

De ahí que el método que preferimos para la preparación del ioduro de isopropilo fuera el indicado por WILLIAMS y BREWSTER (20). Para realizarlo se colocaron 35 g de fósforo rojo y 25 ml de alcohol isopropílico seco en un matraz de 2 litros provisto de un refrigerante a reflujo. Separando cada vez el refrigerante del matraz se añadieron gradualmente 250 g de iodo en porciones de 2 a 3 g. Después de cada adición de iodo se agitó el matraz y de nuevo volvió a conectarse con el refrigerante a reflujo para prevenir pérdidas por evaporación. Cuando la reacción se produce demasiado rápida, es conveniente eliminar el calor producido introduciendo el matraz en agua fría. Después que ha sido añadido todo el iodo, la mezcla ya no se calienta espontáneamente y entonces se une

(19) ROGER J. WILLIAMS, y RAYG BREWSTER. *A Laboratory Manual of Organic Chemistry*. D. Van Nostrand Company, Inc. New York, 1948 pág. 164.

(20) ROGER J. WILLIAMS y RAYG BREWSTER. *Loc. cit.*, pág. 44.

el matraz al refrigerante y se hierve el líquido durante 30 minutos calentando sobre baño de vapor. Durante este tiempo de calefacción la reacción se lleva hasta el final. Después y mediante un tubo acodado se conecta el matraz a un refrigerante para destilación y se hierve la mezcla calentando sobre una tela metálica hasta que no destila más líquido. Se traslada el ioduro bruto aislado en la destilación a un embudo de separación, añadiéndole suficiente cantidad de disolución diluida de NaOH al 3 % hasta que se elimina todo el iodo libre mediante una agitación vigorosa.

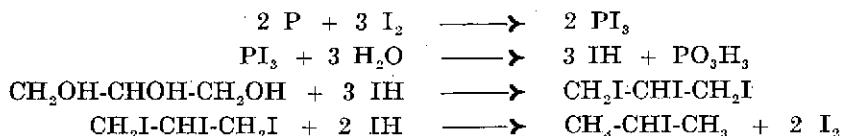
Se separa el ioduro de isopropilo de la disolución alcalina y se lava con agua en un embudo de decantación, por nueva agitación. El ioduro de isopropilo ya lavado, se colocó en un matraz con cloruro cálcico y se dejó así secar durante toda la noche. Al día siguiente se decantó a un balón completamente seco para redestilarlo.

Se recogió la fracción que destiló a 89° C, y su peso fue de 113 g por lo que el rendimiento resultó ser del 40 %.

Por este procedimiento no fue posible elevar el rendimiento en ninguna de las operaciones efectuadas aun aumentando el tiempo de reflujo.

Una precaución que se ha de tomar en esta reacción, es que al acostumbrarse a conservar el fósforo rojo generalmente húmedo es preciso secarlo antes de emplearlo, pues en alguna experiencia que no se tomó esta precaución el rendimiento disminuyó ostensiblemente.

A la vista del bajo rendimiento obtenido se preparó también el ioduro de isopropilo por el método propuesto por CUMMING, HOPPER y WHEELER (21), que lo obtienen a partir de la glicerina, según:



Para ello se colocaron 70 g de iodo con 45 g de glicerina y 30 g de agua en un matraz de 250 ml conectado con un refrigerante a reflujo. Entonces se añadieron 10 g de fósforo blanco en pequeñas porciones. El fósforo se cortó debajo del agua y se pasó al matraz con mucho cuidado. La reacción es violentísima, si bien no empieza hasta que se llevan añadidos unos dos o tres trozos de fósforo, y conviene ayudarla introduciendo el matraz en agua templada hasta que comienza a reac-

(21) WILLIAM M. CUMMING, I. VANCE HOPPER, y T. SIBERLOCK WHEELER. *Systematic Organic Chemistry, Modern Methods of Preparation and Estimation*. Constable and Company L.T.D London, 1950 pág. 201.



cionar. Hay que llevar mucho cuidado porque una vez comenzada la reacción llega a dispararse cuando se calienta demasiado o la adición del fósforo blanco se hace en trozos muy grandes o deprisa. Una vez terminada la adición del fósforo se conectó el matraz con un refrigerante para destilar y se calentó sobre una llama hasta que no quedó líquido. El destilado se volvió a colocar en el matraz y se redestiló, lavando después con disolución de sosa cáustica al 10%, con tiosulfato sódico, de nuevo con sosa cáustica al 10 % y finalmente con agua. Se secó sobre cloruro cálcico y se fraccionó entre los 88 y 90° C.

Se obtuvieron 65,6 g de ioduro de isopropilo a partir de los 70 g de iodo, por lo que el rendimiento fue del 76 %.

Como se puede observar, por este segundo método los rendimientos son mucho mejores, aunque tiene el inconveniente de requerir mayores cuidados por los peligros que lleva consigo el empleo del fósforo blanco.

PREPARACIÓN DEL O-NITROISOPROPOXIBENCENO

La única referencia sobre la preparación de este compuesto que se encontró en la bibliografía fue la que hace ELMAR PROFFT (22) en el año 1950 al estudiar los derivados del 1-hidroxi-2-amino-4-nitrobenceno entre los que se encuentra, y describe su preparación, obteniéndolo por calentamiento, de la sal de sodio del o-nitrofenol bajo presión con el ioduro de isopropilo resultando así, con buen rendimiento el o-nitroisopropoxibenceno en forma de un aceite rojo pardo con olor a nitrofenol y que destila a 150-151° C a 10 mm de presión.

Por otro lado CUMMING, HOPPER y WHEELER (23) describen la obtención de los alcoholnitrofenoles (y dan datos para los nitroanisoles y nitrofenetoles) de la siguiente manera:

70 g de o- ó p-nitrofenol, 20 g de sosa cáustica y 40 g de carbonato sódico se disuelven en 200 ml de agua. A esta solución se adicionan 150 ml de alcohol metílico (o etílico), y todo ya enfriado a 10° C se coloca en un autoclave. Se adicionan entonces 1,75 moles de cloruro de metilo o etilo (ambos gases a la temperatura ordinaria), se cierra el autoclave y la temperatura se mantiene a 100° C durante 8 horas (4-5 atmósferas). el producto se echa en agua y el éter obtenido se separa. El alcohol se recupera por destilación. El compuesto obtenido se lava con un poco de disolución de sosa cáustica para separar el nitrofenol libre y finalmente se purifica por destilación. El rendimiento es del 75-80 % del teórico.

(22) ELMAR PROFFT, *Deut. Chem. Ztg.* 2, 194-7 (1950).

(23) WILLIAM M. CUMMING, I. VANCE HOPPER y T. SHERLOCK WHEELER. *Loc. cit.*, pág. 435.



Así mismo TSATSAS, DELABY, QUEVAUVILLER, DAMIENS y BLANPIN (24) describen un método muy análogo para la preparación del p-nitroisopropoxibenceno. Para ello 13,9 g de p-nitrofenol disueltos en una pequeña cantidad de alcohol etílico se mezclan con 5,6 g de hidróxido disueltos en una mínima cantidad de agua; la sal formada se lava con etanol frío y se coloca en un autoclave con 25 g de bromuro de isopropilo y 25 ml de etanol. Se mantiene durante 4 horas a 130° C; la sal inorgánica formada se separa filtrando con succión, se lava con etanol, se evapora el disolvente del filtrado, se adiciona agua y la mezcla se extrae 3 veces con éter. El extracto se lava con disolución diluida de hidróxido potásico y con agua; se evapora el éter y el residuo se destila a presión reducida. Da un 60 % de p-nitroisopropoxibenceno que hierve a 148° C a 11 mm, y funde a 33° C.

Adaptando estos métodos intentamos la preparación del compuesto que nos ocupa, para lo que operamos de la siguiente manera: Se disolvieron en 150 ml de agua 60 g de o-nitrofenol, 20 g de hidróxido sódico y 40 g de carbonato sódico. A la disolución se incorporaron 250 ml de isopropanol, se dejó enfriar y se añadieron 300 g de yoduro de isopropilo. Se colocó todo en un autoclave y se elevó la temperatura a 120° C manteniéndola así durante 10 horas. La presión resultante fue de 44,5 atmósferas. Después de este tiempo y una vez frío el autoclave, el producto de la reacción se filtró en un buchner con succión separándose un residuo sólido que se lavó con etanol. El filtrado se destiló sobre un baño de vapor para separar el disolvente y el residuo se vertió sobre agua y se llevó a un extractor continuo líquido-líquido donde se procedió a extraer con éter. El extracto etéreo se lavó hasta tres veces con solución de hidróxido sódico al 5 % y dos veces más con agua. Se secó sobre sulfato sódico anhidro, se evaporó el éter y el residuo se destiló a presión reducida. Recogimos la fracción que destiló exactamente a 150-151° C a 10 mm de presión.

Resultaron a partir de los 70 g de o-nitrofenol, 52,2 g de o-nitroisopropoxibenceno, lo que supone un rendimiento del 69%.

El procedimiento descrito, al requerir trabajar a presión, precisa autoclaves que han de ser de materiales especiales por las características corrosivas del o-nitrofenol, y ello nos ha hecho considerar la posibilidad de preparar o-nitroisopropoxibenceno trabajando en condiciones que no precisen de presión. Debemos considerar primero de qué manera podríamos realizar este propósito.

Para determinar el método preparativo más adecuado hemos de analizar el tipo de reacción a realizar y los factores que pueden influir tanto

(24) C. TSATSAS, R. DELABY, A. QUEVAUVILLER, R. DAMIENS y O. BLANPIN. *Ann. pharm. franc.*, 41, 607-21 (1956).



en la velocidad de reacción como en el rendimiento a lograr del producto deseado.

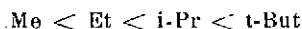
Desde luego la reacción de WILLIAMSON entre un derivado halogenado alifático y el ión *o*-nitrofenolato queda incluido dentro del tipo general de reacciones S_NA (sustitución nucleofílica alifática) y por tanto los factores primordiales que en ella pueden influir decisivamente para el caso que nos ocupa son, fundamentalmente, de dos tipos: Estructura de los compuestos reaccionantes y naturaleza del medio de reacción. Dentro del primer tipo quedarán incluidos, la naturaleza del radical sustituido, la del agente sustituyente y la del grupo desplazado; mientras que en el segundo estarán los factores debidos a los cambios en la composición del disolvente y los debidos a la temperatura.

Veremos el papel de cada uno de ellos y como pueden influir para decidirnos a seguir la técnica preparativa teóricamente más adecuada.

1.º—La estructura de los compuestos reaccionantes:

a) Naturaleza del radical sustituido.

Teniendo en cuenta que los efectos + I dentro de la serie de haluros primarios, secundarios y terciarios van en el orden

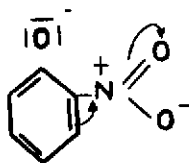


y que nos encontramos aquí en el caso concreto de un haluro alquílico secundario, estamos próximos al límite de los mecanismos mono y bimolecular (S_N1 y S_N2 , respectivamente), aunque más bien del lado del primero, tal y como se muestra en el esquema obtenido por INGOLD y HUGHES (25) (pág. siguiente) para la sustitución del halógeno en un haluro de alquilo por el grupo OH^- .

La velocidad de la reacción lleva por tanto la peor parte, si bien podríamos modificar la posición del llamado «punto crítico mecanístico» y favorecer claramente uno u otro mecanismo.

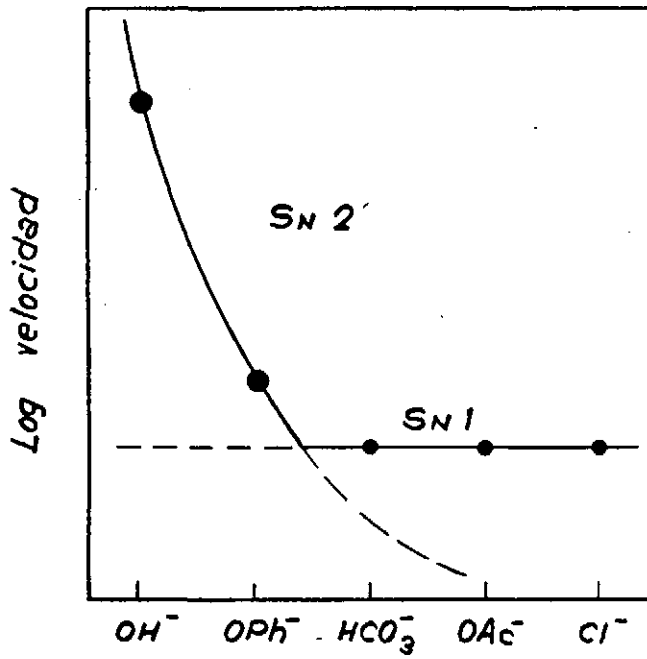
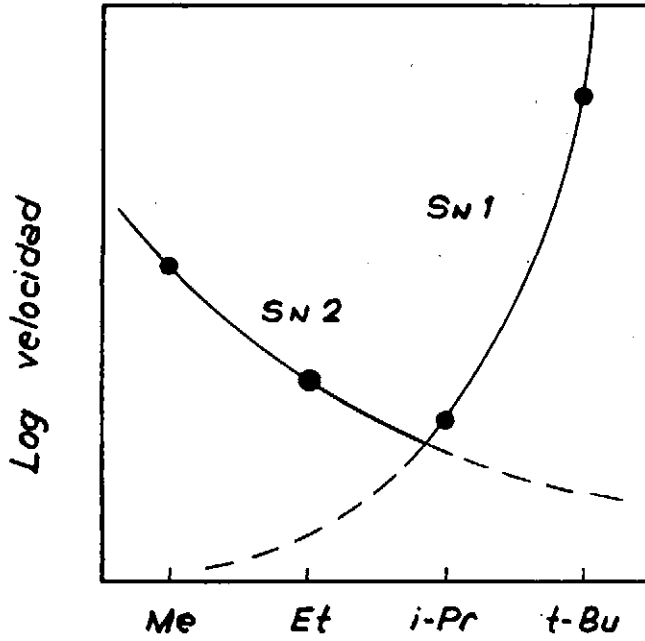
b) Naturaleza del agente sustituyente.

El anión *o*-nitrofenolato tendrá menos facilidad para ceder electrones que el anión fenolato, puesto que el grupo nitro desplazará electrones hacia sí, según



(25) E. D. HUGHES y C. K. INGOLD., *J. Chem. Soc.*, 244 (1935).

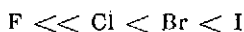




y hará que el oxígeno del ión fenolato ceda con más dificultad sus electrones al núcleo del carbono del compuesto a sustituir, que en el caso del fenol desprovisto de sustituyentes. Por tanto en la gráfica establecida por INGOLD (26), (segunda de la página anterior) el anión o nitrofenolato quedará colocado a la derecha del PhO^- , por lo que tendrá bastante tendencia a conducirse con preferencia con un mecanismo monomolecular, si bien, y como en el caso precedente nosotros podemos influir en el tipo de mecanismo alterando las condiciones físico-químicas de la reacción.

c) Naturaleza del grupo desplazado.

El grupo desplazado (en nuestro caso, el halógeno) tiene importancia decisiva en cuanto a la velocidad de la reacción y no en cuanto al mecanismo, puesto que los mismos factores que le hacen influir en el mecanismo monomolecular, lo hacen también en el bimolecular. En cuanto a la velocidad, se favorece en el orden



y la importancia relativa de esta serie puede juzgarse a partir de los datos comparativos observados en los trabajos de G. H. GRANT y C. N. HINSHELWOOD (27) y de E. D. HUGHES y U. G. SHAPIRO (28) en los que se pone de manifiesto la gran diferencia entre las velocidades, cuando el halógeno a desplazar es F o Cl, diferencia que se hace mucho menor entre el Cl y Br, y todavía más pequeña al pasar del Br al I, y en el orden que se indica en la serie anterior.

2.—Naturaleza del medio:

a) Cambios en la composición del disolvente.

Nuestro tipo de reacción corresponde al de un sustituyente con una carga neta (o-nitrofenolato) y un sustrato inicialmente sin carga. Suponiendo un mecanismo bimolecular el estado de transición supone una dispersión de la carga neta inicial, en cuyo caso un incremento en la polaridad del disolvente tendrá el efecto de una ligera disminución en la velocidad de la reacción. Si suponemos un mecanismo monomolecular, el sustrato, inicialmente sin carga, se desdobra en dos iones, con lo que una elevada polaridad del disolvente aumentaría grandemente la velocidad de la reacción.

(26) C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press. Ithaca, Nueva York, 1953, pág. 336.

(27) G. H. GRANT y C. N. HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.*, 258 (1933).

(28) E. D. HUGHES y U. G. SHAPIRO, *J. Chem. Soc.*, 1177 (1937).



Ahora bien, en disolventes bastantes polares la solubilidad del reactivo (o-nitrofenolato) es grande y por ende su concentración se hace mayor, con lo que se favorece un mecanismo bimolecular y con él un aumento en la proporción de olefina formada como subproducto en una reacción del tipo E_N2 . De ahí que en nuestro caso aunque, prescindiendo de la concentración del reactivo, un disolvente no polar debería provocar mayor proporción de olefina, la poca solubilidad del reactivo en dicho disolvente producirá el efecto contrario. Este conflicto explica que en la bibliografía aparezcan intentos, como los más arriba citados, en los que la reacción se lleva a cabo en un disolvente polar (alcohol-agua), y otros casos para la preparación de compuestos análogos en los que el disolvente empleado es del tipo no polar, como hemos de ver más adelante.

b) La temperatura.

Son dos los efectos que puede producir un cambio de temperatura sobre el tipo de reacción que nos ocupa. Por una parte un aumento lleva consigo la formación de mayor proporción de olefina, pero por otra una temperatura bastante baja puede conducir a una velocidad de reacción excesivamente lenta. En cada caso particular deben conjugarse estos dos factores en el sentido de obtener el mayor provecho posible.

A la vista de estas consideraciones teóricas hemos creído conveniente decidimos por aquellas condiciones que pueden favorecernos un mecanismo bimolecular, ya que requiere el empleo de disolventes no polares en los que si bien estará favorecida la formación de mayor proporción de olefina, formada como subproducto, por otro lado, la solubilidad del o-nitrofenolato en ellos será muy pequeña y con ello la concentración del ión sustituyente muy baja, dificultando así de una manera mucho más decisiva la formación de la referida olefina.

En cuanto al conflicto que plantea el efecto de la temperatura, hemos creído conveniente resolverlo prácticamente usando dos disolventes no polares, uno de baja temperatura de ebullición (acetona) y otro de alta temperatura de ebullición (ciclohexanona).

Los resultados obtenidos indican, tal como puede observarse más adelante, que es mayor el inconveniente de una reacción demasiado lenta, como en el caso de la acetona que el de la formación de alguna proporción de olefina (caso de la ciclohexanona).

Para la preparación con el empleo de acetona como disolvente, nos fundamentamos en el procedimiento descrito por C. F. ALLEN y J. W. G. GATER JR. (29) para el o-nitro-*n*-butoxibenceno y aplicada por G. STEINKAMP (30) para la obtención del o-nitrofenetol.

(29) C. F. H. ALLEN y J. W. G. GATES, JR. *Organic Synthesis*, Vol. 25, Werner Buchmann, Editor-in-chief, John Wiley and Sons, Inc. Nueva York, 1945, pág. 9.

(30) G. STEINKAMP VAN ESSEN, loc. cit., pág. C-178.



Para ello se ha operado de la siguiente manera:

Se hierve a reflujo calentando en baño de vapor una mezcla de 56 g de o-nitrofenol, 70 g de ioduro de isopropilo y 56 g de carbonato potásico anhidro con 400 ml de acetona seca en un matraz de fondo redondo de 1,5 litros provisto de un agitador mecánico. La ebullición se mantuvo durante 64 horas sin dejar de agitar, para evitar que se aglomere el sólido. Después de este tiempo se separa la acetona por destilación y se añaden al residuo 500 ml de agua. Se extrae el producto con tres porciones de 100 ml de éter. Los extractos etéreos se unen y se lavan con dos porciones de 100 ml de hidróxido sódico al 10 % y otras dos veces con 100 ml de agua; se elimina el éter por destilación a presión ordinaria y el aceite residual se destila a presión reducida y se recoge la fracción que destila a 154-156° C a 12 mm de presión. En este procedimiento frente al 75-80% de rendimiento descrito por ALLEN y GATES para el o-nitro-n-butoxibenceno el 80 % logrado por STEINKAMP para el o-nitrofenetol no pudimos conseguir, en ninguna de las experiencias realizadas, un rendimiento superior al 16 %.

Para realizar la reacción con el empleo de ciclohexanona como disolvente nos hemos apoyado en el método descrito por BRANCH y BRYNOR JONES (31) para la obtención del p-nitro-isopropoxibenceno y del 2, 4-dinitro-isopropoxibenceno. Hemos verificado el proceso de la siguiente manera:

En un matraz de fondo redondo provisto de un agitador y un refrigerante a reflujo se colocan 42 g de o-nitrofenol, 208 g de carbonato potásico anhidro, 62 g de ioduro de isopropilo y 500 ml de ciclohexanona. La mezcla se mantiene a ebullición hasta que queda solamente un pequeño sedimento. Al principio es preciso mantener una agitación muy viva y cuidar de no calentar demasiado porque se produce un fuerte desprendimiento de carbónico y se forma abundante cantidad de espuma. El tiempo preciso de calentamiento fue de cuatro horas, al cabo de las cuales quedó sólo un pequeño residuo sólido y el conjunto que inicialmente era roja naranja había pasado a marrón. Después de enfriado el matraz se filtró el residuo y se lavó con acetona repetidas veces, hasta que el líquido de lavado pasó totalmente incoloro.

El filtrado se evapora destilando primero en un baño de vapor y luego a presión reducida para separar toda la ciclohexanona y el residuo se echa sobre agua y se extrae con éter varias veces hasta que éste no se tiñe de pardo anaranjado. El extracto etéreo se lava sucesivamente con disolución diluida de hidróxido sódico (para separar el o-nitrofenol que haya podido quedar), agua, ácido sulfúrico diluido y agua, y se seca sobre sul-

(31) S. J. BRANCH y BRYNOR JONES. *J. Chem. Soc.*, 2921-6 (1955).

fato sódico anhidro. El éter se separó del éter nitrado aromático por destilación y el residuo se fraccionó bajo presión reducida. Se recogió la fracción de punto de ebullición 150-152° C a 10 mm de presión, y se obtuvieron aproximadamente 40 g de o-nitro-isopropoxibenceno, lo que equivale a un rendimiento del 40 %.

Como puede apreciarse de todo lo expuesto sobre los procedimientos utilizados en la preparación del o-nitro-isopropoxibenceno, lo mismo puede emplearse el trabajo a presión elevada como en las condiciones atmosféricas, y está claro, que aún con peores rendimientos, estas últimas resultan más asequibles al poderse verificar sin el uso de autoclaves que precisarían estar contruidos de materiales especiales para evitar el efecto corrosivo del nitrofenolato.

En cuanto a la utilización de distintas condiciones que puedan variar el mecanismo cinético de la reacción, también se ve como tanto en un caso como en el otro, los resultados pueden ser buenos pero no se pueden dejar de tomar en consideración ni la formación de subproductos, ni la influencia en la velocidad de reacción. De ahí que de los métodos verificados el que haya resultado más ventajoso sea el último, donde el empleo de un disolvente no polar de alta temperatura de ebullición a la vez de conducir a buen rendimiento hace que la reacción tenga lugar en un tiempo muy corto si se atiende a los tiempos requeridos para cualquiera de los otros métodos.

SÍNTESIS DEL O-O'-ISOPROPOXIHIDRAZOBENCENO

No fue posible encontrar en la bibliografía ninguna referencia sobre este compuesto, ni por tanto para la reducción del o-nitro-isopropoxibenceno al correspondiente hidrazocompuesto ni su posterior transposición en medio ácido para formar la o-o'-di-isopropoxibencidina. Por ello fue preciso adaptar el procedimiento descrito por GROGGINS (32) para la o-dianisidina y aplicado por STEINKAMP (33) para la o-difenetidina.

El método apuntado describe un procedimiento industrial para la obtención de la o-dianisidina, e implica en primer lugar, la reducción del o-nitroanisol en etanol, por adición intermitente y progresiva de polvo de cinc y NaOH, añadiendo el uno y el otro con tal velocidad que se mantenga un reflujo continuo. Después de la reducción se destila el alcohol calentando directamente con lo que queda un residuo espeso y granular, a partir del cual se extrae el hidrazoanisol con facilidad con la ayuda de

(32) D. H. GROGGINS. *Unit Processes in Organic Synthesis*. Mc. Graw-Hill Book Company, Inc. Nueva York and London, 1947, págs. 123-125.

(33) G. STEINKAMP VAN EBBEN, loc. cit., pág. C-178.



un disolvente. Esta extracción se hace con benceno y de él se aísla el producto puro por cristalización o destilación del disolvente.

La transposición a o-dianisidina se efectúa añadiendo ClH del 33 %, con lo que se aísla el clorhidrato de o-dianisidina, que después de separarlo por filtración se disuelve en agua hirviendo y se vuelve a filtrar.

El clorhidrato de o-dianisidina así logrado se suspende en agua y es transformado en o-dianisidina por adición de sosa hasta que la suspensión queda alcalina.

Esta receta presentaba el inconveniente de que al encontrarse explicada para un proceso industrial no era fácil adaptarla a un método asequible en el laboratorio, por ello acoplamos el método aproximándolo al indicado por ROJAHN-GIRAL (34) y CUMMING, HOPPER y WHEELER (35) para la bencidina y muy parecido al ya citado de STEINKAMP para la o-difenetidina. Por lo que operamos del siguiente modo:

Se colocaron 22 g de o-nitro-isopropoxibenceno con 50 ml de isopropanol en un matraz de fondo redondo de 250 ml de capacidad y provisto de tres bocas, una de las cuales se une a un refrigerante a reflujo, otra va provista de un agitador mecánico y la tercera con un tapón. Se calentó exteriormente con un baño de agua hasta ebullición. Agitando vivamente añadimos 2 g de disolución de hidróxido sódico (35-40° Bé) e inmediatamente se empieza por la tercera boca a incorporar polvo de cinc en pequeñas porciones. Después de las primeras adiciones de cinc puede suprimirse el calentamiento exterior (es muy interesante que la agitación sea eficaz) ya que la misma reacción suministra el calor suficiente para mantener el reflujo siempre que se cuide de añadir el cinc a intervalos suficientes para que no cese el reflujo. El conjunto agitado tiene inicialmente un color gris pardo y después de las primeras adiciones de cinc pasa a gris anaranjado por formarse el azoxiderivado correspondiente, después el líquido pasa a rojo intenso (azocompuesto) y hacia el final de la reacción es gris-amarillento claro. En este momento la reacción está prácticamente terminada.

También puede seguirse el curso de la reacción extrayendo pequeñas muestras del líquido del matraz y dejándolas caer sobre una cápsula de porcelana enfriada; aparecen hacia el principio de la reacción cristales rojo-amarillentos de azoxicompuesto, después cristales rojos del azo-isopropoxibenceno y últimamente un sólido cristalino de color amarillo limón que corresponde al hidrazo-derivado. Cuando esto se ha logrado se añaden todavía otros dos o tres gramos de cinc en polvo en pequeñas por-

(34) ROJAHN-GIRAL. *Productos Químicos y Farmacéuticos*. Tomo II. Editorial Atlante. S. A., México D. F., 1946, pág. 870.

(35) WILLIAM M. CUMMING, I. VANCE HOPPER y T. SHERLOCK WHEELER, loc. cit., págs. 166, 371 y ss.



ciones y a intervalos breves y después se vuelve a calentar exteriormente el matraz, siempre sin dejar de agitar, para mantener el reflujo, durante una hora más. En este tiempo se completa la reacción. La cantidad total de cinc añadida es de unos 35-36 g: cantidad que resulta superior a la empleada para la preparación del hidrazofenetol en la síntesis de STEINKAMP a la que se ha hecho referencia.

Una vez terminada la reacción se destila el isopropanol y se deja enfriar el residuo. Se añaden 200 ml de éter y se gita, se deja sedimentar y se decanta el líquido repitiendo la extracción en la misma forma tres veces más con 100 ml de éter cada una, hasta que el éter se separa totalmente incoloro. El color amarillo inicial del extracto etéreo se va oscureciendo poco a poco en contacto con el aire como consecuencia de la poca estabilidad al aire del hidrazocompuesto en solución e inmediatamente se oxida al azoderivado correspondiente.

Ello fue uno de los mayores inconvenientes con que nos encontramos en la preparación del o-o'-di-isopropoxihidrazobenceno pues a pesar de recurrir a varias técnicas (arrastré del disolvente en corriente de carbónico, evaporación muy rápida del éter para producir un enfriamiento intenso e impedir la oxidación y otras del mismo tipo) no fue posible en ningún caso obtener hidrazocompuesto en completo estado de pureza, pues si en alguna de las experiencias realizadas se logró inicialmente obtener principalmente hidrazocompuesto, al someter el producto a posteriores recristalizaciones para su purificación, no conseguimos evitar la oxidación, puesto que unos pocos minutos en contacto con el aire son suficientes para producir una intensificación del color hasta el rojo intenso del azoderivado correspondiente. Por ello y puesto que nuestro objeto era el aislamiento del producto de la transposición bercidínica preferimos prescindir de tales cuidados, aislar el o-o'-isopropoxiazobenceno y a partir de él verificar la transposición. Al evaporar la disolución etérea quedó una masa de pequeños cristales de color rojo muy intenso, que por recristalización de alcohol etílico se separó en forma de hermosas agujas rojas.

Su punto de fusión fue de 127-128° C.

Se obtuvieron 5,2 g de o-o'-di-isopropoxiazobenceno lo que equivale a un rendimiento del 28% aproximadamente.

TRANSPOSICIÓN BENCIDÍNICA HASTA O-O'-DI-ISOPROPOXIBENCIDINA

Para la obtención de la o-o'-di-isopropoxibencidina utilizamos también el camino propuesto por STEINKAMP VAN ESSEN, varias veces citado, para la preparación de la o-difenetidina, que es el compuesto más parecido de los encontrados en la bibliografía. Por las razones antedichas la



transposición bencidínica hubo de hacerse a partir del azocompuesto, precisando por tanto un agente reductor capaz de provocar la reducción del azo hasta hidrazoderivado que, en presencia de un medio ácido fuerte, se transpone inmediatamente para dar el correspondiente derivado bencidínico. De ahí que emplearemos la receta siguiente:

5 g de *o-o'*-di-isopropoxiazobenceno disueltos en 50 ml de etanol absoluto se colocan en un matraz de fondo redondo provisto de un refrigerante a reflujo y de un agitador. Se calienta el matraz con un baño de vapor hasta que el líquido hierve suavemente y entonces se va añadiendo lentamente una disolución de 10 g de cloruro estannoso en 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. Al comenzar la adición de la disolución clorhídrica de la sal estannosa aparece inicialmente un precipitado anaranjado-pálido que en sucesivas adiciones se oscurece hasta quedar de color gris violeta. El cloruro estannoso es el reductor más arriba mencionado que verifica la reducción previa a la transposición producida por el medio clorhídrico fuerte. No debe interrumpirse el calentamiento hasta que todo el ácido y el reductor han sido añadidos y una vez terminada la adición se calienta dejando que hierva durante otros 15 minutos. Se deja enfriar y se añaden otros 25 ml de ácido clorhídrico concentrado para precipitar como clorhidrato el resto de la *o-o'*-di-isopropoxibencidina que todavía pudiera quedar en disolución.

El precipitado está constituido principalmente por el clorhidrato del derivado di-isopropoxi-sustituído en *o-o'* de la bencidina al que acompañan otros subproductos formados en la reacción, principalmente el hidrocloruro de la *o*-isopropoxianilina formado en la ruptura del azoderivado. Se procede entonces a la separación del compuesto bencidínico de los subproductos citados y para ello se aprovecha la pequeña solubilidad de los sulfatos de las bencidinas en *p-p'*, para lo que a la disolución en agua caliente de la mezcla de clorhidrato obtenida en la transposición bencidínica se le añadió una disolución saturada de sulfato sódico y con ello precipita completamente todo el compuesto bencidínico como sulfato.

Se separa el precipitado por filtración y se lava bien con agua caliente hasta que las aguas de lavado no dan reacción ácida; el sulfato del derivado bencidínico todavía húmedo se calienta a 50° C con un poco de agua y se adiciona disolución de hidróxido sódico al 30% con agitación hasta que el líquido queda alcalino al tornasol. Una vez enfriado se separa la base por filtración y se seca a unos 60° C en un desecador de Abderhalden con acetona.

Se purificó por cristalización desde alcohol caliente, filtrando sobre carbón decolorante puesto que las disoluciones de este compuesto se oscurecen al aire y a la luz, al igual que sucede con la bencidina y todos sus

derivados. A la disolución alcohólica todavía caliente se adicionan unas gotas de agua que hace que la cristalización sea más fácil.

Se obtuvieron 0,75 g de o-o'-di-isopropoxibencidina (rendimiento aproximado del 15 %) en forma de hojillas brillantes de color gris violeta que se secaron a vacío en un desecador de Abderhalden a 100° C.

El punto de fusión del producto obtenido fué de 112-113° C, dato que se repitió después de verificar hasta tres cristalizaciones sucesivas en el mismo disolvente y con el mismo producto.

II.—SÍNTESIS DE LA *o-o'*-DI-*TERC*-BUTOXIBENCIDINA

En realidad, tal y como indicábamos, el procedimiento a seguir para la preparación del homólogo di-*terc*-butoxilado habría, en principio, de ser el mismo que para la *o-o'*-di-isopropoxibencidina, pero la obtención del *o*-nitro-*terc*-butoxibenceno no es posible realizarla por los mismos caminos que allí seguíamos para la síntesis del *o*-nitro-isopropoxibenceno, puesto que conforme a las conclusiones entonces sentadas, el proceso según la síntesis clásica de Williamson entre el derivado halogenado terciobutílico y el *o*-nitrofenolato debe conducirse totalmente con un mecanismo monomolecular, favorecido por un medio de reacción altamente polar, con lo que, volviendo a los conceptos allí vertidos, estaría tan favorecida la reacción de eliminación que prácticamente sería casi cuantitativa la formación de olefina. Por otro lado, emplear como allí, disolventes muy poco polares buscando menor solubilidad del ión sustituyente e impedir dicha reacción anormal no conduce a resultado positivo alguno. En unas experiencias comprobatorias verificadas por nosotros empleando *o*-nitrofenol y bromuro de terciobutilo en acetona seca en una ocasión y en ciclohexanona en otra, y en medio alcalino en ambos casos, para formar el fenolato correspondiente, no llegamos a ningún resultado apreciable en cuanto a la formación del éter nitrado esperado.

Nada tiene de extraño atendiendo a los extremos más arriba expresados y puesto que a idénticos resultados llegaron SEGALLER (36) en la reacción entre el fenolato sódico y el ioduro de butilo terciario, y LENGFELD (37) con el etilato potásico y el bromuro de butilo terciario.

(36) SEGALLER, *J. Chem. Soc.*, 103, 1154, 1421 (1913).

(37) LENGFELD, *Ann.*, 11, 40 (1889).

De ahí que los procedimientos descritos en la bibliografía para la preparación de los éteres alquil-terciarios-arílicos sin sustituyentes en el núcleo, estén basados casi siempre en reacciones de adición a un enlace no saturado. Así por ejemplo STEVENS y BOWMAN (38) preparan el éter *terc*-butilfenílico tratando fenol con isobutileno a 65° C en presencia de sulfúrico en cantidades que no deben exceder de 0,28 moles por ciento basados sobre la cantidad de fenol y logran rendimientos hasta del 35,7 %; y ROBERT H. ROSENWALD (39) emplea con los mismos materiales de partida un ácido carboxílico como catalizador y trabajando a temperaturas algo más elevadas (75-150° C). Los catalizadores que utiliza son los ácidos tricloroacético, oxálico o trinitrobenzoico.

Sin embargo la presencia del grupo nitro en orto en el éter que nos ocupa, permite seguir un camino no preparativo más asequible al poder recurrir a la síntesis de Williamson con el butilato alcalino y el derivado halogenado aromático *o*-nitro sustituido, por las razones que más adelante se expondrán.

Por tanto el camino de síntesis de la *o*-*o'*-di-*terc*-butoxibencidina que habrá de seguirse puede resumirse así:

Se emplean anilina y butanol terciario como productos de partida y por tanto incluye las siguientes preparaciones:

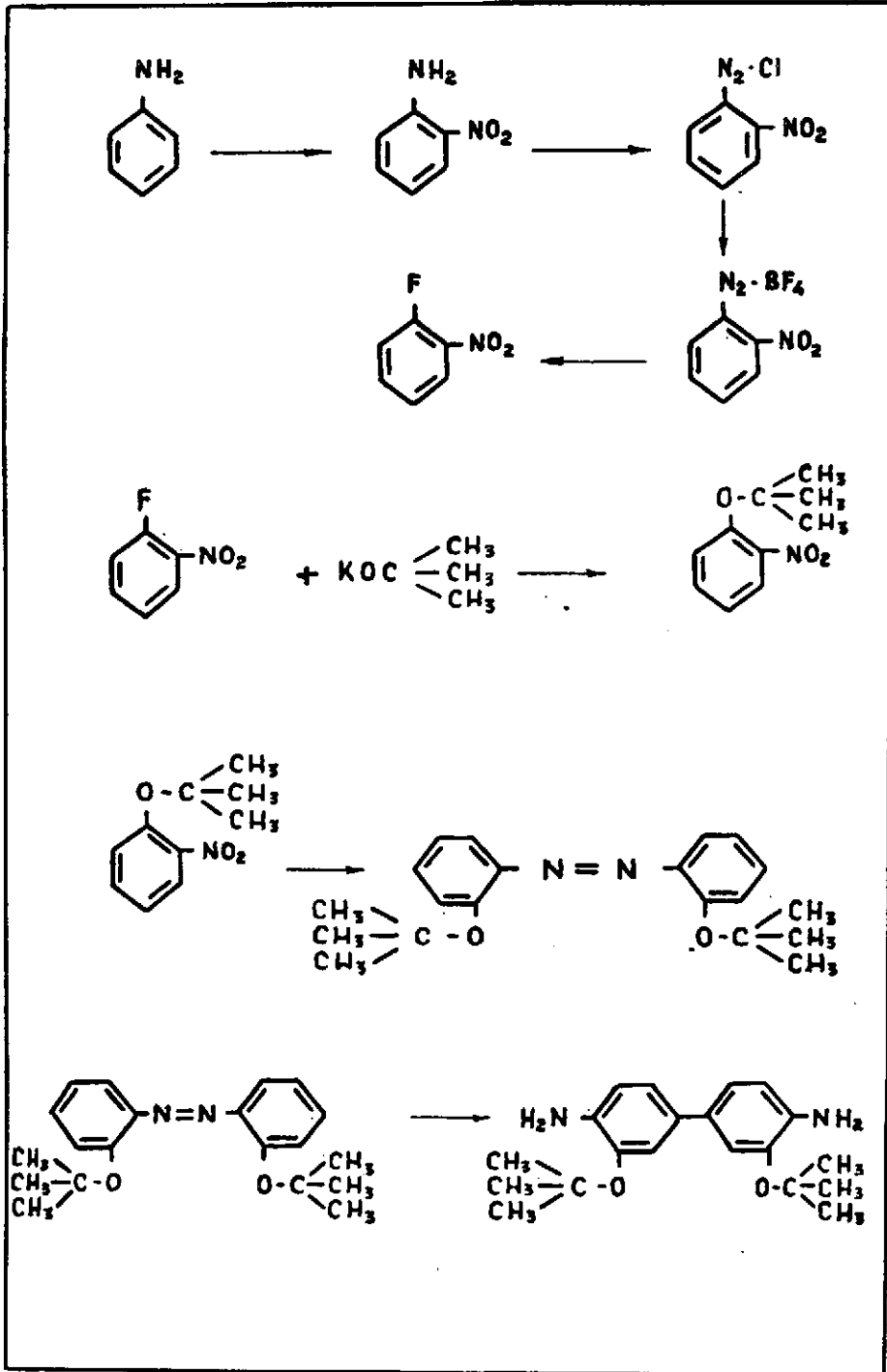
- a) Obtención de la *o*-nitroanilina.
- b) Preparación del derivado halogenado *o*-nitro-sustituido. El compuesto empleado corresponde al derivado fluorado por las razones que luego se aducen.
- c) Síntesis del *o*-nitro-*terc*-butoxibenceno.
- d) Reducción del compuesto anterior a *o*-*o'*-di-*terc*-butoxiazobenceno.
- e) Transformación por transposición bencidínica del derivado precedente en *o*-*o'*-di-*terc*-butoxibencidina.

OBTENCIÓN DE LA *o*-NITRO ANILINA

Se preparó la *o*-nitroanilina por dos caminos diferentes con el fin de poder estudiar las características de cada uno de los métodos y sus rendimientos posibles. En un caso se empleó la nitración directa de la acetanilida con ácido nítrico en acético glacial, que orienta, al grupo nitro entrante, a la posición orto, con preferencia. Por otro lado se estudió el método indirecto que consiste en proteger previamente la posición 4- de

(38) DONAL R. STEVENS y ROBERT S. BOWMAN., U. S. 2. 655.546, Oct. 13 (1953).

(39) ROBERT H. ROSENWALD, U. S. 2.477.091, julio, 26 (1949).



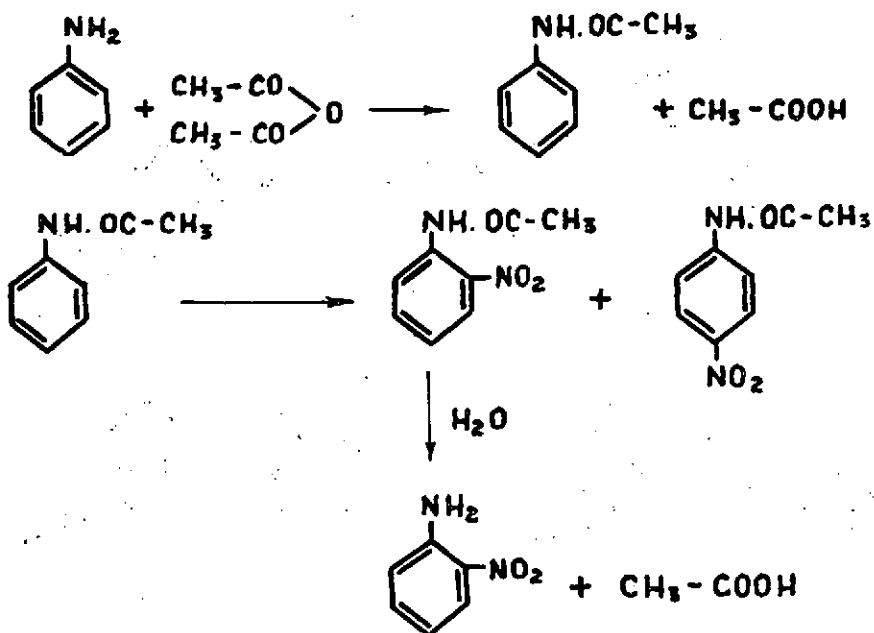
la anilina con un grupo $-SO_3H$ y nitrar en 2- para eliminar por último el grupo $-SO_3H$ previamente introducido.

El método directo se realizó tal y como describe T. H. WEYL (40) operando de la siguiente manera:

Se disuelven 45 g de acetanilida (que había sido obtenida por adición de anhídrido acético sobre una suspensión en agua de anilina) en 22 g de ácido acético glacial y aunque algunos cristales se separan por enfriamiento se disuelven de nuevo en el curso de la reacción.

Por otra parte se disuelven 23 g de ácido nítrico de densidad 1,5 y 1 g de urea en 23 g de acético glacial. Después de enfriada totalmente la mezcla ácida se añade lentamente sobre la disolución de acetanilida, teniendo la precaución de enfriar continuamente. Se deja reposar la mezcla durante 24 horas y se precipita entonces por adición de 70 g de hielo. El magma formado se filtra a la trompa y la parte insoluble se lava sobre el filtro primero con la misma mezcla y posteriormente con agua.

Mientras que la p-nitroacetanilida queda sobre el filtro, el derivado o-nitrado, pasa a la disolución comunicándole un color pardo anaranjado. La o-nitroacetanilida contenida en el líquido, se saponificó después de un reposo de 24 horas. La reacción es:



(40) TH. WEYL, *Les méthodes de la Chimie Organique*. Tome IV, Dunoud, Editeur, 1920, pág. 1.030.

Este procedimiento contrariamente a lo indicado en la bibliografía no nos dió el rendimiento deseado aunque se repitió la operación varias veces con el mayor cuidado, y de ahí que nos hayamos decidido a comprobar el método indirecto, con protección de la posición «para» al grupo amino, y posterior nitración.

La reacción puede hacerse bien por el método clásico a partir de la acetanilida, o por el procedimiento descrito por H. ADKINS, S. M. Mc ELVAIN y M. W. KLEIN (41) para la obtención del ácido sulfanílico por sulfonación directa de la anilina. Preferimos este segundo procedimiento que implica más novedad y por conducir a mayores rendimientos. En esencia el método consiste en la reacción del ácido sulfúrico con la anilina para formar el sulfato ácido de la anilina ($C_6H_5NH_2 \cdot H_2SO_4$) compuesto que por pérdida de agua forma el ácido fenilsulfamínico ($C_6H_5NHSO_3H$). Y éste como todos los derivados de la anilina con grupos directamente unidos al átomo de nitrógeno del grupo amina, sufre, bajo determinadas condiciones, migración del grupo $-SO_3H$ hasta la posición «orto» o «para» según las condiciones de reacción. Así, cuando la temperatura de reacción es inferior a $50^\circ C$ se forma mayor proporción de ácido o-sulfónico; la sulfonación a temperaturas bajas y particularmente en presencia de exceso de ácido sulfúrico produce con preferencia el isómero «meta»; pero la formación de ácido sulfanílico es fácil lograrla aunque lentamente por calentamiento prolongado hasta que se completa la reacción. Ahora bien, el empleo de ácido sulfúrico fumante hace que la reacción se verifique mucho más rápidamente aunque la anilina sufre en este caso considerable descomposición. De ahí que hayamos operado de acuerdo con MANN y SAUNDERS (42) aprovechando las ventajas del empleo del ácido sulfúrico fumante pero evitando la posible descomposición de la anilina, adicionándole previamente ácido sulfúrico concentrado con lo que se forma sulfato ácido de anilina mucho más resistente a la descomposición.

De este modo pudo acortarse el tiempo de reacción a poco más de una hora en lugar de las 5-6 horas precisas cuando la reacción se hace sin el empleo del ácido sulfúrico fumante.

Por ello hemos operado de la siguiente manera:

A 750 g de ácido sulfúrico concentrado, se añaden lentamente 300 g de anilina recientemente destilada, procurando una agitación eficaz. La mezcla se enfría por inmersión del matraz en agua fría. El sólido blan-

(41) HOMER ADKINS, S. M. Mc ELVAIN y M. W. KLEIN. *An Introduction to the Practice of Organic Chemistry in the Laboratory*. Mc. Graw-Hill Book Company. Nueva York y Londres, 1940, págs. 77 y ss.

(42) MANN y SAUNDERS. *Practical Organic Chemistry*. Longmans, Green and Co. Nueva York, 1936, págs. 51 y 52.



co que se separa entonces corresponde al sulfato ácido de anilina. Se va añadiendo con precaución una mezcla de 500 g de ácido sulfúrico fumante con el 20 % de SO_3 y 500 g de ácido sulfúrico concentrado, de manera que la mezcla caiga gota a gota sobre el sulfato ácido de anilina agitado, y después se calienta el matraz en un baño de aceite entre 180-190° C (temperatura tomada con un termómetro introducido en la mezcla de reacción) continuando el calentamiento hasta que un ensayo realizado dejando caer unas gotas del líquido de reacción sobre algunos mls de NaOH 2 n no separó anilina de la disolución. Se necesitó aproximadamente hora y media para que la reacción llegara a término y entonces se deja enfriar la mezcla y se agita fuertemente mientras se añaden unos 500 ml de agua fría produciéndose así la separación del ácido sulfanílico en cristales. Estos cristales se filtraron y lavaron varias veces con agua fría, recristalizando posteriormente en agua caliente. Su punto de fusión-descomposición fue de 286-288° C que corresponde al ácido sulfanílico puro.

Como se partiera de 300 g de anilina y la cantidad de ácido sulfanílico obtenido fue de 410 g el rendimiento corresponde al 79 % del teórico.

Este compuesto se llevó a nitración para formar el ácido 3-nitrosulfanílico y la nitración se realizó empleando como agente nitrante mezcla sulfonítrica que contenía 200 g de ácido nítrico (densidad, 1,36) y 300 g de ácido sulfúrico concentrado (98 %) por cada 500 g de mezcla. La reacción se efectuó enfriando con hielo y sal para evitar un exceso de temperatura que podría dar lugar a compuestos de mayor grado de nitración.

El ácido nitrado se aisló como sal de bario de la que se recuperó por tratamiento con ácido sulfúrico.

Para la eliminación del grupo sulfónico se utilizó el método propuesto por L. EHRENFELD y M. PUTERBAUGH (43), y para ello hemos procedido de la siguiente manera:

En un matraz de fondo redondo de 1.000 ml provisto de un refrigerante a reflujo, se colocan 73 g de ácido nitrosulfanílico obtenido por el procedimiento anterior, junto con una mezcla caliente compuesta por 259 ml de sulfúrico concentrado de peso específico 1,84 y 220 ml de agua. Después que se ha disuelto prácticamente todo, se calienta la mezcla de reacción hasta mantener un reflujo suave durante una hora, si bien debe continuarse calentando para lograr que refluje hasta un total de 3 horas con lo que se da tiempo a completar la reacción. Resulta así una disolución oscura que se deja enfriar y se va dejando caer lentamente sobre 4 litros de agua fría. Una vez frío el precipitado denso que se forma, de color

(43) LOUIS EHRENFELD, y MILTON PUTERBAUGH. *Organic Syntheses*. Collective Volume I. Second Edition.—John Wiley and Sons, Inc. Nueva York, 1944, pág. 388.

anaranjado, se filtra a la trompa. El precipitado se seca al aire y se pesa resultando unos 22 g que funden a 68-70° C. El filtrado se vuelve de nuevo al matraz en donde se procede a alcalinizar ligeramente con disolución de NaOH al 50 %« Después se aciduló débilmente al tornasol con ácido sulfúrico teniendo presente que como en esta neutralización se libera gran cantidad de calor, la mezcla hay que enfriarla antes de filtrar de nuevo. Esta segunda porción pesa unos 7-8 g y funde a 69-70° C.

Las dos porciones así obtenidas se unen y se recristaliza de agua hirviendo empleando un litro de agua por cada 9 g de o-nitroanilina. La disolución caliente se filtra rápidamente y el filtrado se enfría precipitando entonces en cristales la o-nitroanilina. El producto se seca y entonces presenta un color pardo anaranjado, funde a 70-71° C y resulta un rendimiento de 18 g.

Las cantidades obtenidas son superiores por este procedimiento aunque resulta más largo que por el método de nitración directa con nítrico-acético glacial; pero con todo nos parece más conveniente ya que la única reacción que puede resultar pesada es la formación del ácido sulfanílico, si bien empleando las condiciones descritas se reduce el tiempo de operación considerablemente, y se evita la formación de dos o tres isómeros. Nos induce a pensar así, el rendimiento final y el hecho de que en todos los procesos necesarios sean fácilmente aislables los respectivos productos.

PREPARACIÓN DEL O-FLUORNITROBENCENO

Un método excelente para la introducción del fluor en un núcleo aromático es el descrito por BALZ y SCHIEMANN (44). El método supone dos etapas: 1.º, la preparación y aislamiento del fluoborato de diazonio seco, y 2.º, la descomposición controlada de esta sal por medio del calor para dar el fluoruro aromático, nitrógeno, y trifluoruro de boro; según esquema de la página siguiente.

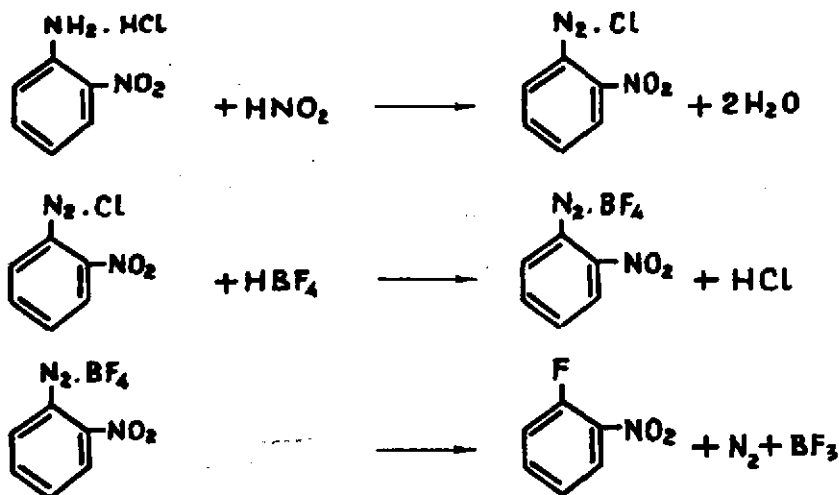
El hecho que hace posible la reacción de SCHIEMANN es la marcada estabilidad de los fluoboratos de diazonio secos, lo que permite guardarlos sin que sufran descomposición, si bien cuando se precisa descomponerlos, salvo raras excepciones, es fácil lograrlo sin más que calentarlos a la temperatura adecuada para cada uno de ellos.

(44) BALZ y SCHIEMANN., *Ber.*, 60, 1186 (1927).



De ahí que empleáramos para la preparación del fluoborato de o-nitro-bencenodiazonio la reacción de Schiemman por el método propuesto por D. T. FLOOD (45) para la preparación del fluorbenzenceno y operamos de la siguiente manera:

En un vaso de 500 ml se prepara una mezcla de 35 ml de agua y 42 ml de ácido clorhídrico concentrado (peso específico, 1,19) y se agita mecánicamente mientras se enfría fuertemente con una mezcla frigorífica de hielo y sal. Se pesan 55,2 g de o-nitroanilina y se prepara una disolución de 30 g de nitrito sódico en 150 ml de agua. Una vez que la temperatura



del ácido ha disminuído por debajo de 5° C se le añade la tercera parte aproximadamente de la o-nitroanilina y se empieza entonces la diazotación añadiendo lentamente la disolución del nitrito, y procurando que la temperatura quede por bajo de 7° C. De vez en cuando se añaden nuevas porciones de o-nitroanilina de forma que siempre haya un exceso de sustancia sin disolver. Toda la amina queda añadida mientras se incorpora aproximadamente la mitad de la disolución del nitrito, y se termina la diazotación cuando da resultado positivo el ensayo del ácido nitroso libre con papel de ioduro y almidón.

Esto requirió la adición de la casi totalidad de la disolución del nitrito.

(45) D. T. Flood, *Organic Syntheses, Collective, Volume II*, John Wiley and Sons, Inc Nueva York, 1944, pág. 208.

A la vez que se efectúa la diazotación se prepara el ácido fluobórico añadiendo en pequeñas cantidades 25 g de ácido bórico en escamas sobre 80 g de ácido fluorhídrico del 40 %. La adición se efectúa en un recipiente de polieteno que se agita y mantiene frío por inmersión en agua de hielo para evitar que la temperatura del ácido se eleve por encima de 20-25° C. La agitación se hace con sumo cuidado, pues al caer el ácido sobre la piel produce quemaduras extraordinariamente dolorosas, por ello resulta conveniente proteger las partes expuestas del cuerpo; así mismo debe hacerse la operación en una vitrina de gases. Hay que procurar no añadir nuevas cantidades de ácido bórico hasta que la adición precedente se haya disuelto totalmente. La disolución a 0° C del ácido fluobórico así obtenida se vierte sobre la disolución del cloruro de o-nitrobenceno-diazonio que se ha enfriado por debajo de 0° manteniéndola en una mezcla frigorífica de hielo y sal. La adición debe efectuarse bastante rápidamente pero procurando que la temperatura de la disolución no pase de 10° C, por lo que lo más conveniente es efectuar la adición en dos veces sin dejar entre cada una de ellas más de un minuto de tiempo y procurar que el enfriamiento resulte eficaz. Se requiere en esta fase una agitación poderosa para remover el espeso precipitado que se forma. Después de media hora de agitación se filtra a la trompa la masa de color pardo con un embudo de Buchner. El sólido cristalino de color pardo, se lava primero con unos 100 ml de agua de hielo, con igual volumen de metanol y con unos 150 ml de éter etílico. El producto sólido debe exprimirse lo mejor posible después de cada lavado ya que es importante para que resulte estable que resulte perfectamente seco.

Se obtuvieron 88 g de fluoborato de o-nitrobencenodiazono seco que corresponden a un rendimiento del 52,3 %.

DESCOMPOSICIÓN DEL FLUOBORATO DE O-NITROBENCENODIAZONIO

La preparación del o-nitrofluorobenceno por descomposición del fluoborato obtenido como se ha descrito, se intentó hacer tal y como se describe en el método indicado para la preparación del fluorobenceno, consistente en calentar el fluoborato de diazonio en un matraz provisto de refrigerante para destilar y de tres colectores enlazados y sumergidos en agua fría, pero no fue conveniente porque la reacción en cuanto se inicia con un pequeñísimo calentamiento se hace excesivamente vigorosa y aún enfriando el matraz de reacción con agua y hielo, resulta tan violenta que se descompone toda la sal formando una masa resinosa y apenas si destilan algunas gotas de o-fluornitrobenceno.

Se describen algunos procedimientos para evitar esta descomposición excesiva como el de J. C. BRUNTON y H. SUSCHITZKY (46) mezclando el derivado fluorado del o-nitrobenzenodiazonio con otros fluorderivados aromáticos más estables; o bien, según el procedimiento descrito por ARTHUR ROE (47) para el m-nitrocompuesto, diluirlo con un material inerte (arena, barita o fluoruro sódico). Esta modificación nos ha proporcionado un resultado satisfactorio.

Se ha realizado de la siguiente manera:

En un matraz de 250 ml conectado por medio de un codo ancho a un refrigerante enfriado con agua, unido a su vez, a un segundo matraz de 250 ml de capacidad, que actúa como receptor, y que lleva una segunda boca conectada con un sifón, se coloca una mezcla íntima de 13 g de fluoborato de o-nitrobenzenodiazonio y 36 g de sulfato de bario precipitado. Se calienta con cuidado y con ayuda de la llanita de un micro-mechero la superficie de la mezcla en contacto con el vidrio del matraz hasta que se inicia la descomposición, siendo precisos varios calentamientos para completar la reacción. Finalmente se calienta con más intensidad, aunque también suavemente, para acabar de descomponer el producto que pudiera quedar.

Sobre el residuo del matraz, el colector y el condensador se hace una extracción con éter agitando varias veces para facilitar la extracción. El éter se filtra, y se lava con disolución de hidróxido sódico al 5 %, después dos veces con agua y se seca sobre sulfato sódico anhidro. Una vez seco, se separa el éter destilando sobre un baño de vapor y el residuo se destila después recogiendo la fracción que hierve entre 213 y 215° C o entre 110 y 112° C cuando la destilación se hace a 30 mm.

El rendimiento obtenido no pudo sobrepasar del 17 % referido a fluoborato en ninguna de las experiencias realizadas. El rendimiento indicado por ROE oscila entre el 10 y 19 %.

SÍNTESIS DEL O-NITRO-TERC-BUTOXIBENCENO

No aparece en la bibliografía referencia alguna sobre este compuesto, de ahí que al estudiar algún método posible para su síntesis, hayamos de detenernos a considerar el mecanismo de la reacción y los factores que lo determinan, lo que nos ayudará a encontrar el método adecuado.

Como en el caso de la preparación del o-nitroisopropoxibenceno la reacción consiste también en una sustitución nucleofílica, sólo que ahora

(46) C. J. BRUNTON y H. SUSCHITZKY., *J. Chem. Soc.*, 1035 (1955).

(47) ARTHUR ROE. *Organic Reactions*. Vol. V. John Wiley and Sons, Inc. Nueva York, 1949, pág. 212.



es aromática y con muchísimas probabilidades de conducirse bajo un mecanismo bimolecular por la dificultad que encuentra el halógeno de arilo para una ruptura heterolítica, más aún cuando, como en nuestro caso, existe en posición «orto» un grupo nitro que por atraer electrones dificultará todavía más la ruptura y consiguiente salida del halógeno como anión.

En cuanto a una sustitución nucleofílica del tipo bimolecular, el efecto del grupo nitro será el de favorecer sensiblemente la reacción. Los datos existentes en la bibliografía confirman dicho aserto y nos hacen esperar con toda probabilidad un mecanismo bimolecular según indican A. F. HOLLEMAN y J. W. BEEKMAN (48).

La naturaleza del grupo saliente influye considerablemente en la velocidad de la reacción. A partir de los datos recopilados por BUNNETT y ZAHLER (49) se deduce la enorme ventaja que supone el uso del fluor como sustituyente a reemplazar y que queda reflejado en los resultados obtenidos por BOLTO, MILLER y WILLIAMS (50).

Aunque es indudable la importancia que para la velocidad de la reacción tiene el grupo entrante, no es éste un factor que esté en nuestras manos modificar, puesto que vamos buscando concretamente la introducción del grupo terciobutoxido, si bien es de esperar que, dada su estructura, se comporte como un buen reactivo nucleofílico con el inconveniente que supone su excesivo volumen.

De lo expuesto podemos llegar a la conclusión de que lo que concretamente nos interesa en nuestro caso, es el uso del fluor como grupo a sustituir, y de ahí que sigamos las directrices propuestas por WHALLEY (51), según el cual el 1-fluor-2, 4-dinitrobenceno reacciona con alcoholes tanto primarios como secundarios y terciarios en benceno y en presencia de trietilamina mientras que el 4-fluornitrobenceno y el ciclohexanol no reaccionan en similares condiciones, pero sí tiene lugar la reacción cuando se hace en presencia de *tert*-butoxido de potasio en butanol. Por ello, BOWDEN y GREEN (52) obtienen de esta manera el éter *p*-nitrofenilbutílico terciario haciendo la reacción en ausencia de ciclohexanol.

De aquí que hayamos seguido el método de la siguiente manera:

En un matraz de 100 ml provisto de refrigerante a reflujo se colocan 42 g de potasio metálico con 60 ml de alcohol butílico terciario seco y se calientan juntos sobre un baño de vapor hasta que todo el potasio ha reac-

(48) A. F. HOLLEMAN y J. W. BEEKMAN., *Proc. Koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap*, 6, 327 (1903).

(49) J. F. BUNNETT y R. E. ZAHLER., *Chem. Revs.*, 49, 273 (1951).

(50) BRIAN A. BOLTO, JOSEPH MILLER y VICENT A. WILLIAMS., *J. Chem. Soc.*, 2926-9, (1955).

(51) ALTHOUGH WHALLEY, *J. Chem. Soc.*, 2241 (1950).

(52) K. BOWDEN y P. N. GREEN., *J. Chem. Soc.*, 1795-8 (1954).

cionado. Se deja enfriar y después se adicionan 15 g de o-fluornitrobenzeno en una sola adición con lo que todo el líquido queda de un color marrón oscuro. Se calienta la mezcla sobre un baño de vapor durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se echa el contenido del matraz en agua y se extrae con éter varias veces hasta que el éter no se tiñe de pardo amarillento. Se reúnen las distintas fracciones etéreas y se lavan con disolución diluída de NaOH, dos veces y otras dos veces con agua y se secan sobre sulfato sódico anhidro; una vez seco se separa el éter por destilación sobre baño de vapor y el residuo se destila a presión reducida, separándose primero el butanol residual y luego otra fracción consistente en un aceite de color marrón rojizo y con fuerte olor que recuerda al del nitrofenol, que destiló entre 205 y 210° C a 15 mm.

PREPARACIÓN DEL O-O'-DI-TERC-BUTOXIAZOBENCENO

Para la reducción del o-nitro-*terc*-butoxibenceno hasta el hidrazo-compuesto correspondiente seguimos parecida técnica a la detallada anteriormente para la preparación del o-o'-di-isopropoxihidrazobenceno, aunque como en aquel caso las dificultades que presentó el aislamiento de la especie hidrazo nos decidieron una vez más, por la separación del azoderivado, ya que la transposición bencidínica subsiguiente puede lograrse igualmente a partir de él, sin más que emplear, como hicimos allí, un agente reductor juntamente con el ácido que provoca la transposición a partir del hidrazo-compuesto ocasionalmente formado en la reacción, tal y como describen JACOBSON y sus colaboradores (53).

Es preciso introducir algunas modificaciones en la técnica a seguir, puesto que si bien los éteres son generalmente estables a los álcalis, hay algunas excepciones. Los éteres fenólicos con sustituyentes negativos, como el grupo nitro de nuestro caso, hacen a éstos más susceptibles a la hidrólisis por los álcalis (54). Esta propiedad debe tomarse aquí muy en consideración puesto que tal vez por el volumen grande del grupo *terc*-butoxi la hidrólisis tiene lugar con mucha más rapidez y como consecuencia de ella puede llegar a obtenerse el producto totalmente desprovisto de los grupos alcoxilos. Ello pudimos comprobarlo experimentalmente puesto que en una experiencia realizada hirviendo algún tiempo la disolución alcohólica-alcalina del derivado nitrado antes de incorporar las primeras porciones de cinc nos encontramos con el contratiempo de que el producto de la reacción había perdido los grupos *terc*-butoxido.

(53) JACOBSON y cols., *Ann.*, 428, 76 (1922).

(54) LE FÉVRE, SAUNDERS y E. E. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1168 (1927); Fox y E. E. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1118 (1930).



De todo esto puede quedar patente, la conveniencia de emplear en la reacción como disolvente el alcohol del mismo radical que el grupo alquilo del éter nitrado, para evitar posibles sustituciones del radical alquílico del éter por el del disolvente. Por esto en el caso de la bencidina dipropoxilada se utilizó isopropanol como disolvente y en la síntesis que detallamos, butanol terciario.

La técnica operativa empleada con buen resultado fue la siguiente:

En un matraz de fondo redondo de 250 ml de capacidad provisto de refrigerante a reflujo y de un agitador mecánico, se colocaron 25 g de *o*-nitro-*terc*-butoxibenceno disueltos en 30 ml de alcohol butílico terciario. Se calentó la mezcla hasta ebullición, y entonces, y agitando vigorosamente se añadió una pequeña cantidad de cinc en polvo e inmediatamente unas gotas de disolución de hidróxido sódico (35-40° Bé), continuando la adición alternada del polvo de cinc y el álcali hasta que se han añadido unos 6 g de la disolución de hidróxido sódico. Por entonces el color del líquido es rojo oscuro si bien en los primeros momentos de la reacción presentaba un color marrón intenso. Es fácil comprobar estos cambios de color sacando con una varilla unas gotas del líquido de reacción que se dejan caer sobre una cápsula de porcelana o papel de filtro.

Aunque en el caso de la reducción del *o*-nitroisopropoxibenceno y en sus homólogos *o*-nitroanisol y *o*-nitrofenetol no es preciso mantener el calentamiento durante toda la reacción, puesto que las mismas adiciones de cinc producen el calor necesario para mantener el reflujo, en este caso es preciso no interrumpir el calentamiento durante todo el tiempo que dura la reacción.

El resto del cinc hasta unos 40-45 g se continúa añadiendo gradualmente, y una vez incorporada toda la cantidad indicada el líquido de reacción está de color amarillo claro. Todavía debe hacerse un calentamiento adicional de una hora para completar la reacción.

Después se separa el butanol por destilación y el residuo constituido por el hidrazoderivado, el cincato sódico y el cinc residual, ya frío se extrae con éter varias veces hasta que ésta deja de teñirse de color amarillo. Los extractos etéreos reunidos se lavan con agua dos o tres veces y se seca sobre sulfato sódico anhidro. Se destila el éter y el residuo se disuelve en etanol para cristalizar el *o*-*o'*-*di-terc*-butoxiazobenceno. No se ha logrado de esta manera la cristalización del compuesto y aunque se intentó con alcohol-acuoso, benceno y éter no pudo en ningún caso llegarse a la obtención de cristales.

Pensando que pudieran contener bastante cantidad de nitroderivado que hubiera quedado sin reducir procedimos a su separación arrastrán-

dolo en corriente de vapor, conforme indica HICKINBOTTON (55) para la purificación de este tipo de compuestos. No obstante, después de este tratamiento tampoco se logró la cristalización con ninguno de los disolventes indicados.

Cabe esperar, puesto que la disolución inicialmente amarilla se tiñó de rojo pardo intenso mucho más rápidamente que en el caso del homólogo iso-propoxi, que el producto final obtenido no responda exactamente a la especie azo sino que esté constituido por una mezcla de azo- y azoxicompuesto de difícil cristalización, o bien que el azoderivado resulte difícil de cristalizar. Puede pensarse con más fundamento lo primero puesto que se realizaron varias reducciones en el caso del o-nitroisopropoxibenceno y no en todas se llegó a obtener el producto de la reacción cristalizada, ya que se aislaba en forma de un aceite de color rojo intenso.

Un ensayo que nos confirmó más en la idea de que el producto final de la reacción estuviera constituido por la mezcla de los azo y azoxiderivado es el hecho de que su disolución alcohólica separa al ir poco a poco añadiendo agua, un aceite de color oscuro (posiblemente nitroderivado sin reducir), y un precipitado tan fino que no fue posible recoger sobre el filtro, de color primeramente amarillo (posiblemente, azoxiderivado), que con más cantidad de agua quedó de color naranja (tal vez mezcla de azo y azoxiderivado).

De todos modos y a la vista de que en ninguno de los intentos para cristalizar la especie se pudo lograr, decidimos llevar el aceite espeso de color rojo pardo así aislado, a la transposición bencidínica y comprobar con el producto de ella, si los derivados esperados de la reducción del nitrocompuesto habían sido logrados, puesto que es factible, como se sabe, verificar la transposición a partir de los azo e incluso azoxicompuestos sin más que hacerla en presencia de un agente reductor que previamente los lleve hasta función hidrazo.

TRANSPOSICIÓN BENCIDÍNICA HASTA O-O'-DI-TERC-BUTOXIBENCIDINA

10 g del aceite obtenido en la operación anterior se disuelven en 25 ml de alcohol etílico absoluto, se ponen en un matraz con agitador mecánico y refrigerante a reflujo y se calientan hasta ebullición. Entonces se añade agua destilada hasta que aparece un precipitado de color anaranjado. Después se añade lentamente una disolución de 20 g de cloruro estannoso en 50 ml de ClH concentrado, con lo que el precipitado se disuelve totalmen-

(55) WILFRED JOHN HICKINBOTTON. *Reacciones de los Compuestos Orgánicos*. Manuel Marín, Barcelona, 1950, pág. 386.



te y el líquido queda de color gris-violáceo. Se calienta el matraz manteniendo el reflujo hasta media hora, y después se deja enfriar. Una vez frío se añaden otros 30 ml de ácido clorhídrico concentrado y se filtra el líquido.

El filtrado se neutraliza con disolución de NaOH al 30% aproximadamente y en el momento de la neutralización aparece abundante precipitado blanco de una mezcla de *o-o'*-di-*terc*-butoxibencidina e hidróxidos de estaño. Se continúa añadiendo disolución de hidróxido sódico hasta que el líquido queda francamente alcalino, con lo que el precipitado formado por hidróxido de estaño se redisuelve al pasar a estannito y estannato sódicos. Es conveniente hacer la neutralización enfriando e incorporando la disolución de NaOH lentamente, pues se eleva demasiado la temperatura y puede pasar a la disolución parte de la base.

Como sucede en la transposición bencidínica del derivado di-isopropoxilado antes descrita, aparecen aquí subproductos formados como consecuencia de reacciones anormales, principalmente ruptura del grupo azo. Para separarlos se recurre a la técnica de transformarlos en sulfatos, de los que el correspondiente al derivado bencidínico es poco soluble. Para ello, el precipitado obtenido en la alcalinización del líquido de reacción se trata con ácido clorhídrico diluido y se calienta hasta su total disolución, añadiendo entonces una disolución saturada de sulfato sódico, con lo que aparece un precipitado constituido por el sulfato del compuesto bencidínico. Este precipitado se separa por filtración, se lava bien con agua caliente, hasta que el líquido de lavado no da reacción ácida. El precipitado se calienta con un poco de agua y se adiciona sin dejar de agitar disolución concentrada de NaOH al 30-35 % hasta que el líquido queda bastante alcalino, separándose así de nuevo la *o-o'*-di-*terc*-butoxibencidina. Una vez frío se filtra para separar la base libre y se lava bien con agua fría. Se seca a vacío en un desecador de Abderhalden.

La cristalización no resultó adecuada a partir de alcohol acuoso, puesto que las únicas cristalizaciones que se han logrado lo fueron en forma de un polvo fino que se aisló en todos los intentos aún variando las proporciones de alcohol y agua. Por ello ensayamos distintos disolventes tales como benceno, éter, alcohol-éter, benceno-alcohol y agua caliente hasta lograr un producto de punto de fusión constante.

Este punto de fusión es de 106-107° C y la cantidad obtenida fue de 0,4 g, lo que equivale a un rendimiento del 4 % del teórico.

Se mandó obtener el correspondiente espectro infrarrojo del producto y mostró la presencia de impurezas, lo que hizo que se volviera a nuevas cristalizaciones. El producto aislado de ellas, muestra idéntico punto de fusión, mientras que en el espectro infrarrojo siguen apareciendo bandas

debidas a las impurezas que al parecer no logramos separar por los métodos de trabajo empleados. Ello nos ha decidido a prescindir de la *o-o'-di-terc-butoxibencidina* en los estudios a llevar a cabo con la serie en cuestión, dejando esta nueva aportación para un trabajo posterior que será factible al incorporar a nuestro laboratorio un espectrofotómetro para la obtención de los espectros en el infrarrojo y que nos permitirá de una manera rápida y cómoda conocer las vicisitudes que sufren las impurezas presentes en cada cristalización, bien con un mismo disolvente en distintas condiciones o con diversos disolventes hasta poder determinar en qué condiciones la purificación total se lleva a cabo.

CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Anteriormente a la iniciación de los caminos de síntesis seguidos en este trabajo y que acabamos de exponer, se verificaron los métodos para conocer de antemano las vicisitudes que pudieran presentarse en la ejecución de los procesos. Estas comprobaciones se llevaron a cabo a través de la síntesis total de la *o-dianisidina*, empleando parecido camino al que hemos descrito para las nuevas bencidinas.

Se eligió este compuesto como más representativo y por ser perfectamente conocido a través de la abundante bibliografía que de él existe. Así mismo, se sintetizó la *o-difenetidina* siguiendo el método de STEINKAMP, ya citado, puesto que no se encuentra en el comercio y habíamos de utilizarla para los posteriores estudio sobre la serie.

Lo mismo que se ha descrito para la *o-o'-di-isopropoxi-* y la *o-o'-di-terc-butoxibencidina*, en los casos que comentamos se verificó la transposición bencidínica también a partir de los azoderivados correspondientes y queremos hacer notar los rendimientos finales obtenidos en el proceso de la transposición en cada uno de los casos. Estos rendimientos son:

<i>o-dianisidina</i>	56 %
<i>o-difenetidina</i>	31 %
<i>o-o'-di-isopropoxibencidina</i>	15 %
<i>o-o'-di-terc-butoxibencidina</i>	4 %

De ellos, los dos primeros son análogos a los que aparecen en la bibliografía.

Los conocimientos actuales sobre la transposición bencidínica, aunque no muy completos, permiten justificar esta escala de rendimientos.

A partir de estudios cinéticos sobre la transposición HAMMOND y SHINE (56) llegan a la siguiente conclusión:

$$\text{velocidad} = K (\text{Ar-NH-NH-Ar}) (\text{H}^+)^2$$

de donde se deduce que la etapa que nos lleva hasta el estado de transición requiere la actuación de dos protones. Ellos se introducirán sobre los dos nitrógenos del grupo hidrazo, que por una parte son los átomos que están en condiciones de aceptarlos al tener parejas de electrones libres y por otra los necesitan para dar lugar a la extensa variedad de formas iónicas resonantes que hacen más estable dicho estado de transición, según queda descrito por C. K. INGOLD (57).

El efecto que pueden tener los distintos radicales alcoxilo sobre la reacción será debido a su influencia sobre la accesibilidad de los protones hasta los átomos de nitrógeno, o bien que puedan afectar sobre la posibilidad de modificar el número de formas límites del sistema resonante, si bien habrá que pensar que esta influencia, de existir, no puede suponer una notable variación de un alcoxilo a otro, y por lo tanto, resulta lógico admitir la existencia de una mayor o menor obstrucción, por parte del sustituyente, en la introducción de los protones sobre los átomos de nitrógeno, y puesto que ningún sustituyente soporta una carga formal, dicha obstrucción debe ser de tipo estérico.

En este sentido, el orden de mayor a menor facilidad de la reacción será:



lo que está de acuerdo plenamente con los resultados que hemos enumerado.

(56) G. S. HAMMOND y SHINE., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 220 (1950)

(57) C. K. INGOLD, loc. cit., págs. 639 y ss.



PARTE TERCERA: COMPROBACION ANALITICA DE LAS NUEVAS ESPECIES OBTENIDAS

Sobre los compuestos o-nitroisopropoxibenceno, o-o'-di-isopropoxiazobenceno, o-o'-di-isopropoxibencidina y o-nitro-*terc*-butoxibenceno que se han llegado a aislar, en estado puro, hemos realizado las comprobaciones analíticas adecuadas para establecer la identidad entre las sustancias obtenidas y las que nos proponíamos sintetizar.

Del o-nitroisopropoxibenceno, aunque ya conocido, por ser tan pocos los datos que sobre él hemos encontrado en la bibliografía, y por haber utilizado técnicas originales en algunos de los métodos de preparación empleados, se ha creído conveniente incluirlo en estas determinaciones analíticas.

Las determinaciones se refieren a los análisis elementales de carbono e hidrógeno por un lado y nitrógeno por otro, siguiendo en todos ellos técnicas de semimicroanálisis; determinación del peso molecular y, además, para el caso de la o-o'-di-isopropoxibencidina, la valoración de sus grupos amina. También en estos métodos se han seguido los correspondientes al análisis semimicro.

Así mismo, se han obtenido los espectros de adsorción en el infrarrojo del di-isopropoxiazocompuesto y de la amina correspondiente.

A continuación damos los detalles fundamentales de los métodos empleados y sus resultados.

DETERMINACIÓN DE CARBONO E HIDRÓGENO

Los análisis de carbono e hidrógeno se han realizado por el método de Liebig en un aparato para semimicroanálisis Reihlen-Weinbrenner, calentado eléctricamente y con funcionamiento automático, cuyas características siguen en general los fundamentos de Pregl.

Resumimos a continuación, las principales cualidades de la técnica aplicada en nuestro caso:

Utilizamos un tubo de combustión de vidrio «Supremax» relleno, en la zona más próxima a la combustión, con dos capas, una de asbesto platinado de 10 a 15 mm de longitud y otra de lana de plata de 35-40 mm; a continuación el catalizador, que ocupa una longitud de 24 cms y está constituido por «Vinosita B», formada de una mezcla de óxidos de cobre, plomo, cromo, manganeso y plata con una ligerísima proporción de agua. Seguidamente otra capa de 40 mm formada por una espiral de cobre, lana de plata y asbesto; luego una de 60 mm constituida por dióxido de plomo granulado; y finalmente una espiral de cobre de unos 10 mm de longitud. Esta espiral se prolonga con un hilo de 1 mm de diámetro del mismo metal, que va colocado en la parte estrecha del tubo, dispuesto de tal manera que sobresalga 10 mm y que viene, por tanto, a introducirse en el interior del recipiente de adsorción del agua. Este alambre de cobre provoca una corriente laminar a su alrededor y estando el aparato en funcionamiento conserva el calor suficiente para que no quede condensada humedad en esta sección final del tubo, dispuesto de tal manera que sobresalga 10 mm y que viene, por tanto, a introducirse en el interior del recipiente de adsorción del agua. Este alambre de cobre provoca una corriente laminar a su alrededor y estando el aparato en funcionamiento conserva el calor suficiente para que no quede condensada humedad en esta sección final del tubo.

El extremo anterior queda, así mismo, cerrado mediante un tapón de goma atravesado por una oliva de vidrio que provoca una corriente laminar del oxígeno que entra, evitando el retroceso de los gases de combustión.

La calefacción del tubo de combustión se consigue con ayuda de dos hornos eléctricos fijos. El primero, que calienta la primera sección del tubo, precisamente la que contiene el catalizador, se mantuvo en todos los análisis realizados a temperatura aproximada de 700° C, y el segundo, encargado de mantener caliente la capa de dióxido de plomo, se calentó a 180° C mediante un baño de decalina.

La combustión de la sustancia se verifica con ayuda de un horno móvil, montado de tal manera que su desplazamiento en sentido longitu-

dinal se realiza uniformemente, quedando interrumpido automáticamente al alcanzar la altura del horno fijo.

En los recipientes de adsorción se colocó perclorato de magnesio anhidro para el H_2O y asbesto sódico para el CO_2 .

Las muestras se pesaron en una balanza para semimicroanálisis con una sensibilidad de $\pm 0,02$ miligramos empleando en las pesadas de los recipientes de adsorción contrapesas de vidrio del mismo volumen que ellos. Las muestras de especies sólidas se pesaron en la misma navecilla de platino donde se realizó la combustión, y para las pesadas de muestras líquidas se utilizaron tubitos de forma de ampolla que se llenaron con ayuda de un tubo estrecho soldado a la entrada de ellos y empleando el vacío que se crea en su interior al enfriarse el aire que contiene, y que previamente había sido calentado con la llama pequeña de un micro-mechero. Para la combustión se cortó la ampollita y ambas partes fueron colocadas en el interior de un tubo de inserción que se introdujo en el de combustión.

La velocidad de la corriente de oxígeno que encontramos como más adecuada fue de 10 ml por minuto.

Para todos los casos se estableció como más satisfactorio un tiempo de 25 minutos para verificar la combustión. Por lo demás la técnica empleada para el análisis, sigue las reglas generales del análisis orgánico por combustión y las características brevemente apuntadas se mostraron como las más apropiadas a través de diversos ensayos previos con sustancias de parecida composición a las que habían de ser objeto de análisis y cuyos resultados incluimos en la tabla I, con los obtenidos para los compuestos en estudio.

DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO

Para los análisis del nitrógeno se ha seguido el método de Kjeldahl en escala semimicro, siguiendo las indicaciones de BELCHER y GODBERT (58) en cuanto al método de trabajo y a los aparatos de destilación utilizados. Sin embargo el sistema catalizador empleado es el indicado por R. P. LINSTAD, J. A. ELVIDGE y MARGARET WHALLEY (59) que se mostró más adecuado en una serie de comprobaciones previas.

(58) R. BELCHER y A. L. GODBERT. *Semi-micro Quantitative Organic Analysis*. Longmans, Green and Co., Londres, 1945, pág. 88.

(59) R. P. LINSTAD, J. A. ELVIDGE y MARGARET WHALLEY. *A Course in Modern Techniques of Organic Chemistry*. Butterworths Scientific Publications, Londres, 1955, pág. 137.



TABLA I

DETERMINACIÓN DE CARBONO E HIDRÓGENO

PRODUCTO	Muestra g	CO ₂ g	H ₂ O g	C calculado %	C encontrado %	H calculado %	H encontrado %
Acetanilida.	0,03712	0,09666	0,02202	71,03	71,12	6,59	6,67
Bencidina	0,03284	0,09392	0,01920	78,00	78,27	6,49	6,52
Azobenceno	0,02460	0,07154	0,01198	79,30	79,12	5,41	5,49
o-dianisidina	0,02150	0,05440	0,01252	69,01	68,85	6,47	6,56
o-nitroisopropoxibenceno	0,02322	0,05068	0,01298	59,53	59,67	6,21	6,08
o-o'-di-isopropoxiazobenceno	0,01964	0,05226	0,01308	72,56	72,49	7,39	7,38
o-o'-di-isopropoxibencidina	0,02620	0,06914	0,01860	71,96	72,01	7,89	8,00
o-nitro- <i>terc</i> -butoxibeneno.	0,01836	0,04122	0,01062	61,22	61,55	6,42	6,67



Para la determinación del nitrógeno en los compuestos donde se encuentra formando parte de grupos azo o nitro se verificó el análisis en presencia de cloruro titanoso, como reductor, para transformar los grupos citados en amina, siguiendo parecida técnica a la propuesta por A. SOLER (60) pero sin el empleo de disolvente orgánico. Se realizó previamente la reducción incorporando en primer lugar, el ácido y el cloruro titanoso, se añadió luego el catalizador y se procedió a la kjeldahlización. Este método fue preferido a los que suponen el empleo de otros reductores, como el propuesto por BELCHER y GODBERT con PI_3 o por HARTE (61) utilizando glucosa, ya que fueron comprobados previamente y en todos los casos los valores obtenidos fueron muy inferiores.

Indicamos a continuación las características más fundamentales del método seguido por nosotros.

Reactivos utilizados

Acido sulfúrico concentrado r.a.

Mezcla catalizadora.—Formada por 32 g de sulfato potásico, 4,2 g de sulfato cúprico pentahidratado y 1 g de selenio metálico en polvo, todo bien triturado y mezclado en un mortero.

Disolución saturada de ácido bórico en agua bidestilada, conteniendo aproximadamente 4 % de ácido bórico.

Disolución de ClH 0,025 n.—Contrastada volumétricamente frente a ftalato ácido de potasio.

Disolución de NaOH al 50 %.

Indicador Siro Tasiro.—Formado por dos disoluciones. Una preparada disolviendo 0,120 g de rojo de metilo en 50 ml de etanol y la otra disolviendo 0,080 de azul de metileno en 50 ml de alcohol. En la determinación se utilizan ambos en la proporción de 1 : 1.

Método empleado

Se siguió el procedimiento tal y como describen BELCHER y GODBERT en la obra ya citada, tanto en la preparación de las muestras como en la destilación y valoración del amoníaco liberado.

Las cantidades de reactivos utilizados fueron para cada muestra (con peso entre 30 y 70 mg), 2 g de mezcla catalizadora y 4 ml de ácido sulfúrico concentrado. La kjeldahlización se realizó hasta que el líquido

(60) A. SOLER. *Annl. Soc. Esp. de F. y Q.*, 769 (1945).

(61) R. A. HARTE. *Ind. Eng., Anal. Ed.*, 7, 432 (1935).

tomó color verde claro y continuando la digestión todavía una hora más a partir de este momento. Una vez frío se incorporaron aproximadamente 25 ml de NaOH al 50 %, y el líquido de color pardo que resultó se arrastró para separar el amoníaco formado en el aparato clásico para la realización de esta clase de análisis, descrito en la obra citada.

En el colector se colocaron 10 ml de la disolución de ácido bórico y 2 gotas de cada una de las disoluciones del indicador Siro Tasiro.

La valoración se hizo hasta el viraje del indicador del verde al violeta.

En las determinaciones de compuestos con nitrógeno en forma oxidada se incorporó cloruro titanoso, tal y como se apunta más arriba.

El método se comprobó previamente con sustancias de parecida composición a las que son objeto de estudio y los resultados obtenidos para todos los casos se incluyen en la tabla II, de la página siguiente.

TABLA II

DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO

Sustancia	Muestra g	CIH 0,025 n f=0,9820 ml	N encontrado %	N calculado %
o-dianisidina	0,07018	23,50	11,51	11,48
Azobenceno.	0,05032	22,25	15,20	15,38
o-nitroisopropoxibenceno . .	0,03664	8,05	7,55	1,73
o-o'-di-isopropoxiazobenceno	0,04162	11,30	9,33	9,40
o-o'-di-isopropoxibencidina .	0,03290	8,70	0,09	9,33
o-nitro- <i>terc</i> -butoxibenceno .	0,05010	10,25	7,03	7,18

DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR

Para establecer los pesos moleculares de las nuevas especies obtenidas se siguió el método de Rast en escala semimicro utilizando alcanfor como disolvente.

En general la técnica seguida ha sido la propuesta por LINSTEAD, ELVIDGE y WHALLEY (62) mejorada por J. CAMBRONERO (63) en cuanto al llenado del tubo se refiere y a las cantidades de muestra y disolvente a emplear.

(62) R. P. LINSTEAD, J. A. ELVIDGE y MARGARET WHALLEY, loc. cit., pág. 145.

(63) J. CAMBRONERO FERNÁNDEZ, *Aportación al estudio de los esteroides del látex de la «Chondrilla Juncea»*. Anales de la Universidad de Murcia, 1953-54, págs. ???



Se utilizaron tubitos de paredes delgadas de unos 4 cm de longitud y de 5-6 mm de diámetro, preparados estirando tubos de ensayo de vidrio blando y cerrados por un extremo procurando no acumular vidrio en él. Una vez tarados se introduce en ellos la sustancia con ayuda de un tubito capilar de unos 2 mm de diámetro, cuidando no tocar las paredes del otro tubo hasta cerca del fondo. Con una varilla muy fina introducida a través del capilar se hace caer la sustancia en el fondo del tubo. En la misma forma se introduce el disolvente llevando cuidado para no tocar con el capilar ni las paredes del tubo ni la sustancia ya introducida.

Una vez lleno y pesado, con lo que se determinan los pesos de muestra y disolvente, se cierra con la ayuda de la microllama, procurando calentar en una zona del tubo lejos de las sustancias introducidas para evitar pérdidas por sublimación. A la vez que se cierra el tubo, se suelda en él una fina varilla de vidrio que sirve como vástago para unirlo al termómetro.

En la determinación del peso molecular con líquidos, éstos fueron introducidos en el tubo con ayuda de una micropipeta, y para evitar posibles pérdidas por evaporación, aún considerando el elevado punto de ebullición de las sustancias líquidas con que tratamos, se introdujo primero el alcanfor y finalmente la muestra problema.

El alcanfor utilizado como disolvente fue resublimado previamente calentándolo en un vaso y condensándolo en la superficie de un matraz, por el que se hace circular agua fría, colocado en la boca del vaso. En ensayos previos con sustancias conocidas y puras se comprobó la constante crioscópica del alcanfor así resublimado, ensayos que así mismo sirvieron para comprobar el método. Se confirmó el valor 40 para dicha constante, y el punto de fusión resultó ser de 175,6° C.

Las determinaciones se hicieron en un aparato ordinario de puntos de fusión, y al termómetro se unieron por medio de una arandelita de goma dos tubos preparados en la forma descrita, uno de ellos con la muestra y el disolvente y otro con alcanfor sólo. Se utilizó un termómetro con temperaturas entre 160 y 180° C dividido en fracciones de 0,1° C.

En el caso que nos ocupa, el hecho de ser coloreadas todas las sustancias estudiadas hizo que fuera preciso llevar especial cuidado en las determinaciones, por la dificultad que supone apreciar el comienzo de la congelación del alcanfor fuertemente teñido por la sustancia problema. Para obviar este inconveniente procuramos trabajar en todos los casos con cantidades de sustancia pequeñas en relación con las de alcanfor, con lo que el teñido de éste es menos intenso. No obstante, nos ha dado buen resultado iluminar fuertemente el tubo con una luz situada al lado opuesto del operador y emplear para la observación una lente de considerable

aumento. Así los errores obtenidos fueron más pequeños y quedan dentro del margen admitido para sustancias no coloreadas.

A pesar de todo y en el caso de las determinaciones con el o-nitroisopropoxi y o-nitro-*terc*-butoxibenceno que poseen intenso color marrón, las observaciones por el método descrito no resultaron fáciles y como consecuencia se obtuvieron errores mayores; de ahí que hayamos intentado evitar este inconveniente ensayando artificios que pudieran permitir tal mejora. De las distintas técnicas aplicadas ha resultado muy ventajosa la propuesta por V. A. ALUISE (64) que consiste en introducir en el tubo donde se hace la determinación un segundo tubito de vidrio muy fino, 2 ó 3 mm más estrecho. Con ello se consigue que una vez fundido el alcanfor, la capa de líquido a observar es muy delgada puesto que se reduce solamente a la existente entre los dos tubos y por tanto la luz pasa perfectamente a su través y se observa con toda claridad la aparición del primer cristal que congela.

En la tabla III, de la página siguiente, se incluyen los resultados de las experiencias realizadas, tanto para las sustancias en estudio como para las utilizadas en la comprobación del método, y se señalan con (x) aquellas experiencias en las que se ha utilizado la modificación de Aluise que describimos:

DETERMINACIÓN DEL PESO EQUIVALENTE DE LA O-O'-DI-ISOPROPOXI-BENCIDINA POR VALORACIÓN DE SUS GRUPOS AMINA

Para la determinación del peso equivalente de la amina o-o'-di-isopropoxibencidina hemos creído indicado aplicar el método gravimétrico consistente en el análisis de su cloroplatinato que como es sabido, consiste en la precipitación del cloroplatinato de la base, $(B_2H_2)PtCl_6$, insoluble en agua fría y que por calcinación deja platino metálico. Como se desprende de la fórmula apuntada cada peso atómico de platino (195,2) supone dos equivalentes de amina.

En nuestro caso, donde el número de grupos amina es conocido, el método sirve así mismo, para la determinación del peso molecular.

Hemos aplicado el método en escala semimicro, tal y como describe A. I. VOGEL (65).

(64) V. A. ALUISE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13** 365 (1941).

(65) ARTHUR. L. VOGEL, *Elementary Practical Organic Chemistry*. Part. III. Quantitative Organic Analysis. Longmans, Green and Co. London, 1958, pág. 700.



TABLA III

DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR.

SUSTANCIA	Peso muestra g	alcanfor g	Peso Depresión °C	Peso molecular encontrado	Peso molecular calculado
o-dianisidina	0,00250	0,02882	14,6	238	244
	0,00324	0,03910	13,7	242	
Azobenceno	0,00228	0,03718	13,0	189	182
	0,00182	0,02664	15,2	180	
o-nitroisopropoxibenceno	0,00208	0,03684	13,4	169	181
	(x) 0,00242	0,03830	14,3	177	
	(x) 0,00166	0,02768	13,0	184	
o-o'-di-isopropoxiazobenceno	0,00134	0,02006	9,6	278	298
	0,00216	0,03220	9,1	295	
o-o'-di-isopropoxibencidina	0,00298	0,03016	9,4	294	300
	0,00124	0,02212	7,8	288	
o-nitro-terc-butoxibenceno	0,00264	0,03532	14,5	206	195
	(x) 0,00138	0,02996	9,6	192	



Técnica utilizada

La cantidad de amina exactamente pesada y colocada en un Erlenmeyer de 25 ml se disolvió en 2-3 ml de ClH diluido y caliente. A esta disolución se incorporó agitando un exceso sobre la cantidad calculada de disolución de ácido cloroplatínico del 20 % aproximadamente, con lo que se produce la precipitación del cloroplatinato. Se dejó durante 30 minutos en un recipiente con agua de hielo para completar la precipitación e inmediatamente después se filtró con un papel de filtro para uso gravimétrico y se lavó repetidas veces con agua fría.

El filtro colocado en un crisol previamente tarado se dejó hasta el día siguiente en un desecador y de allí se pasó al horno donde se calcinó. Una vez frío se pesó. Se volvió a calcinar, pesando de nuevo después de esta segunda calcinación para comprobar que no hay cambio de peso. En los ensayos efectuados no fue necesaria ninguna calcinación más, puesto que el peso resultó constante después de la primera.

Los resultados obtenidos se recogen a continuación:

Peso de muestra g	Peso de platino g	Peso equiv.		Peso mol.	
		encontrado	calculado	encontrado	calculado
0,01432	0,00940	148,7	150	297,4	300
0,05232	0,03386	150,8		301,6	

ESPECTROS DE ADSORCIÓN EN EL INFRARROJO

Se han obtenido los correspondientes espectros infrarrojos (*) del α - α' -di-isopropoxiazobenceno y de la α - α' -di-isopropoxibencina con el fin de comprobar plenamente, en el primer caso si la especie obtenida corresponde al azoderivado y en el segundo si está de acuerdo con la estructura de la sustancia que nos habíamos propuesto sintetizar.

Estos espectros han sido hechos con la sustancia en forma de pasta con Nujol (aceite de parafina), y las bandas a él correspondientes están dibujadas con puntos en los espectros que reproducimos en las páginas siguientes.

(*) Los espectros de absorción en el infrarrojo incluidos aquí y en la Parte siguiente de esta memoria, han sido obtenidos y sus informes facilitados por el Instituto de Química Física «Rocasolano» del C.S.I.C.

Para la comprobación del o-o'-di-isopropoxiazobenceno y con el fin de poder establecer un criterio más adecuado, hemos creído preferible obtener siempre el espectro infrarrojo del azobenceno puro (***) y así puede observarse claramente la analogía existente entre ellos, si bien en el caso de la especie en estudio, se encuentra una banda muy clara en 1043 cm^{-1} al parecer debida a la presencia del grupo isopropilo y una banda intensa hacia 1238 cm^{-1} característica del grupo $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-}$, que no aparecen en el caso del azobenceno. Del mismo modo las bandas hacia $750\text{-}775\text{ cm}^{-1}$ pueden ser achacables a la presencia del sustituyente en «orto».

Para el caso de la o-o'-di-isopropoxi-bencidina, también está de acuerdo el espectro resultante con la estructura esperada.

Como quiera que en el Capítulo siguiente de esta Memoria incluimos un estudio de los espectros infrarrojos de la serie de bencidinas que estamos estudiando, como parte del estudio espectrofotométrico sobre ellas, volveremos allí sobre ellos y además de las conclusiones que de su estudio se extraen puede apreciarse perfectamente la analogía existente entre los correspondiente a los términos de la serie que ya eran conocidos y el de la nueva especie.

(**) Se encuentra, así mismo, en la Carta n.º 3.692 del Catálogo de Espectros Infrarrojos D. M. S.

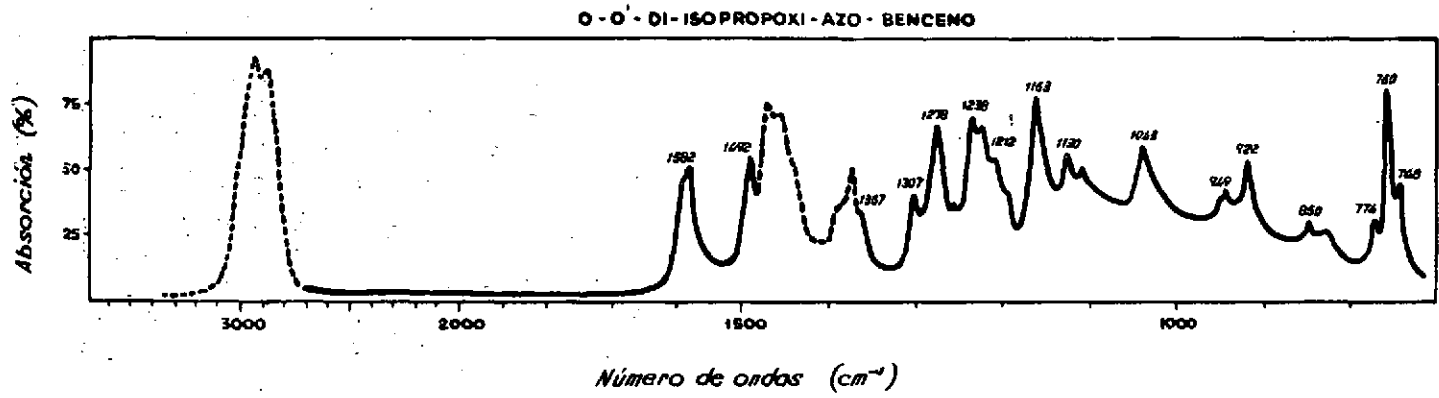


Figura 1.—Espectro de adsorción en el infrarrojo del o-o'-di-isopropoxiazobenceno



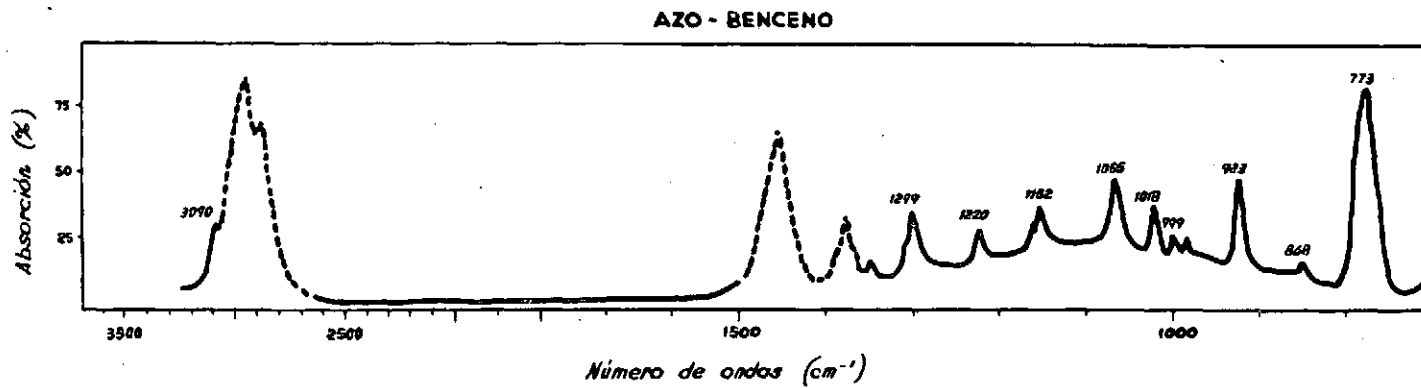


Figura 2.—Espectro de absorción en el infrarrojo del azo-benceno

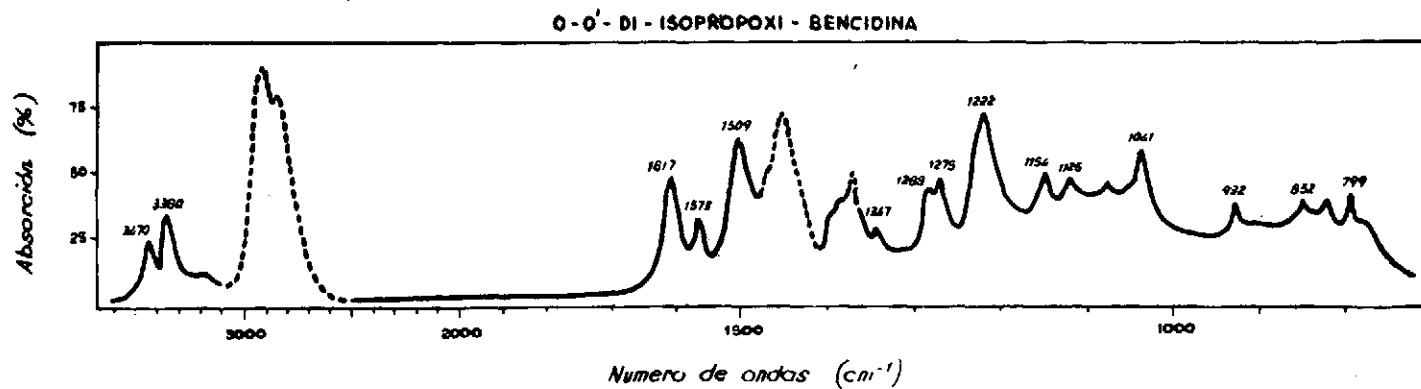


Figura 3.—Espectros de adsorción en el infrarrojo de la o-o'-di-isopropoxibencidina

PARTE CUARTA: ESTUDIO FISICO-QUIMICO

Incluimos aquí los métodos que nos llevan al establecimiento de los espectros de absorción y de los potenciales de oxidación de los términos que componen la serie propuesta.

Por tanto, hemos verificado dichas determinaciones sobre los compuestos:

o-o'-dimetoxibencidina (o-dianisidina)

o-o'-dietoxibencidina (o-difenetidina)

y o-o'-di-isopropoxibencidina,

con el fin de conocer el efecto que produce sobre el estado total de la molécula y sobre sus reacciones de oxidación, la introducción de uno u otro de los grupos alcoholilo.

A la vez, hemos extendido las determinaciones hasta la bencidina para poder establecer relaciones entre ella y los productos resultantes de la introducción de los grupos alcoholilos.

Justifica el estudio que llevamos a cabo, la aplicación como indicadores analíticos que se da a estas especies, puesto que se utilizan en las formas coloreadas que resultan de su oxidación.

Seguidamente detallamos los métodos utilizados y los resultados obtenidos.

I.—ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO

Hemos obtenido los espectros correspondientes a los compuestos integrantes de la serie que tratamos, con el fin de establecer sus características y que contribuyan al estudio que nos hemos propuesto llevar a cabo.

Estudiamos en esta parte del trabajo los espectros de absorción tanto en la zona del visible como las del ultravioleta e infrarrojo, si bien en la primera de ellas las curvas obtenidas están referidas a las formas oxidadas puesto que las especies sin oxidar dan disoluciones incoloras y por tanto sin bandas de absorción en el visible.

Los métodos utilizados se detallan a continuación, se reproducen las curvas obtenidas y se busca una interpretación a los resultados logrados.

A) ABSORCIÓN EN EL ULTRAVIOLETA

Se han verificado barridos espectrofotométricos en el ultravioleta de cada una de las tres bases de la serie, o-dianisidina, o-difenetidina y o-ó-di-isopropoxibencidina, y de la bencidina, con el fin de verificar el estudio comparativo, ya indicado, de sus curvas de absorción.

El método operativo ha sido el siguiente:

Disoluciones a utilizar

Se preparan disoluciones a concentración 10^{-2} molar de cada uno de los compuestos en cuestión, pesando:

0,0184 g de bencidina Merck r.a.

0,0244 g de o-dianisidina B.D.H. r.a.

0,0272 g de o-difenetidina preparada por nosotros según el método descrito por G. Steinkamp.

y 0,0300 g de o-ó-di-isopropoxibencidina preparada asimismo por nosotros, según el método ya descrito, disolviendo cada una de las cantidades citadas en ácido acético-agua (1 : 1) y completando el volumen hasta 10 ml.

A partir de estas disoluciones se obtienen por dilución otras a concentración 10^{-4} molar, de la siguiente manera: 1 ml de cada una de las disoluciones anteriores se lleva a 100 ml diluyendo con agua bidestilada en matraz aforado.

§ Técnica utilizada

En cubetas de 0,5 cm se ha procedido a hacer el barrido en la forma usual, empleando un espectrofotómetro Beckmann DU y agua bidestilada como medio de comparación. Desde las 220 $m\mu$ a 300 $m\mu$ se realizaron las determinaciones cada 2 $m\mu$ y de 300 $m\mu$ a 350 $m\mu$ cada 5 $m\mu$.

El bifenilo sin sustituyentes se comporta como un grupo cromóforo en el ultravioleta que se caracteriza por la aparición de una banda hacia 252 $m\mu$ y de ahí que en los compuestos que estudiamos se encuentre la primera banda en todos los casos hacia esa zona, puesto que la influencia debida a los grupos amino presentes ha de suponer un desplazamiento pequeñísimo por su situación en las posiciones p-p'.

El segundo máximo que presentan las alcohoxi-bencidinas hacia las 287-288 $m\mu$ ha de ser debido a la presencia de los grupos alcoxilos y a su posición con respecto al grupo amina, ya que no aparece en la bencidina, cuyo espectro en el ultravioleta es análogo al del bifenilo, tal y como en realidad cabe esperar.

B) ABSORCIÓN EN EL VISIBLE

Ninguno de los compuestos presenta coloración en disolución cuando ésta ha sido recientemente preparada, si bien todas ellas se alteran a la luz y al aire oscureciéndose lentamente como consecuencia de su oxidación. De ahí que se recomiende guardarlos en frascos de vidrio oscuro.

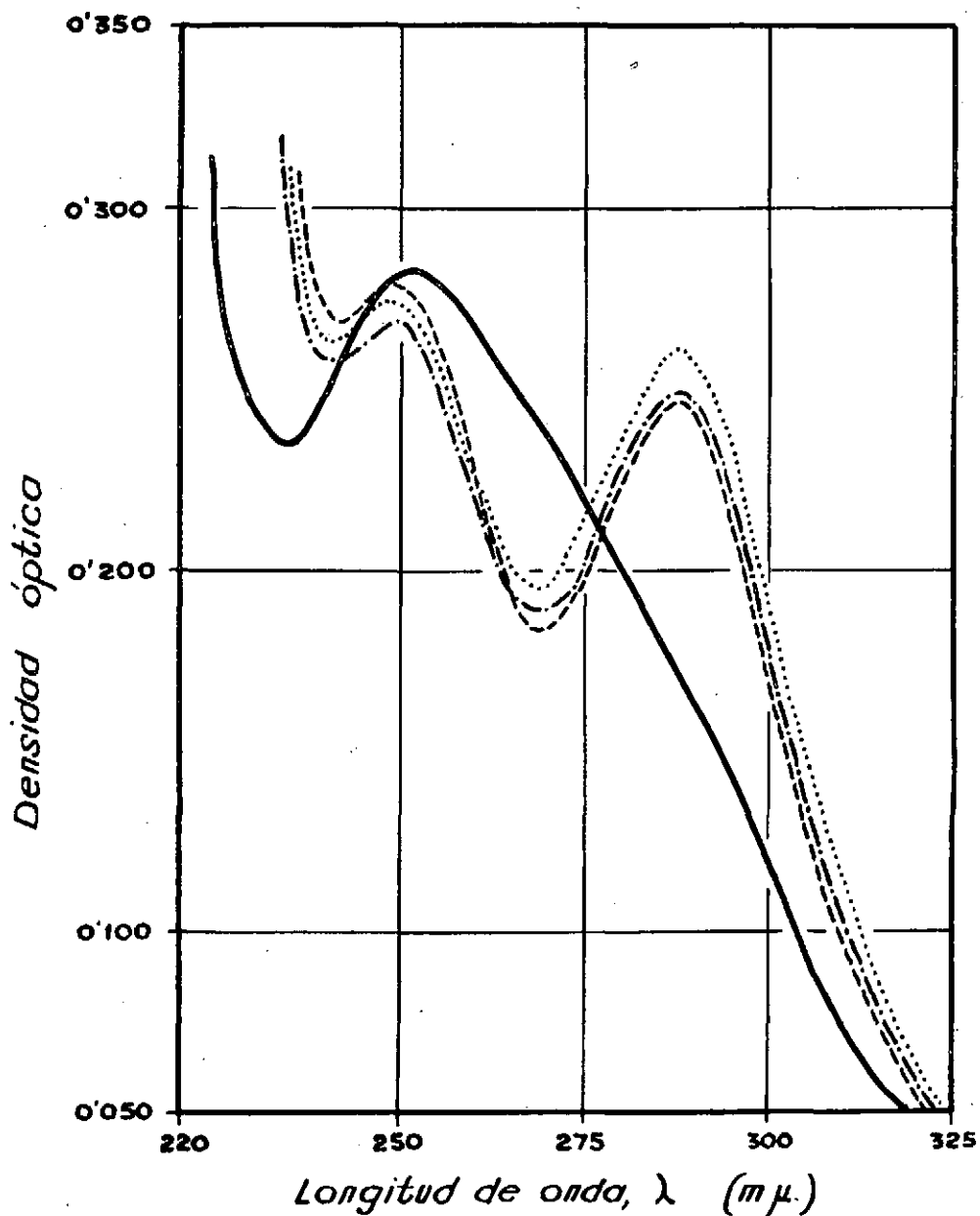
Por lo tanto el barrido en el visible se realiza sobre las formas oxidadas obtenidas por acción de sal cérica que actúa como oxidante, en medio ácido, sobre cada una de las bases. Las coloraciones obtenidas en las condiciones en que se ha verificado la oxidación (iguales en todos los casos), han sido: amarilla para la bencidina y roja para las otras tres bases.

Se ha operado en las determinaciones, de la siguiente manera:

Disoluciones preparadas

Disoluciones de cada una de las bases bencidínicas en ácido acético-agua a concentración 10^{-2} m. Preparadas en la misma forma que se describe para la obtención de los espectros en el ultravioleta.

Disolución de nitrato cérico-amónico 0,001 n.—Se prepara diluyendo 1 ml de disolución 0,1 n de nitrato cérico-amónico a 100 ml. La disolución 0,1 n había sido obtenida disolviendo en agua 5,48 g de nitrato cérico-amónico Merck r.a., incorporando unas gotas de ácido nítrico concentrado hasta llevar el pH aproximadamente a 2 y completando hasta 100 ml



- Benzidina
- - - - o-Dianisidina
- - - - o-Difenetidina
- o-o'-Di-isopropoxi-benzidina

Figura 4.—Curvas de absorción en el ultravioleta de las benzidinas alcohoxi-sustituídas y de la benzidina

con agua destilada. La disolución 0,001 n debe estar preparada recientemente, en la forma que se describe, puesto que la sal es muy sensible a la hidrólisis, sobre todo en disoluciones muy diluidas y después de algún tiempo aparece alterada.

Disolución de ClH aprox. 5 n.—Preparada por dilución con agua de ClH concentrado reactivo.

Técnica utilizada

En un matraz aforado de 100 ml se han colocado 5 ml de la disolución de nitrato cérico-amónico 0,001 n, 2 ml del ClH aprox. 5 n y 1 ml de la base orgánica en solución 10^{-2} m en cada caso. Entonces aparece la coloración correspondiente a la forma oxidada. Conviene realizar la operación donde haya perfecta iluminación ya que entonces la oxidación es más rápida y completa. El colorante así obtenido se diluye con agua bidestilada hasta completar los 100 ml.

De estas disoluciones se efectúan los correspondientes barridos espectrofotométricos frente a agua bidestilada y en cubetas de 1 cm, utilizando espectrofotómetro Beckman DU siguiendo el procedimiento por puntos y realizando determinaciones cada 5 $m\mu$ entre 350 y 420 $m\mu$, cada 2 $m\mu$ entre 420 y 440 $m\mu$, cada 5 $m\mu$ entre 440 y 460 $m\mu$, cada 10 m entre 460 y 600 $m\mu$ y cada 25 $m\mu$ hasta las 700 $m\mu$.

Las curvas obtenidas quedan reproducidas en la figura V.

Observaciones

Como puede verse de la simple apreciación de los gráficos, aparece una banda principal de máxima absorción común a todas las bencidinas situada en la zona comprendida entre las 420 y las 440 $m\mu$; concretamente en 424 para la bencidina, 434 para la o-dianisidina, 432 para la o-difenetidina y 430 $m\mu$ para la o-o'-di-isopropoxibencidina y una segunda banda mucho menos pronunciada entre 500 y 520 $m\mu$. Esta segunda banda no aparece en el caso de la bencidina sin sustituyentes.

Las coloraciones obtenidas, debidas a las formas oxidadas, no se muestran estables puesto que al cabo de algún tiempo se observa claramente la disminución progresiva de la intensidad de color, lo que fue comprobado repitiendo el barrido al cabo de 45 minutos y se observó un descenso muy apreciable en la altura de las bandas. Ello queda representado en la gráfica con líneas de trazo más fino para los casos de la o-dianisidina y o-o'-di-isopropoxibencidina, como muestras significativas del hecho, aunque como puede verse las curvas conservan fundamentalmente la misma forma.

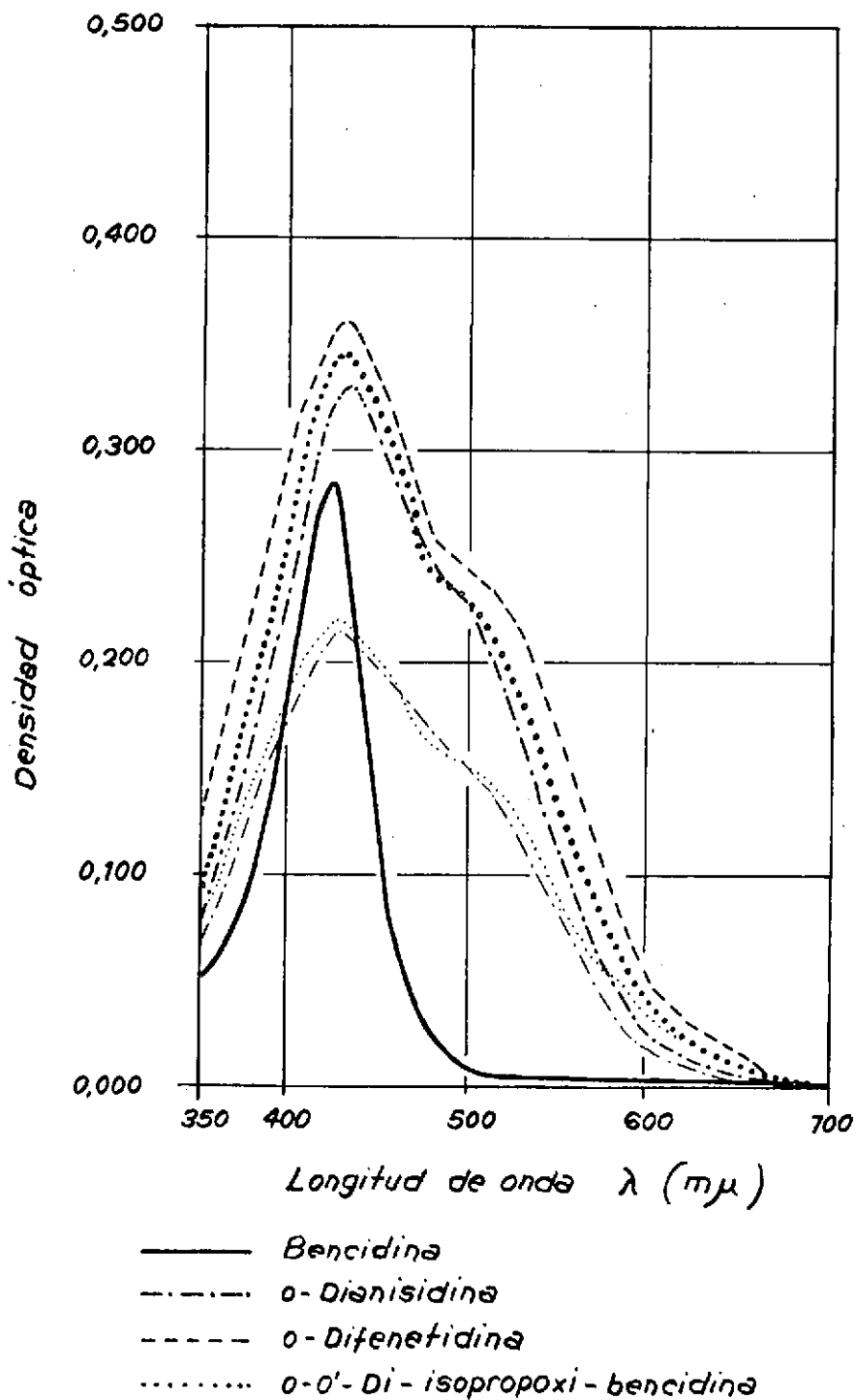


Figura 5.—Curvas de absorción en el visible para las formas oxidadas de los compuestos bencídnicos en estudio. Las bandas señaladas con trazo más fino corresponden al barrido realizado al cabo de 45 minutos de verificar la oxidación.

Se explica este fenómeno por la formación de compuestos laterales de adición entre las moléculas en su forma oxidada y las mismas en su forma reducida; propiedad ésta común a muchas diaminas como la fenilendiamina, bencidinas, etc., según describen KOLTHOFF y STENGER (66).

Por todo esto las medidas fueron realizadas inmediatamente después de preparado el colorante.

Puede considerarse que lo mismo que sucede con las curvas de absorción en la zona del ultravioleta, se nos presenta en el visible para las estructuras oxidadas, al aparecer total analogía en las bandas resultantes, puesto que la banda principal se presenta en todos los casos, tanto en los compuestos alcoholilados, como en la propia bencidina, hacia las 430 m μ y la segunda banda, muy poco acusada, que aparece entre 500 y 520 m μ sólo se presenta en los compuestos alcoholi-sustituídos, y habría que atribuir su presencia a la influencia que ejercerán al estado total de la molécula tanto por sí mismo como por su posición respecto a los grupos amina.

C) ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO

Incluimos los espectros de infrarrojo obtenidos para la bencidina, o-dianisidina, o-difenetidina y o-o'-di-isopropoxibencidina.

El correspondiente a la bencidina que había sido ya obtenido por KAINER y OTTING (67) se muestra de acuerdo con el de estos autores.

Todos ellos están hechos con las sustancias empastadas con Nujol, cuyas bandas figuran dibujadas con puntos en los espectros.

En las figuras VI, VII, VIII y IX de las páginas siguientes se insertan los espectros obtenidos.

Observaciones

Las bandas que resultan en todos los casos entre 3100 y 3500 cm^{-1} son las debidas a la vibración de los enlaces NH, se encuentran por lo tanto en todas ellas. La banda intensa a 1222-1224 cm^{-1} que aparece en las bencidinas alcoholiladas y no en la propia bencidina, ha de ser debida al grupo Ph-O. Y la banda hacia 1027-1043 cm^{-1} parece ligada a la presencia del grupo Me-O, Et-O e iso-Pr-O. También las bandas típicas de los anillos aromáticos y de los tipos de sustitución en ellos

(66) I. M. KOLTHOFF y V. A. STENGER, *Volumetric Analysis*, Vol. I, Second Revised Edition, Interscience Publisher Inc, Nueva York, 1942, pág. 128.

(67) H. KAINER y W. OTTING, *Chem. Ber.*, 88 1921 (1955).

(entre 1500-1650 cm^{-1} y entre 700-900 cm^{-1}) parecen mostrarse de acuerdo con las estructuras correspondientes a los compuestos en estudio.

Desde luego y solamente del examen de los espectros, puede observarse la clara analogía entre los obtenidos para los términos alcohoxilados de la serie, tal y como corresponde a su homología; a su vez se observan las diferencias con el de la bencidina, que solamente coincide con ellos en las bandas inherentes a los grupos amina y a los anillos bencénicos.

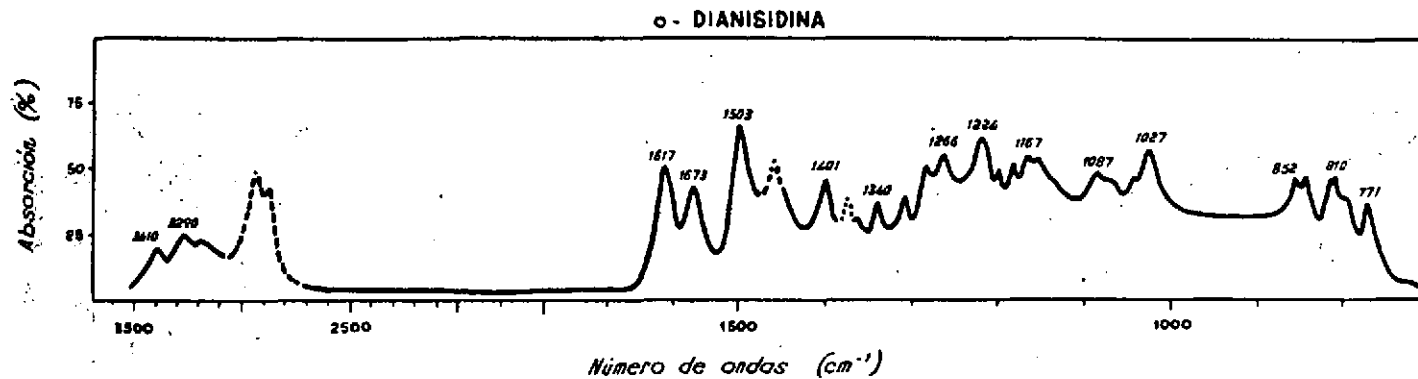


Figura 6.—Espectro infrarrojo de la o-dianisidina

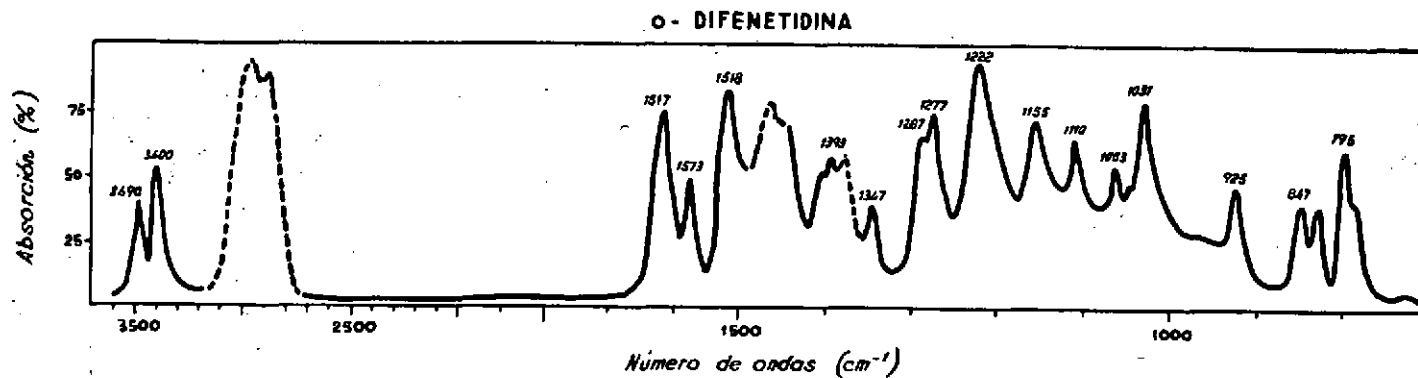


Figura 7.—Espectro infrarrojo de la o-difenetidina

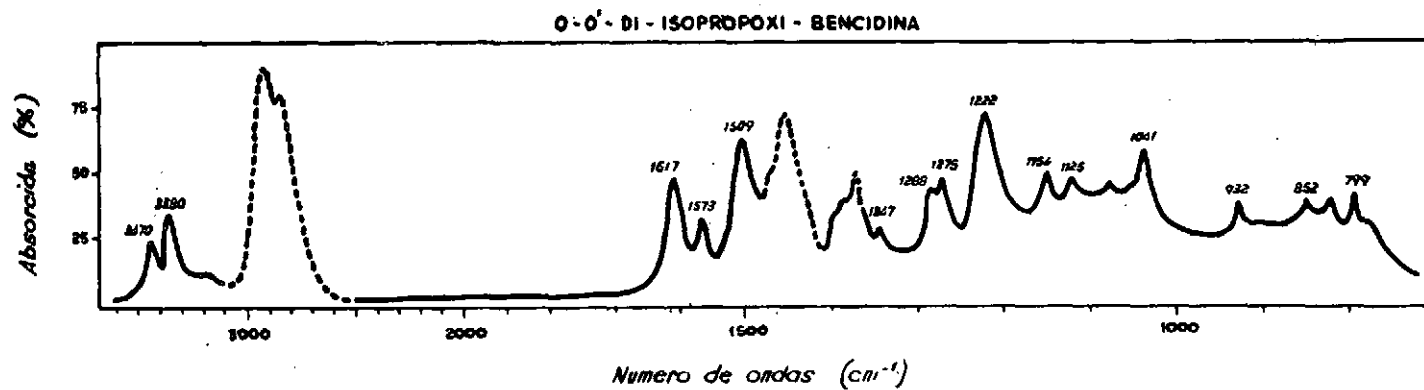


Figura 8.—Espectro en el infrarrojo de la o-o'-di-isopropoxibencidina

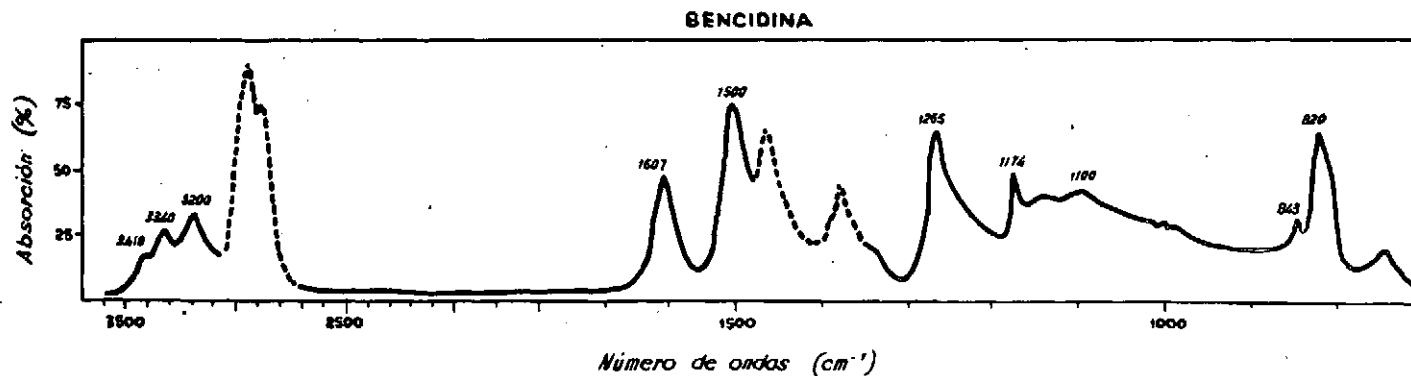


Figura 9.—Espectro de absorción en el infrarrojo de la bencidina

II.—ESTUDIO POTENCIOMETRICO

Interesaba conocer de qué manera transcurre el equilibrio redox de los compuestos bencidínicos que estamos estudiando, tanto en lo que se refiere al número de electrones intercambiados en el proceso de oxidación, como a los valores de los potenciales normales relativos a cada una de estas especies, de los que los correspondientes a la bencidina y o-dianisidina son ya conocidos en la bibliografía.

Está justificado el estudio de los potenciales normales de oxidación al intentar conocer cuál es la influencia de cada uno de los alcoholilos introducidos sobre el esqueleto bencidínico, y puesto que ya se sabe que la introducción del grupo metoxilo supone un descenso considerable del potencial como consecuencia de la cesión de electrones desde el sustituyente al núcleo. Por nuestra parte, el conocimiento de los potenciales resultantes al introducir los nuevos alcoholilos propuestos nos permitirá deducir la influencia de cada uno de los nuevos grupos, dado su efecto polarizante gradual, sobre el estado total de la molécula, y por ende, prever su comportamiento analítico.

Para el cálculo de los electrones transferidos y de los valores de los potenciales normales hemos creído más conveniente la utilización del método potenciométrico, en vez del polarográfico, debido principalmente a la gran inestabilidad en función del tiempo, que presentan las formas oxidadas de estas sustancias. Como más sencillo se ha preferido el método utilizado por MICHAELICH (68), basado como se sabe, en una oxidación o reducción directa del compuesto, según los casos (*).

(68) M. DE MICHAELICH. *Anorganische Oxidation-Reduction Potentials*. Ferdinand Enke, Stuttgart, 1928, pág. 85.

(*) Queremos hacer constar nuestro agradecimiento al Dr. G. ASENSI MORA por su colaboración en esta parte del trabajo.

A) DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE ELECTRONES TRANSFERIDOS

El método de Michaelich, ya citado, para el cálculo de los electrones puestos en juego en un proceso redox, en síntesis consiste en lo siguiente:

Con una sustancia en estado reducido, como en nuestro caso, y partiendo de una cantidad conocida de ella, se efectúa su oxidación con un oxidante rápido y efectivo; el proceso se sigue potenciométricamente con un electrodo indicador de platino y como referencia el de calomelanos saturado, el cual es + 256 mVs de potencial más positivo que el normal de hidrógeno. Se construye la gráfica potenciométrica tomando los valores de los potenciales en milivoltios, en el eje de ordenadas y el número de equivalentes de oxidante añadidos, en el de abscisas. Por el número de equivalentes consumidos para la oxidación total y por el valor de la pendiente de la recta obtenida antes de llegar al punto de equivalencia, podemos conocer el número de electrones transferidos.

En efecto, supongamos que en una valoración se han consumido V ml de oxidante de concentración n. Tomando valores de potenciales en varios puestos de la potencimetría, por ejemplo a V/4, V/2, 3/4 V, etc. y aplicando la ecuación de Nerst:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

en los distintos puntos, tenemos:

- a) para V/4, $[\text{Red}] = 3 [\text{Ox}]$, por lo que la ecuación anterior es

$$E_{1/4} = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{3 [\text{Ox}]} = E_0 - \frac{0,059}{n} \log 3 \quad (1)$$

- b) para V/2, $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$, por lo cual

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Ox}]} = E_0 \quad (2)$$

coincide exactamente con el potencial normal.

- c) para 3/4 V, es $[\text{Ox}] = 3 [\text{Red}]$, o sea

$$E_{3/4} = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{3 [\text{Red}]}{[\text{Red}]} = E_0 + \frac{0,059}{n} \log 3 \quad (3)$$

Restando ahora de la expresión (2) la (1), tenemos que

$$E_{1/2} - E_{1/4} = \frac{0,059}{n} \log 3$$

y restando la (2) de la (3), obtenemos:

$$E_{3/4} - E_{1/2} = - \frac{0,059}{n} \log 3$$

o sea que la diferencia entre dos puntos simétricos de la gráfica es constante. Llamando ΔE a la diferencia anterior observamos:

$$\Delta E = \frac{0,059 \cdot \log 3}{n} = \frac{0,02832}{n}$$

Cuando el número de electrones intercambiados es:

uno. $\Delta E = 0,02832$

dos. $\Delta E = \frac{0,02832}{2} = 0,01416$

tres. $\Delta E = \frac{0,02832}{3} = 0,00944$

Técnica utilizada

Partimos de las formas reducidas de estos compuestos siguiendo el proceso potenciométricamente con un electrodo de platino. Hemos elegido como oxidante las sales de Ce^{+4} , con preferencia a otros como el MnO_4 y el VO_3K , por su mayor rapidez de reacción y la estabilización instantánea de los potenciales. Se ha empleado nitrato cérico amónico en disolución acuosa a concentración $n/50$, con una acidez que alcanza el valor 0,5 molar en NO_3H .

El procedimiento empleado ha sido el siguiente: Se pesan las cantidades de cada una de las especies respectivas:

Bencidina	0,00736 g
o-dianilsdina	0,00976 g
o-difenetidina.	0,01088 g
y o-o'-di-isopropoxibencidina	0,01200 g

se disuelve cada muestra en 5 ml de alcohol, se añaden 10 ml de NO_3H n/1 y se completa el volumen en un matraz aforado hasta 25 ml. El pH de esta disolución es de 0,5 aproximadamente.

Colocada la mezcla en el vaso de reacción e introducidos los electrodos, se va añadiendo desde la bureta poco a poco la sal de cerio, dejando estabilizar el potencial de 1 a 1,5 minutos antes de dar por válida la lectura. En el punto de equivalencia, el tiempo de estabilización debe ser sólo de 1/4 a 1/2 minuto, pues si no aparecen fluctuaciones del potencial.

Como electrodo de referencia se ha utilizado uno de calomelanos saturado, aunque los valores de los potenciales que aparecen en las gráficas se encuentran ya corregidos en + 256 mVs frente al electrodo normal de hidrógeno.

Hemos empleado un potenciómetro Philips de alta precisión, modelo GM 4491, trabajando a 20° C. La agitación se ha efectuado mediante un agitador magnético Metrohm tipo E 184 A.

Con los resultados obtenidos se han construido las correspondientes curvas potenciométricas, que se reproducen en la figura X, de la página siguiente.

BENCIDINA		o-DIANISIDINA	
Ce^{+4}	E	Ce^{+4}	E
Equiv. añadidos	mVs	Equiv. añadidos	mVs
0,00	726	0,00	666
0,038	756	0,037	720
0,096	796	0,094	766
0,192	864	0,377	804
0,384	890	0,754	819
0,576	897	1,000	827
0,768	905	1,130	834
1,152	916	1,510	854
1,862	928	1,880	926
1,920	936	1,960	976
2,000	986	2,000	1056
2,050	1136	2,260	1176
2,090	1168	2,640	1216
2,300	1211		
2,680	1276		

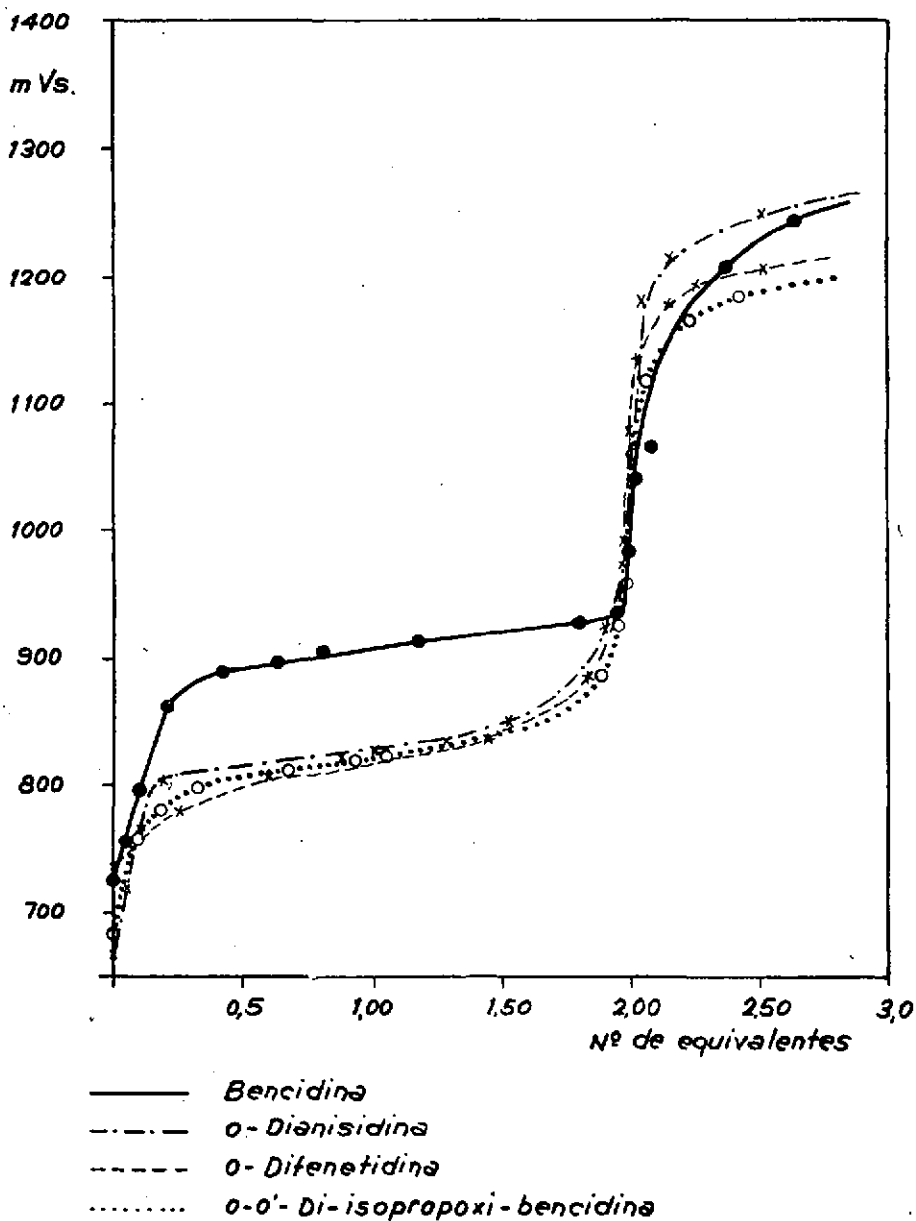


Figura 10.—Curvas potenciométricas de las bases bencidínicas estudiadas



o-DIFENETIDINA		o-o-DI-ISOPROPOXIBENCIDINA	
Ce ⁺⁴	E	Ce ⁺⁴	E
Equiv. añadidos	mVs	Equiv. añadidos	mVs
0,00	733	0,00	684
0,0205	738	0,034	731
0,0512	756	0,085	760
0,205	783	0,217	779
0,615	809	0,341	799
1,025	822	0,682	813
1,435	836	0,955	819
1,845	888	1,023	823
1,896	938	1,705	858
1,947	998	1,875	888
2,000	1078	1,961	958
2,020	1138	2,000	1058
2,150	1176	2,050	1116
2,250	1191	2,216	1166
		2,387	1176

Como indica la bibliografía, comprobamos que la bencidina presenta un potencial más alto que las otras tres bases, por lo que resulta más difícilmente oxidable. En cambio, las restantes tienen, salvo pequeñas diferencias, aproximadamente la misma resistencia a la oxidación

Las gráficas representadas en la figura XI se han construido con potenciales en ordenadas a escala doble y haciendo resaltar los cuatro puntos fundamentales de la gráfica, con el fin de aplicar más cómodamente el método de Michaelich.

Ya hemos indicado anteriormente que el número de electrones puesto en juego en un proceso redox viene definido por la fórmula:

$$\Delta E = \frac{0,02832}{n}, \text{ de donde } n = \frac{0,02832}{\Delta E}$$

y de los valores obtenidos, que a continuación tabulamos:

Ce ⁺⁴	Bencidina	o-dianisidina	o-difenetidina	o-o'-di-isopropoxibencidina
Equival.	mVs	mVs	mVs	mVs
0,00	726	666	733	684
0,50	894,22	808,9	806	805,5
1,00	908,24	822	820	819
1,50	921,90	837	835	835
2,00	986	1056	1110	1100

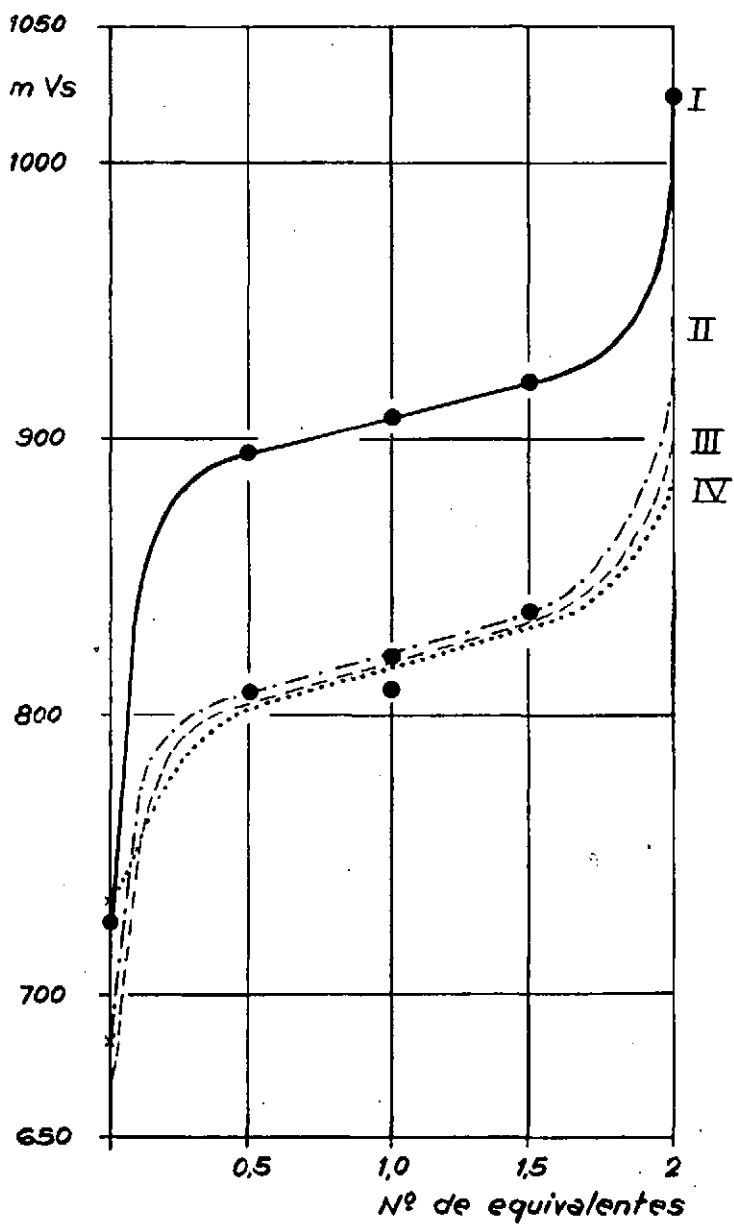


Figure II

- I). Bencidina
- · - · - II). o-Dianisidina
- - - III). o-Difenetidina
- · · · · IV). o-o'-Di-isopropoxi-bencidina



observamos que las diferencias entre los valores de los potenciales a 1/2 y 1/4 de la volumetría y 3/4 y 1/2 de la misma se encuentran comprendidas entre 14 y 15 milivoltios, lo cual y según la fórmula anterior corresponde a un valor aproximado que supone 2 electrones transferidos.

Esto nos comprueba, que el pH a que trabajamos, comprendido entre 0 y 1, la oxidación no se interrumpe en la fase semiquinona, sino que llega al estado final quinona.

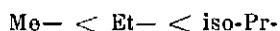
B) DETERMINACIÓN DE LOS POTENCIALES NORMALES

Como se comprende fácilmente, los valores de los potenciales normales son los obtenidos al 50 % de la valoración potenciométrica, que es cuando la concentración de la forma oxidada es igual que la de la reducida. En nuestro caso corresponde a la adición de 1 equivalente.

Los valores deducidos de las curvas, especialmente, las de la figura XI, y que se consignan en las tablas anteriores son las siguientes:

Bencidina	$E_0 = 908,24$ mVs
o-dianisidina	$E_0 = 822$ mVs
o-difenetidina	$E_0 = 820$ mVs
o-o'-di-isopropoxibencidina	$E_0 = 819$ mVs

Lo que comprueba, una vez más, que la introducción de grupos alcoholilos en la molécula de la bencidina y en general en las moléculas orgánicas, produce una disminución manifiesta del potencial (diferencia entre la bencidina y las restantes) y que cualquiera de los grupos alcoholilos introducidos para dar lugar a las especies que estudiamos, supone una diferencia muy pequeña aunque dentro del orden de sus efecto + I, según:



Ello hace suponer que analíticamente el comportamiento de los compuestos bencidín-o-o'-dialcoxilados ha de ser prácticamente semejante, si bien podrían todavía admitirse diferencias en cuanto a su distinto poder de complejación con respecto al ión oxidante.

PARTE QUINTA: APLICACIONES ANALÍTICAS DE LA o-o'-DI-ISOPROPOXIBENCIDINA

Hemos apuntado repetidas veces que las bases bencidínicas son ampliamente utilizadas como indicadores analíticos, e incluso describíamos el fundamento de su función en una de las aplicaciones en que su uso más se ha generalizado, la argentometría con indicador de oxi-adsorción.

Cada día, estos compuestos se abren nuevos caminos en el campo analítico y sus aplicaciones se extienden a nuevas técnicas, alcanzándose resultados tan satisfactorios que son numerosos los trabajos que se publican donde se señalan las ventajas que reporta su uso, en particular de la o-dianisidina cuyo empleo se ha generalizado notablemente.

Hemos querido incorporar a este trabajo alguna aportación al uso analítico de la o-o'-di-isopropoxibencidina, dada a conocer en él, y para ello se han elegido dos campos de análisis donde su empleo puede quedar incluido. Son estos, la utilización como indicador argentométrico de oxi-adsorción y la aplicación al análisis complexométrico, sin querer en ningún caso, ya que ello sería apartarnos del objeto de este trabajo, profundizar en su estudio analítico, sino dejar entrever sus posibilidades en dicho campo.

Esta faceta analítica del trabajo ha sido sugerida y realizada bajo la dirección del Prof. Dr. D. FRANCISCO SIERRA GIMÉNEZ, cuyo cariñoso y sabio consejo reconocemos y, desde aquí, queremos hacer patente nuestro profundo agradecimiento.

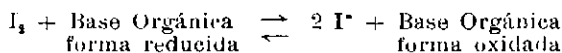
I.—EMPLEO DE LA *o-o'*-DI-ISOPROPOXIBENCIDINA COMO INDICADOR ARGENTOMETRICO DE ADSORCION

EL SISTEMA Ce^{+4} -*o-o'*-DI-ISOPROPOXIBENCIDINA EN LAS ARGENTOMETRÍAS DE Cl^- , Br^- y I^- CON Ag^+ E INVERSAS

En el caso de la determinación de Cl^- y Br^- , el colorante está formado desde el primer momento ya que el potencial de oxidación del oxidante ($Ce^{+4} + e \rightleftharpoons Ce^{+3}$) en el medio ácido en que se realiza la valoración es superior al de la base ($\approx 0,819$ v.), e inferior al de oxidación del haluro. Por esto el comportamiento del sistema responde en tales casos al mecanismo clásico de un indicador de adsorción, si bien, tal y como se dijo al principio del trabajo, el Ce^{+4} ha de imprimir su característica especial a la volumetría.

Cuando el problema es ioduro, el Ce^{+4} lo oxidará antes que a la base porque el sistema $I_2 + 2 e \rightleftharpoons 2 I^-$ tiene un potencial normal (0,62 v.) inferior al de la *o-o'*-di-isopropoxibencidina, por lo que en este caso debería hablarse con más propiedad, del sistema iodo—*o-o'*-di-isopropoxibencidina, pero tal y como se manifestó antes, con una influencia específica de los iones cerio. De todos modos lo que sucede es que la presencia de los iones I^- disminuye el potencial redox del medio, sobre todo a pH bajo, que es como se realiza la valoración y por tanto la base no se oxidará. Es por eso que el precipitado conserva el color amarillo propio del ioduro de plata formado, durante el transcurso de la volumetría y solamente poco antes del punto de equivalencia y muy próximo a él, el aumento del potencial redox del medio, debido a la disminución de la concentración de los iones ioduro, llegará a alcanzar un valor suficiente

para que la base se oxide. Este valor será siempre inferior al potencial de oxidación de la o-o'-di-isopropoxibencidina; pero el equilibrio



se desplazará hacia la derecha al ir desapareciendo la forma oxidada que va siendo eliminada del medio por la adsorción sobre el yoduro de plata. Es en este momento cuando el precipitado de I^-Ag se colorea de gris pardo. Por tanto, en este caso, el sistema funciona según el mecanismo de oxidación-adsorción. En el punto de equivalencia una gota de Ag^+ verifica la expulsión del colorante al medio, produciéndose el viraje al rojo.

Nosotros hemos utilizado el sistema para la determinación de haluros con Ag^+ e inversas en disoluciones 0,1 normales, y las técnicas usadas con los resultados obtenidos se dan a continuación.

TÉCNICA UTILIZADA

Reactivos empleados

Disolución de NOAg , n/10.—La cual se valora gravimétricamente contra Cl^- .

Disolución de ClNa n/10.—Valorada gravimétricamente contra Ag^+

Disolución de BrK n/10.—Contrastada por gravimetría contra Ag^+ .

Disolución de IK n/10.—Contrastada también gravimétricamente.

Disolución de o-o'-di-isopropoxibencidina al 0,4 %.—Preparada disolviendo 0,4 g de la base en alcohol de 95° hasta completar un volumen de 99 ml y añadiendo después 1 ml de ácido acético glacial.

Disolución de sulfato cérico-amónico al 1 %.—Se prepara disolviendo 1 g de sulfato cérico-amónico Merck en agua bidestilada hasta completar un volumen de 100 ml.

MÉTODO DE VALORACIÓN

Valoración de Cl^-

La muestra de cloruro se coloca en un vaso y se diluye con un volumen igual de agua, se añade el ácido nítrico y después el sistema indicador formado por tres gotas de disolución de o-o'-di-isopropoxibencidina al 0,4 % y una gota de sal cérica al 1 %.

La disolución se tiñe de color rojo, rápidamente si la iluminación es intensa y mucho más lentamente con luz escasa.

Al comenzar a añadir la disolución de nitrato de plata aparece un precipitado de color violáceo rojizo cuando el conjunto está agitado, pero en reposo el precipitado presenta color gris ligeramente violáceo y el líquido rojo débil. En el transcurso de la volumetría el color rojizo acaba por desaparecer y todo el conjunto presenta un color gris muy ligeramente violáceo y próximo al punto de equivalencia el precipitado es gris y el medio incoloro y transparente cuando se deja en reposo. Hay que tener en cuenta que es conveniente mantener una fuerte agitación durante la valoración como es usual cuando se trabaja con indicadores de este tipo. Las gotas de la disolución de $\text{NO}_3 \text{Ag}$ que van cayendo sobre el líquido que se valora dejan una estela de color rosado mucho más fácil de apreciar al final de la valoración. En el punto de equivalencia el conjunto líquido-precipitado agitado cambia de gris a rojo. En reposo el precipitado es blanco y el líquido rojo.

Conforme se aumenta la acidez, el viraje se hace menos preciso pues unas dos o tres gotas antes del punto de equivalencia aparece ya ligera coloración rosada y el tono ligeramente violáceo del precipitado se hace más intenso; no obstante en el punto de equivalencia el medio queda francamente rojo y el precipitado se decolora totalmente.

En las muestras valoradas con nítrico concentrado esta aparición prematura del color se hace más ostensible y por tanto el viraje cada vez más confuso.

La máxima acidez nítrica para la que pudo apreciarse un viraje bueno fue de 6 ml para las muestras de 10 ml.

En las determinaciones con muestras de 25 ml no se logra siempre un viraje claro.

Se incluyen los resultados obtenidos en las volumetrías realizadas en la Tabla IV de la página siguiente:

Valoración de Br^-

La muestra de bromuro colocada en un vaso se diluye con un volumen igual de agua y se añaden por este orden: ácido nítrico, 3 gotas de la disolución al 0,4% de o-o'-di-isopropoxibencidina y una gota de sal cérica al 1%. Aparece, al igual que en el caso de la determinación de cloruros la coloración roja característica de la forma oxidada de la base bencidínica. Una vez preparada así la disolución, se valora dejando caer gota a gota el nitrato de plata. Tras las primeras gotas añadidas, el conjunto líquido-precipitado agitado tiene color gris azulado. Al avanzar más en la valoración el precipitado queda de un color gris en un tono muy ligero azulado y el medio incoloro y transparente. Las gotas que van

TABLA IV

VALORACION DE Cl^- CON Ag^+

Exp. n.º	Indicador		NO_3H n/1 ml	Dis. de ClNa n/10 f=1,0343 puesto ml	Dis. de NO_3Ag n/10 f=1,0140 gastado ml	Cl^- puesto mg	Cl^- encontrado mg	Error aprox. %!
	Dis. de sul- fato cérico amónico al 1 % gotas	Dis. de o-o'- di-isopropo- xibencidina al 0'4 % gotas						
1	1	3	2	2	2,07	7,33	7,44	+1,50
2	1	3	2	5	5,10	18,33	18,33	0,00
3	1	3	2	10	10,22	36,67	36,74	+0,19
4	1	2	2	15	15,10	55,00	54,28	-1,31
5	1	3	2	20	20,25	73,34	72,80	-0,73
6	1	3	2	25	25,25	91,68	90,78	-0,98
7	1	3	4	10	10,20	36,67	36,67	0,00
8	1	3	8	10	10,10	36,67	36,31	-0,92
9	1	3	12	10	10,12	36,67	36,38	-0,79
			conc.					
10	1	3	1	10	10,12	36,67	36,38	-0,79
11	2	3	2	10	10,10	36,67	36,31	-0,92
12	2	3	3	10	10,00	36,67	35,95	-1,96
13	2	3	4	10	10,12	36,67	36,38	-0,79
14	2	4	5	10	10,00	36,67	35,95	-1,96
15	2	4	6	10	10,00	36,67	35,95	-1,96

cayendo dejan estela rosa que desaparece al agitar. Cerca del punto de equivalencia el medio se tiñe muy ligeramente de rosa y el conjunto agitado tiene color gris-violáceo muy claro. En el punto de equivalencia el medio pasa a rojo intenso y el precipitado pierde su color gris-azulado y queda blanco crema.

El viraje es más limpio y claro que en el caso de los cloruros, e igual que allí con acidez nítrica muy elevada, los virajes son más confusos pues el cambio no es a rojo intenso sino a rosa. Igualmente, en las muestras de 25 ml los cambios de color fueron menos claros.

Resiste una acidez máxima de 9 ml de ácido nítrico para las muestras de 10 ml de la disolución de bromuro.

A continuación y en la Tabla V se incluyen los resultados de las volumetrías realizadas.

Valoración de I^-

Igualmente que para el caso de los cloruros y bromuros se diluyen las muestras con un volumen igual de agua y se añaden los reactivos en el siguiente orden: ácido nítrico, 4 ó 5 gotas de disolución de o-o'-di-isopropoxibencidina al 0,4 % y dos gotas de la disolución de sulfato cérico-amónico al 1 %.

En este caso y al contrario que en las determinaciones de cloruros y bromuros no aparece el color rojo, sino que el medio queda amarillo pardo. Las primeras gotas de nitrato de plata añadidas al comenzar la valoración dan un precipitado amarillo castaño y el líquido queda amarillo. Al avanzar en la valoración el líquido se aclara y el precipitado permanece amarillo-crema. Dos o tres gotas antes del punto de equivalencia el precipitado se tiñe de pardo grisáceo y el medio permanece amarillento. En el punto de equivalencia se produce el viraje del medio a rojo y el precipitado queda de nuevo amarillo, cambio que resulta fácilmente apreciable.

Con acidez nítrica elevada el viraje se enmascara, y lo mismo sucede con las muestras de 25 ml en la que no siempre se aprecia con claridad. La acidez máxima para la que el viraje resulta apreciable es de 8 ml de ácido nítrico para muestras de 10 ml de yoduro, puesto que a mayor acidez la aparición del color rojo se produce poco a poco y no de una manera brusca.

En la Tabla VI se dan los valores obtenidos en una serie de experiencias.

TABLA V

VALORACIÓN DE Br⁻ CON Ag⁺

Exp. n.º	Indicador			NO ₂ H n/1 ml	Dis. de BrK n/10 f=1,0040 puesto ml	Dis. de NO ₂ Ag n/10 f=1,1811 lgastado ml	Br ⁻ puesto mg	Br ⁻ encontrado mg	Error aprox. %
	Dis. de sul- fato cérico amónico al 1 % gotas	Dis. de o-o'- di-isopropo- xibencidina al 0'4 % gotas							
1	1	3		2	2	1,70	16,04	16,04	0,00
2	1	3		2	5	4,25	40,11	40,11	0,00
3	1	3		2	10	8,53	80,23	80,51	+0,35
4	1	3		2	15	12,80	120,35	120,81	+0,38
5	1	3		2	20	17,02	160,47	160,64	+0,10
6	2	3		2	25	21,30	200,58	201,04	+0,23
7	1	3		4	10	8,55	80,23	80,70	+0,58
8	1	2		8	10	8,53	80,23	80,51	+0,35
9	1	3		12	10	8,47	80,23	79,94	-0,36
				conc.					
10	1	4		1	10	8,55	80,23	80,70	+0,58
11	2	4		2	10	8,60	80,23	81,17	+1,17
12	2	4		3	10	8,53	80,23	80,51	+0,35
13	2	5		4	10	8,60	80,23	81,17	+1,17
14	3	6		5	10	8,47	80,23	79,94	-0,36
15	3	6		6	10	8,53	80,23	80,51	+0,35
16	3	6		7	10	8,55	80,23	80,70	+0,58
17	3	6		8	10	8,60	80,23	81,17	+1,17
18	3	6		9	10	8,60	80,23	81,17	+1,17

Aportación al estudio de las bencidinas...

C-117



TABLA VI

VALORACIÓN DE I⁻ CON Ag⁺

Exp. n.º	Indicador		NO ₃ H n/1 ml	Dis. de IK n/10 f=1,0038 puesto ml	Dis. de NO ₃ Ag f=1,0140 gastado ml	I ⁻ puesto mg	I ⁻ encontrado mg	Error aprox. %	
	Dis. de sul- fato cérico amónico al 1 % gotas	Dis. de o-o'- di-isopropo- xibencidina al 0,4 % gotas							
1	2	4	2	2	2,00	25,48	25,73	+0,98	
2	2	4	2	5	4,97	63,70	63,96	+0,41	
3	2	4	2	10	9,90	127,40	127,40	0,00	
4	2	5	2	15	14,90	191,10	191,75	+0,34	
5	2	5	2	20	19,92	254,80	256,36	+0,61	
6	2	5	2	25	24,95	318,50	321,09	+0,81	
7	2	4	4	10	9,98	127,40	128,43	+0,81	
8	2	4	8	10	9,95	127,40	128,05	+0,51	
9	2	4	12	10	10,00	127,40	128,69	+1,01	
			<u>conc.</u>						
10	2	4	1	10	9,90	127,40	127,40	0,00	
11	2	5	2	10	9,97	127,40	128,30	+0,70	
12	2	5	3	10	9,97	127,40	128,30	+0,70	
13	2	5	4	10	9,97	127,40	128,30	+0,70	
14	2	5	5	10	9,92	127,40	127,66	+0,20	
15	2	6	6	10	9,82	127,40	126,37	-0,88	
16	2	6	7	10	9,87	127,40	127,02	-0,29	
17	2	6	8	10	10,00	127,40	128,69	+1,01	



Valoración de Ag^+

La determinación de sales de plata con cloruro no es posible realizarla puesto que aún utilizando distintos sistemas oxidantes no se pudo en ningún caso apreciar un viraje neto, ya que el color rosado del medio va desapareciendo poco a poco en el transcurso de la volumetría y el precipitado que inicialmente tiene color blanco se oscurece también paulatinamente hasta hacerse de color grisáceo. Sin embargo con bromuros se pudieron valorar disoluciones n/10 de sales de plata.

Para ello y después de colocar la muestra en un vaso de precipitados y haberla diluido con un volumen igual de agua se le añade el ácido nítrico, una gota de disolución de o-o'-di-isopropoxibencidina al 0,4 % y una gota de sulfato cérico-amónico al 1 %. Como se ve, en este caso es conveniente utilizar una mínima cantidad del indicador para favorecer en el punto de equivalencia la adsorción rápida del indicador y lograr así un viraje más claro al quedar adsorbida la totalidad del colorante. El líquido de color rojo permanece así en el transcurso de la valoración y el precipitado que se forma conserva durante toda ella un color crema. Próximo al punto de equivalencia el precipitado se vuelve grisáceo, y en el momento del viraje el líquido pasa bruscamente a amarillo parduzco con una ligera fluorescencia azulada y el precipitado cambia a gris azulado.

Al aumentar la acidez el cambio ya no es tan neto, pero sin embargo se aprecia con toda claridad hasta con acidez nítrica de 10 ml en muestras de 10 ml de disolución de Ag^+ .

En el caso de la valoración de Ag^+ con yoduro, los cambios de color son todavía más manifiestos. Para verificar la determinación, la muestra se diluye en un volumen igual de agua y se añaden por este orden: el NO_3H , 2 gotas de o-o'-di-isopropoxibencidina al 0,4 % y una gota de la sal de cerio al 1 %. El líquido toma color rojo y está así dispuesto para la valoración. Durante ella se va formando precipitado amarillo crema y el líquido permanece rojo, si bien después de las primeras gotas el color del líquido se aclara ligeramente. En el punto de equivalencia, el líquido queda incoloro con una pequeña tonalidad rosada y el precipitado cambia bruscamente a pardo grisáceo. Al aumentar la acidez el color gris-pardo del precipitado no es tan intenso y el líquido queda de un rosa más fuerte. Con acidez nítrica concentrada el líquido pasa de rojo a pardo, color producido por el yodo puesto en libertad al oxidarse el IK en exceso. La máxima acidez para la que la valoración es factible es de 16 ml de NO_3H concentrado para una muestra de 10 ml de solución de Ag^+ n/10.

En las Tablas VII y VIII se incluyen los resultados de las experiencias realizadas.

TABLA VII

VALORICIÓN DE Ag^+ CON Br^+

Exp. n.º	Indicador		NO_3H n/1 ml	Dis. de NO_3Ag n/10 f=0,9287 puesto ml	Dis. de BrK n/10 f=0,9932 gastado ml	Ag^+ puesto mg	Ag^+ encontrado mg	Error aprox. %
	Dis. de sul- fato cérico amónico al 1 %/ gotas	Dis. de o-o'- di-isopropo- xibencidina al 0,4 %/ gotas						
1	1	1	2	2	1,90	20,03	20,35	+1,59
2	1	1	2	5	4,70	50,09	50,35	+0,52
3	1	1	2	10	9,35	100,18	100,18	0,00
4	1	1	2	15	13,95	150,28	149,46	-0,54
5	1	1	2	20	18,65	200,37	199,82	-0,28
6	1	1	2	25	23,37	250,47	249,32	-0,46
7	1	1	4	10	9,35	100,18	100,18	0,00
8	1	1	8	10	9,32	100,18	99,86	-0,32
9	1	1	12	10	9,37	100,18	100,39	+0,21
			conc.					
10	1	1	1	10	9,35	100,18	100,18	0,00
11	1	1	2	10	9,40	100,18	100,71	+0,53
12	1	1	3	10	9,45	100,18	101,25	+1,07
13	1	1	4	10	9,35	100,18	100,18	0,00
14	1	1	5	10	9,37	100,18	100,39	+0,21
15	1	1	6	10	9,35	100,18	100,18	0,00
16	1	1	7	10	9,32	100,18	99,86	-0,32
17	1	1	8	10	9,45	100,18	101,25	+1,07
18	1	1	9	10	9,25	100,18	99,08	-1,10
19	1	1	10	10	9,20	100,18	98,56	-1,62

TABLA VIII

VALORACIÓN DE Ag^+ CON I^-

Exp. n.º	Indicador		NO_3H n/l ml	Dis. de NO_3Ag n/10 f=1,1811 puesto ml	Dis. de IK n/10 f=0,9883 gastado ml	Ag^+ puesto mg	Ag^+ encontrado mg	Error aprox. %	
	Dis. de sul- fato cérico amónico al 0,4 % gotas	Dis. de o-o'- di-isopropo- xibencidina al 0,4 % gotas							
1	1	1	2	2	2,35	25,48	25,05	-1,69	
2	1	1	2	5	5,92	63,70	63,11	-0,92	
3	1	2	2	10	11,90	127,41	126,87	-0,42	
4	1	2	2	15	17,87	191,12	190,52	-0,31	
5	1	2	2	20	23,95	254,83	255,34	+0,20	
6	1	2	2	25	29,92	318,54	319,00	+0,31	
7	1	2	1	10	12,00	127,41	127,94	+0,41	
8	1	2	3	10	11,95	127,41	127,40	0,00	
9	1	2	4	10	12,00	127,41	127,94	+0,41	
10	1	2	6	10	12,02	127,01	128,15	+0,58	
11	1	2	8	10	12,00	127,41	127,94	+0,41	
12	1	2	10	10	12,00	127,41	127,94	+0,41	
			<u>conc.</u>						
13	1	2	1	10	12,05	127,41	128,47	+0,83	
14	1	2	2	10	12,10	127,41	129,00	+1,24	
15	1	3	3	10	12,00	127,41	127,94	+0,41	
16	1	3	4	10	12,10	127,41	129,00	+1,24	
17	1	3	5	10	12,15	127,41	129,54	+1,67	
18	2	4	8	10	12,00	127,41	127,94	+0,41	
19	2	4	12	10	12,15	127,41	129,54	+1,67	
20	2	5	16	10	12,15	127,41	129,54	+1,67	



II.—EMPLEO DE LA *o-o'*-DI-ISOPROPOXIBENCIDINA COMO INDICADOR COMPLEXOMETRICO

EL SISTEMA Fe^{+3} -*o-o'*-DI-ISOPROPOXIBENCIDINA EN LAS VALORACIONES DE Hg^{+2} Y DE Hg^{+2} EN PRESENCIA DE Ag^+ CON COMPLEXONA III (AEDT- Na_2)

A la vista de los resultados obtenidos por F. SIERRA, G. ASENSI y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO (69) con el empleo del sistema Fe^{+3} -*o*-dianisidina en las volumetrías complexométricas de Hg^{+2} y de Hg^{+2} en presencia de Ag^+ hemos intentado la utilización de la *o-o'*-di-isopropoxibencidina para dicha determinación.

El sistema ha resultado tan favorable como con la *o*-dianisidina tanto para la determinación de mercurio sólo, como para de mercurio en presencia de plata.

Si a una disolución de sal mercúrica se añade una gota de disolución de alumbre férrico y otra de disolución alcohólico-acética al 1 % de *o-o'*-di-isopropoxibencidina y el pH del medio se regula previamente al valor 4, no se produce oxidación de la base a su forma coloreada hasta después de calentar suavemente con lo que aparece el color rojo característico, en el pH indicado. Si una vez frío se añade gota a gota disolución valorada de AEDT- Na_2 se va formando el complejo HgY_2^{-2} , mientras existen iones Hg^{+2} libres. Pero una vez complejados éstos, se produce la reducción del colorante que pasa de nuevo a su forma incolora por la acción reductora de los iones ferrosos, debido a la disminución del potencial del sistema $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ por complejarse el Fe^{+3} con el AEDT- Na_2 en una es-

(69) F. SIERRA, G. ASENSI y C. SÁNCHEZ-PEDREÑO MARTÍNEZ, *Anal. Soc. Esp. de F. y Q.*, Tomo LV (B), 365 (1959).

pecie de log. K aproximadamente 24 a $\text{pH} = 4$. Esta desaparición del color rojo y por tanto de la forma oxidada de la base, marca el punto final de la valoración de los iones mercurícos.

Cuando existe junto a la sal mercuríca sal de plata y se trabaja con el mismo sistema indicador, respetando todas las condiciones indicadas, se reproducen exactamente los resultados respecto a la valoración del mercurio.

Por todo lo expuesto puede comprenderse que es indispensable trabajar al pH indicado porque precisamente en él es cuando la oxidación del indicador adquiere el máximo carácter reversible, lo que facilita que pueda quedar decolorado bruscamente al producirse la reducción, provocada por los iones Fe^{+2} .

TÉCNICA EMPLEADA

Reactivos utilizados

Disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ n/100, n/200 y n/500.—Preparada una n/10 disolviendo 10,82 g de HgO en ácido nítrico (1 : 1) y completando el volumen hasta 1.000 ml. Las disoluciones n/100, n/200 y n/500 se prepararon por dilución de la anterior.

Disolución de AEDT-Na_2 m/100.—Que se preparó disolviendo 3,725 g del producto puro, desecado a 80°C , en agua bidestilada y completando hasta 1.000 ml.

Disolución de NO_3Ag n/10.—Contrastada gravimétricamente contra disolución de cloruro sódico.

Disolución de o-ó-di-isopropoxibencidina al 1 %.—Preparada disolviendo 1 g del indicador en alcohol etílico de 95° hasta completar un volumen de 99 ml y añadiendo ácido acético glacial hasta completar 100 ml.

Disolución de alumbre férrico n/100.—Que se preparó disolviendo 0,482 g del compuesto cristalizado en agua bidestilada y completando el volumen a 100 ml.

Disolución reguladora de $\text{pH} = 4$.—Preparada disolviendo 10,32 g de ftalato ácido de potasio en agua hasta completar un litro.

Método de valoración

A la disolución problema, que contiene la sal de mercurio, bien sola o en presencia de sal de plata, puesta en un vaso y llevada a $\text{pH} = 4$ por adición de las gotas precisas de disolución de hidróxido sódico y com-

probado con papel indicador, se le añaden 2 ml de disolución reguladora de $\text{pH} = 4$ y seguidamente el sistema indicador, formado por una gota de la disolución de o-o'-di-isopropoxibencidina al 1 % y una gota de disolución de alumbre férrico n/100.

La muestra así preparada se calienta un poco hasta que aparece ligera coloración roja. Se deja enfriar y después se procede a valorar con AEDT-Na_2 m/100. Durante la volumetría el color rojo persiste, si bien y hacia el final aparece con tonalidad roja anaranjada; en el punto de equivalencia la disolución se decolora bruscamente y todo el Hg^{+2} ha sido complejoado.

En las tablas IX y X de las páginas siguientes se detallan los resultados obtenidos.

TABLA IX
DETERMINACIÓN DE Hg^{+2}

P U E S T O			GASTADO	ENCONTRADO	ERROR
ml	Hg^{+2} (f=1,0120)		AEDT- Na_2 m/100	Hg^{+2}	%
	normalidad	mg	ml	mg	
2	n/100	2,03	1,00	2,006	-1,16
5	n/100	5,075	2,52	5,055	-0,39
10	n/100	10,150	5,05	10,130	-0,19
20	n/100	20,300	10,12	20,300	0,00
25	n/100	25,375	12,75	25,575	+0,79

TABLA X
VALORACIÓN DE Hg^{+2} EN PRESENCIA DE Ag^+

P U E S T O						GASTADO	ENCONTR.	ERROR
ml	Hg^{+2} (f=1,0120)		Ag^+ (f=0,9780)			AEDT- Na_2 m/100	Hg^{+2}	%
	normalidad	mg	ml	normalidad	mg	ml	mg	
5	n/100	5,075	2	n/10	21,104	2,55	5,115	+0,78
5	n/100	5,075	5	n/10	52,760	2,52	5,075	0,00
5	n/100	5,075	10	n/10	105,520	2,52	5,075	0,00
10	n/100	10,150	2	n/10	21,104	5,05	10,130	-0,19
10	n/100	10,150	5	n/10	52,750	5,07	10,170	+0,19
10	n/100	10,150	10	n/10	105,520	5,07	10,170	+0,19
5	n/200	2,537	2	n/10	21,104	1,27	2,547	+0,39
10	n/200	5,075	5	n/10	52,760	2,55	5,115	+0,78
20	n/500	4,060	20	n/10	105,520	2,05	4,112	+1,28



III.—UTILIZACION DE LA *o-o'*-DI-ISOPROPOXIBENCIDINA COMO INDICADOR MIXTO COMPLEXOMETRICO DE ADSORCION

DETERMINACIÓN DE LAS MEZCLAS DE $Hg^{+2} + Ag^+$ CON AEDT- Na_2 Y EL SISTEMA Fe^{+3} -*o-o'*-DI-ISOPROPOXIBENCIDINA PARA EL Hg^{+2} , Y CON I^- Y EL SISTEMA IODO-*o-o'*-DI-ISOPROPOXIBENCIDINA PARA Ag^+

La misma determinación de los iones Hg^{+2} en presencia de Ag^+ , puede completarse con la valoración de la sal argéntica presente. Para ello puede utilizarse el mismo indicador, *o-o'*-di-isopropoxibencidina. En efecto, añadiendo un exceso de AEDT- Na_2 para evitar la descomplejación del Hg^{+2} , elevando el pH del medio aproximadamente a 5 por adición de disolución de hidróxido sódico y añadiendo una pequeña cantidad de iodo, cuyo potencial se eleva por la presencia de los iones Ag^+ poco complejados ($\log K = 7,3$), se oxida de nuevo a la base bencidínica con aparición del color rojo.

Se añade ahora, gota a gota disolución valorada de ioduro potásico, con lo que aparece el precipitado de ioduro de plata y en el punto de equivalencia se produce el cambio de rojo a verde, según un mecanismo de volumetría de reducción-adsorción que lleva a la forma oxidada del colorante a su forma meriquinoide de color verde.

En este caso, el indicador *o-o'*-di-isopropoxibencidina, al igual que la *o*-dianisidina en el trabajo antes citado, se ha utilizado como indicador de tipo mixto ya que en una misma muestra ha actuado como indicador complexométrico en la determinación del Hg^{+2} y como indicador de adsorción en la valoración de Ag^+ en presencia de un exceso de AEDT- Na_2 .

TÉCNICA EMPLEADA

Reactivos utilizados

Disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ n/100, n/200 y n/500.

Disolución de NO_3Ag n/10.

Disolución de AEDT- Na_2 m/100.

Disolución de o-o'-di-isopropoxibencidina al 1 %.

Disolución de alumbre férrico n/100.

Disolución reguladora de $\text{pH} = 4$.

Preparadas todas ellas como se describió en el apartado anterior.

Disolución de IK n/10.—Preparada y valorada gravimétricamente con Ag^+ .

Disolución alcohólica de iodo n/100.—Preparada según el método habitual.

Método de valoración

Primero se hace la determinación de Hg^{+2} en la forma descrita en el apartado anterior donde se describe la complexometría del Hg^{+2} sólo o en presencia de Ag^+ con el sistema Fe^{+3} -o-o'-di-isopropoxibencidina.

Una vez logrado el viraje para la valoración del mercurio, es decir, decolorado el indicador, se alcaliniza la muestra hasta $\text{pH} = 5$ y se añade un exceso de AEDT- Na_2 (de 3 a 4 ml de disolución m/10), una gota del indicador bencidínico al 1 % y una gota de la disolución alcohólica de iodo m/100, con lo que la muestra vuelve a tomar su color rojo. Inmediatamente se valora la plata con disolución de IK n/10. El conjunto líquido-precipitado agitado es de color rojizo apreciándose en el lugar donde incide el reactivo, estela verde que desaparece por agitación. Próximo al punto de equivalencia el conjunto agitado está parduzco y en el momento del viraje el precipitado cambia a verde-amarillento, más claro que el color que queda en el punto final con la o-dianisidina.

En la Tabla XI de la página siguiente se incluyen los resultados de algunas experiencias realizadas.

TABLA XI

VALORACIÓN DE Hg^{+2} + Ag^+

P U E S T O						GASTADO		ENCONTRADO		ERROR	
Hg^{+2} (f=1,0120)			Ag^+ (f=0,9780)			AEDT-Na ₂ IK n/10 m/100 (f=1,120)		Hg^{+2}	Ag^+	para Hg^{+2}	para Ag^+
ml	normalidad	mg	ml	normalidad	mg	ml	ml	mg	mg	%	%
2	n/100	2,030	3	n/10	21,104	1,02	1,75	2,046	21,148	+0,79	+0,21
5	n/100	5,075	2	n/10	21,104	2,52	1,72	5,075	20,785	0,00	-1,51
10	n/100	10,150	2	n/10	21,104	5,07	1,75	10,170	21,148	+0,19	+0,21
10	n/100	10,150	5	n/10	52,760	5,05	4,37	10,130	52,810	-0,19	+0,09
10	n/100	10,150	10	n/10	105,520	5,02	8,75	10,070	105,742	-0,79	+0,21
5	n/200	2,537	2	n/10	21,104	1,25	1,75	2,507	21,148	-1,18	+0,21
10	n/200	5,075	5	n/10	52,760	2,50	4,35	5,015	52,568	-1,18	-0,36
10	n/200	5,075	10	n/10	105,520	2,55	8,75	5,115	105,742	+0,78	+0,21
20	n/500	4,060	20	n/10	211,040	2,00	17,47	4,012	211,121	-1,18	+0,04
20	n/500	4,060	25	n/10	263,800	2,02	21,82	4,052	263,690	-0,19	-0,04

CONCLUSIONES

1.^a Se realiza un estudio comparativo de los derivados o-o'-dialcoholilados de la bencidina, en los que el sustituyente alcoholilo supone un carbono primario, secundario o terciario, directamente unido al oxígeno.

2.^a Por ello se ha efectuado la síntesis de la o-o'-di-isopropoxibencidina, sustancia que no aparece en la bibliografía consultada.

3.^a Dicha síntesis nos ha obligado a la obtención, también por primera vez, del o-o'-di-isopropoxiazobenceno.

4.^a La obtención de la especie anterior se ha conseguido a partir del o-nitroisopropoxibenceno. De esta especie ya conocida, se han estudiado las condiciones de preparación, lográndose obtener según receta original que precisa medios de trabajo más asequibles que el único, bajo presión, hasta ahora conocido.

5.^a Dentro de la reacción de transposición bencidícinica aplicada a la especie indicada, se ha estudiado comparativamente con los demás términos de la serie, llegándose a la conclusión de que en dicho proceso de transposición, según el mecanismo propuesto por C. K. INGOLD, intervienen factores de tipo estérico.

6.^a Se comprueban analíticamente las nuevas especies obtenidas, y se dan los puntos de fusión correspondientes.

7.^a Se realiza estudio espectrofotométrico de los términos de la serie: bencidina, o-dianisidina, o-difenetidina y o-o'-di-isopropoxibencidina.

Dicho estudio supone la presentación de los espectros en el ultravioleta, visible (sobre las formas oxidadas) e infrarrojo. De ellos no parecen encontrarse en la bibliografía más que los correspondientes a la bencidina.

8.^a Se hace el estudio potenciométrico comparativo del proceso de oxidación de las especies y se aportan por vez primera, los potenciales de oxidación correspondientes a las *o*-difenetidina y *o*-*o'*-di-isopropoxibencidina.

9.^a Se encuentra que la introducción de uno u otro de los radicales propuestos supone muy pequeña diferencia en los valores de los citados potenciales, lo que está de acuerdo con las también pequeñas diferencias en cuanto al efecto polarizante de tales radicales.

10.^a Se determina el número de electrones transferidos en el proceso de oxidación, en medio ácido fuerte, llegándose a la conclusión de que se trata de dos electrones y por tanto la oxidación, en tales condiciones, se lleva hasta la forma quinónica.

11.^a Siguiendo el camino empleado por F. SIERRA y colaboradores en el estudio de la aplicación analítica de los derivados bencidínicos, se estudian las posibilidades de la *o*-*o'*-di-isopropoxibencidina como indicador argentométrico de adsorción, como indicador complexométrico y como indicador mixto complexométrico de adsorción.

12.^a Estas determinaciones se refieren: En el primer caso, al empleo del sistema Ce^{+4} -*o*-*o'*-di-isopropoxibencidina; en el segundo, al Fe^{+3} -*o*-*o'*-di-isopropoxibencidina y en el tercero, al iodo-*o*-*o'*-di-isopropoxibencidina.

Como se podía prever del estudio potenciométrico efectuado, cualquiera de los compuestos alcoholesustituídos de la bencidina estudiados, han de comportarse análogamente desde el punto de vista analítico, salvo las diferencias que pudieran surgir como consecuencia de la mayor o menor posibilidad de complejación según los radicales presentes.

13.^a Se ha intentado la síntesis de la *o*-*o'*-di-*terc*-butoxibencidina, obteniéndose las sustancias intermedias *o*-nitro-*terc*-butoxibenceno y el azo-compuesto correspondiente, de las que no hay referencia en la bibliografía. Se ha realizado la transformación en la correspondiente bencidina, estudiando las posibilidades de preparación de este nuevo compuesto y llegando a la conclusión de que en la transposición tiene lugar una impurificación del producto, al parecer por separación de grupos alcoholes, que nos ha impedido, hasta el momento, conseguir la preparación de la especie pura.