

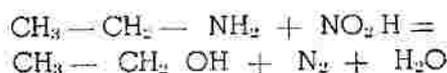
# APUNTES DE QUIMICA ORGANICA

## "COMPUESTOS AZOICOS Y DIAZOICOS"

Conocemos la deferencia fundamental existente entre las aminas de la serie grasa y las de la serie aromática.

Es notable el comportamiento de ambas, frente al ácido nitroso. Además de servir el ácido nitroso como método de separación de aminas entre sí, puede servirnos también para hacer más notable las diferencias entre las series grasa y aromática.

Al tratar una amina primaria grasa por el ácido nitroso se obtiene un compuesto que responde por su fórmula a la función alcohol, se obtiene nitrógeno, y se obtiene agua. Sea por ej.:

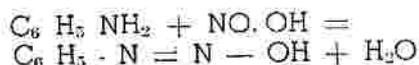


esta reacción nos conduce a un estado final que es el alcohol primario correspondiente (y aquí hacemos presente un hecho enunciado tantas veces: "Las propiedades de un compuesto resultan métodos de preparación de otros").

Si nosotros pensamos en las aminas primarias de la serie aromática, podemos creer que se produce igual reacción: en efecto, si bien nunca obtenemos alcoholes, podemos obtener, en ciertas condiciones, compuestos que equivalen a los alcoholes (son los fenóles), y que su formación es el término final de la reacción, la cual se efectúa pasando primero por una etapa intermediaria.

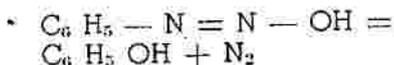
Es interesante el pasaje por ese compuesto intermediario que se forma, y que sólo es estable en esta serie, por eso se dice incorrectamente, a veces, que estos compuestos intermediarios son exclusividad de la serie cíclica.

Sea por ej.: anilina o fenil-amina, que la tratamos por el ácido nitroso.



Obtenemos un compuesto nuevo llamado hidrato de diazo-benceno, más agua. Esto si la reacción es llevada con ciertas precauciones.

Ahora bien; si nosotros proseguimos la reacción, y suministramos calor obtenemos este estado final



Obtenemos fenól más nitrógeno que se desprende.

Es decir un estado final en todo comparable al de la serie grasa en iguales condiciones

El compuesto intermediario (diazoico) que se ha formado en la serie aromática es perfectamente estable en las condiciones de experimentación. En cambio en la serie grasa es inestable y de una inestabilidad suma: son necesarias condiciones muy favorables para su formación. Todo lo cual, no quiere decir, que no se formen, sino que su existencia está supeditada a determinadas condiciones, que en el caso normal de la experiencia (temp. y presión) son desfavorables.

Tal es así, que se conocen (pero son sumamente inestables: son explosivos) los compuestos correspondientes de algunas aminas primarias grasas.

Pero en general podemos decir, en razón de esa inestabilidad citada y de esas condiciones especiales que: las aminas primarias grasas no forman compuestos diazoicos, y que las aromáticas sí los forman. Se considera pues a los compuestos diazoicos, como una propiedad de las aminas aromáticas primarias.

Los compuestos **DIAZOICOS** responden pues a la fórmula general:



Donde R es un radical arilo monovalente y X un radical inorgánico.

Dentro de los radicales los más comunes son: para X: halógenos (Cl, Br, I,) hidróxilos, aniones: sulfatos, nitratos, carbonatos, etc., y para R: el núcleo bencénico, sólo, o con diversas funciones radicales, metilos, etilos, etc., ácidos, ácido sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) aminas, primarias, secundarias, etc., pueden ser también, núcleos condensados: naftaleno, con todas las funciones citadas, etc.

Los compuestos diazoicos pueden responder según sus propiedades a dos configuraciones distintas llamadas: sin y anti, y son:



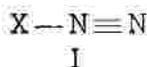
Son estereoisómeros, y existe entre ellos ra-

zones de estabilidad: son más estables los anti diazoicos.

De acuerdo a la fórmula general dada:



podemos incluir junto a los diazoicos a unos compuestos importantes también y que reciben el nombre de sales de diazonio y están caracterizadas por la presencia de un nitrógeno penta y otro trivalente y cuya fórmula general es por consiguiente:



R. Sal de Diazonio.

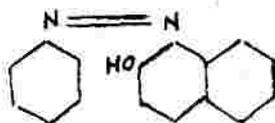
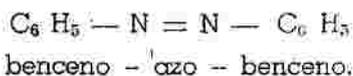
Son llamados sales de diazonio, en virtud de las analogías que presentan con las sales de amonio, analogía emanada de la presencia de ese nitrógeno pentavalente.

Junto a estos compuestos debemos citar la existencia de otros compuestos muy vecinos a los diazoicos y que son los llamados compuestos **AZOS** o azo-compuestos, o compuestos azoicos. Están caracterizados por llevar la agrupación  $-N=N-$  (Vemos pues, la semejanza de todos estos compuestos con los obtenidos del tratamiento de una amina primaria aromática con el ácido nitroso). La fórmula general de los compuestos azoicos es



En la cual vemos que  $-N=N-$  está directamente unido a dos radicales orgánicos, que pueden ser iguales o distintos y de los cuales uno necesariamente debe ser de la serie aromática, el otro, si bien puede ser de la serie grasa casi nunca lo es, y unidos siempre a la agrupación  $-N=N-$  a través de un carbono.

Ejemplos:

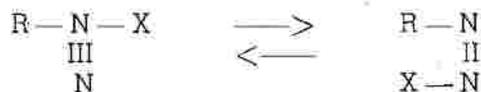


benceno - azo - naftol - etc.

En cuanto a aplicaciones; son sumamente importantes, desde el punto de vista industrial, los compuestos azoicos porque de ellos derivan los colorantes azoicos de una importancia extraordinaria. Las sales de diazonio y compuestos diazoicos tienen importancia solamente como puente de pasaje de una amina al compuesto azoico, como veremos más adelante.

## COMPUESTOS DIAZOICOS Y SALES DE DIAZONIO

Según Hantzsch existe en las soluciones de estos compuestos un equilibrio de esta naturaleza

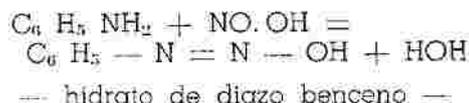


hay equilibrio entre la sal de diazonio y el compuesto diazoico correspondiente, es un caso de tautomería.

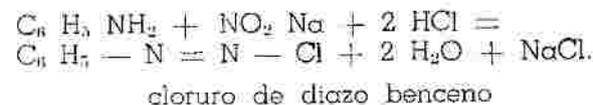
### FORMACION

Las sales de diazonio se forman cuando se tratan en ciertas condiciones de temperatura (próximas al 0°) una amina primaria aromática (en solución) por medio del ácido nitroso.

Por ej.:



El ácido nitroso se obtiene por la reacción del nitrito de sodio en solución y un ácido (generalmente el ácido clorhídrico diluido o el sulfúrico al quinto) y a temperatura baja. Se tiene entonces, con dos moléculas de ácido:



A esta reacción se le llama: diazoación.

## A P U N T E S

EDITADOS POR LA ASOCIACION

Análisis Cuantitativo.....	\$ 1.50
"    Cualitativo .....	> 1.80
A. de Botánica.....	> 0.40
Micrografía, 1er. sem .....	> 0.40
Farmacología Química.....	> 3.50
Fórmulas de Azúcar.....	> 0.10
Materia Farmacéutica .....	> 1.80

En impresión:

Micrografía - 2.º semestre  
A. de Bacteriología

Para los no socios, rige precio doble

diazonización o más frecuentemente diazotación.

Estos compuestos son estables en las condiciones citadas: en solución a bajas temperaturas.

Son compuestos que en solución son incoloros, fácilmente descomponibles cediendo entonces nitrógeno, y que obtenidos por otros métodos se les puede cristalizar, en este caso entonces, son sumamente explosivos, y deben manejarse por pequeñas porciones y con sumo cuidado, entonces deben guardarse húmedos en frascos cerrados por tapón de corcho. En la práctica siempre se trabaja en soluciones donde son inofensivos y fáciles de manipular.

Son compuestos cuya importancia radica exclusivamente en que son el paso casi obligado para preparar otros compuestos más importantes: los azoicos y eso se consigue sustituyendo el radical inorgánico por otro orgánico, luego mediante la instrucción de determinadas agrupaciones atómicas es posible comunicar a la molécula la propiedad de teñir las fibras.

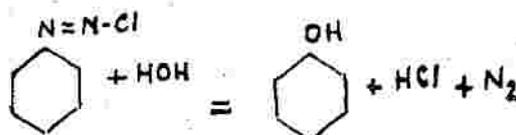
#### PROPIEDADES QUÍMICAS

Las podemos agrupar: aquellas en las cuales obtenemos un compuesto nuevo, mediante la pérdida de nitrógeno, y aquellas otras

que no ceden nitrógeno al originar nuevos compuestos:

#### I. REACCIONES QUE CEDEN NITROGENO

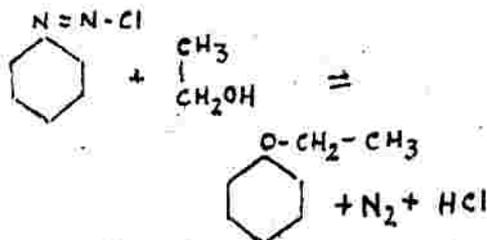
1º la sal de diazonio en solución acuosa y sometida a la temperatura nos regenera el fenol correspondiente, cede nitrógeno y regenera el ácido.



es un método de preparación de fenóles.

2º la sal de diazonio frente al alcohol metílico puede comportarse de dos maneras:

a) Nos origina un éter óxido formado por un radical aromático y otro graso, cede nitrógeno y genera el ácido.



## Fábrica de Productos Químicos del Instituto de Química Industrial



POR PEDIDOS DE INFORMES DIRÍJANSE A NUESTROS AGENTES DE VENTAS Y DISTRICUIDORES INSTALADOS EN TODA LA REPUBLICA

**Bernabé Caravia 3797**

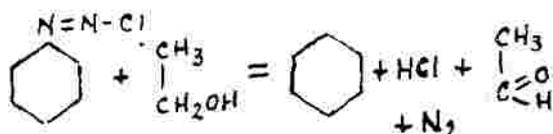
**U. T. E. 22 34 81**

Capurro

Montevideo

Es un método de preparación de éteres óxidos mixtos-aromáticos.

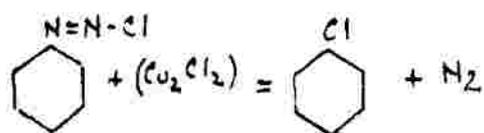
b) Origina el hidrocarburo aromático correspondiente, cede nitrógeno, forma el ácido y acetaldehído:



Es un método de preparación de hidrocarburos aromáticos.

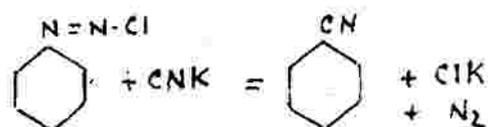
### 3º Reacción de Sandmeyer.

Tratando la sal de diazonio con catalizador (cloruro cuproso disuelto en ácido clorhídrico concentrado) es posible obtener el compuesto halogenado (o el radical correspondiente) fijado al núcleo. Como siempre: hay tendencia a explicar un fenómeno catalítico mediante la formación de compuestos intermediarios: en este caso es entre el cloruro cuproso y el compuesto diazo



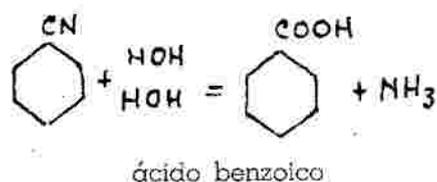
cede nitrógeno, es un método de preparación de bromuros, cloruros, etc., de benceno, etc.

4º Tratando la sal de diazonio por cianuro de potasio en presencia de sulfato de cobre se logra la formación de nitrilos aromáticos



obtenemos benzonitrilo, cloruro de potasio y cede nitrógeno.

Es importante este proceso porque mediante una hidrólisis podemos pasar luego al ácido correspondiente:



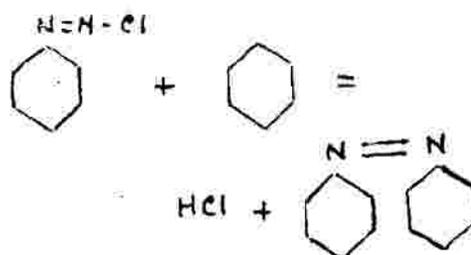
Es, como vemos, un método fácil de obtener ácidos a partir de aminas, y es fácil porque una diazotación al igual que la hidrólisis luego, son cosas fáciles de llevar a cabo.

## II. — REACCIONES QUE NO CENDEN AL NITROGENO

Todas ellas, o casi todas, nos llevará a la formación de compuestos azoicos si sustituimos X por R<sub>1</sub> siendo R<sub>1</sub> un radical orgánico, generalmente de la serie cíclica.



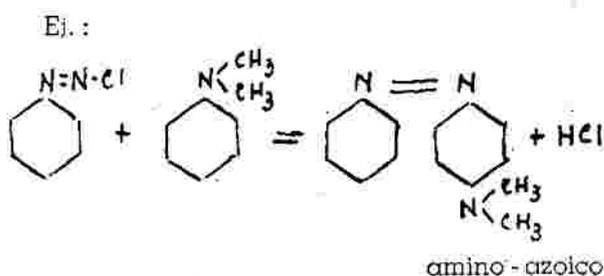
Esta reacción se efectúa en virtud de la movilidad extraordinaria del radical X; a estas reacciones se les llama copulación: nunca ceden nitrógeno.

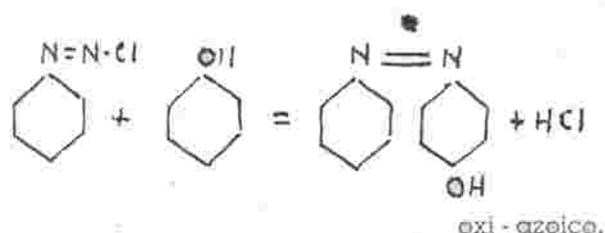


Ahora bien: en el núcleo que ha entrado pueden existir las más variadas funciones químicas: aminas primarias, secundarias, ácidos carboxílicos, sulfónicos, fenóles, radicales, nitro, alcoholes, etc., de ahí la variedad enorme de compuestos que pueden derivar, y esto se ve aumentado aún más de esta manera: por ej.: si en la molécula que entra hay una función amina primaria, ésta a su vez se puede diazotar dando un nuevo diazoico, el cual a su vez se puede copular con cualquier función orgánica y si es amina puede sufrir otra vez ese proceso de diazotación y copulación, y así sucesivamente, en cada caso originando nuevos compuestos, con esto tendremos una enormidad de posibilidades. Es así que hay compuestos bi, tri, tetra-azoicos, etc.

Estos compuestos azoicos se pueden agrupar de acuerdo con las funciones que lleven, éxi-azoicos (fenóles) amino-azoicos (aminas), azo-carburos (hidrocarburos, ej., benceno-azo-benceno).

En las reacciones de copulación, la reacción se efectúa siempre por el hidrógeno "para" respecto al radical que tiene la molécula, y en caso de estar esa posición ocupada se efectúa por el hidrógeno "orto".





Los compuestos azoicos cuya importancia dijimos era enorme se preparan como acabamos de ver por copulación de un diazoico con otra molécula orgánica: éste es el procedimiento de laboratorio y también el industrial. Generalmente no se trata entonces de compuestos tan sencillos como son los puestos como ejemplos, sino que llevan en su molécula un número más o menos grande de radicales.

Intervienen ciertas agrupaciones que le confieren al compuesto la propiedad de ser colorantes, es decir, de fijarse sobre la fibra vegetal o animal.

Nosotros hemos visto que estos compuestos tienen todos la agrupación  $-\text{N}=\text{N}-$ , bien, ese grupo recibe dentro de la química de los colorantes el nombre de **cromóforo** (se conocen otros cromóforos, que en este momento no nos interesan) esa agrupación es la que confiere color al compuesto pero éste, aún no es un colorante, es coloreado pero no tiñe, por eso dijimos que estos compuestos azoicos estaban muy relacionados con los colorantes azoicos. El cromóforo constituye junto con el edificio carbonado que lo contiene una agrupación llamada **cromógeno**: es decir que es una sustancia capaz de engendrar un color. Por eso dijimos que esos compuestos sencillos que hemos puesto como ejemplos no son colorantes si bien son coloreados.

Para ser colorante, necesario es que lleve la molécula otra agrupación atómica llamada, grupo **auxocromo**, estos grupos suelen ser: amino,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{R})_2$ ,  $-\text{OH}$  hidroxilo,  $-\text{COOH}$  carboxilo,  $-\text{SO}_3\text{H}$  ác. sulfónico, etc., los cuales comunican al colorante propiedades ácidas o básicas, y por consecuencia la afinidad para combinarse con la fibra animal o vegetal según una teoría de fijación de colorantes.

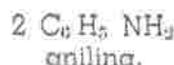
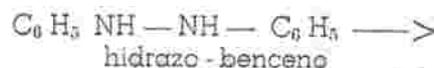
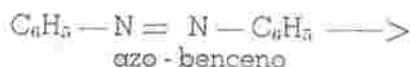
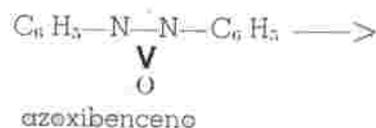
Esta es a grandes rasgos las nociones fundamentales acerca de colorantes, explicada de acuerdo a la Teoría de Witt.

Claro está que en la práctica cuando queremos obtener un compuesto que tenga varias funciones en su molécula, nunca partimos de un azoico sencillo como sería el benceno-azo-benceno u otro similar para luego introducir en la molécula los diversos radicales hasta obtener el compuesto deseado, sino que se parte de una molécula en la cual ya están esos radicales fijos, como serían por ej.: ácido sulfanílico, dimetil-anilina, alfa nitro naf-

taleno, beta naftol, etc., según el compuesto deseado.

Los compuestos sencillos como el benceno-azo-benceno se pueden obtener a partir de la reducción electrolítica del nitrobenceno en condiciones determinadas — claro está que se obtienen una serie de compuestos de diverso grado de reducción hasta llegar al máximo de reducción: anilina. Hober ha ideado un esquema en el cual se pueden apreciar todos los pasajes intermediarios que se obtienen.

Si la reducción se hace en medio alcalino se pueden obtener una serie de compuestos que en resumen son:



Este es el final de una reducción intensa, claro está, cada compuesto es estable dentro de sus condiciones de estabilidad respectiva, lo mismo que las proporciones obtenidas, dependen de las condiciones de experimentación.

Así se puede aislar (en condiciones óptimas) el azobenceno que es un compuesto que puede cristalizar, entonces como cristales rojo anaranjados, luego mediante métodos generales se pueden introducir las funciones que deseamos, pero dijimos que eso no se hace.

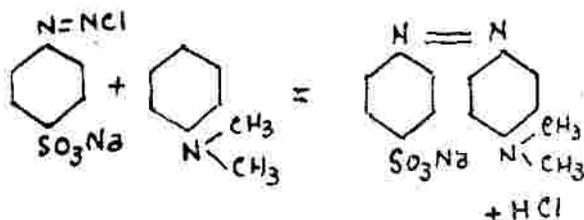
Los diazoicos, copulados con un compuesto que nosotros deseemos es un proceso más rápido y positivo para la obtención de un azoico, y que para que fuese colorante debe reunir las condiciones antes enunciadas someramente.

Sea por ejemplo la heliantina o metil naranja, y que es un colorante azoico cuya fórmula responde al Dimetil-amino-azo para benceno sulfónico.

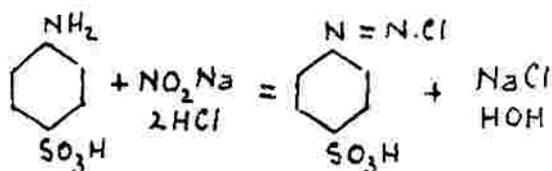
Si quisiéramos partir del azo benceno, luego tendríamos que introducir un grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  en posición para en un núcleo, y otro grupo  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  en posición para en el otro.

Mucho más sencillo y rápido resulta copu-

lar el diazo sulfanilato sódico con el clorhidrato de dimetil anilina:



Primeramente debemos preparar la sal de diazonio: ácido sulfanílico más ácido nitroso. El ácido sulfanílico (para amino-benceno-sulfónico) lo tratamos con nitrito de sodio y ácido clorhídrico, en condiciones da el diazoico.



Luego se copula con una solución clorhídrica de dimetil anilina y tenemos el colorante deseado.

### PRACTICA.

#### Cálculos.

Acido sulfanílico cristaliza con 1.5 H<sub>2</sub>O. P.M = 200. son capaces de reaccionar con 40 grs. de soda para dar la sal sódica del ácido sulfanílico.

Dimetil anilina: P.M = 121 son capaces de reaccionar con 36.5 grs. de H.Cl para dar el clorhidrato de dimetil anilina.

Acido nitroso: P.M: 47 son producidos por 70 grs. de nitrito de sodio y 36.5 de ácido clorhídrico.

Tomemos partes alicuotas de esos pesos moleculares.

#### Operación.

Se hace una solución **A** de 20 gramos de ácido sulfanílico en 50 c.c. de soda 2 normal (que encierran los 4 grs. de soda requeridos) obtenemos así la formación del sulfanilato de sodio.

Por otro lado se hace una solución **B** de 7 gramos de nitrito de sodio en 100 c.c. de agua y se mezcla a la solución **A**.

La mezcla resultante se pone a enfriar en una cuba con hielo, y por medio de un termómetro tomamos la temperatura de la mezcla de **A** más **B**. Cuando indique una temperatura inferior a + 5° se deja caer gota a gota (por medio de una bola de bromo) y agitando 50 c.c. de ácido clorhídrico 2 Normal (que encierran los 3.6 grs. de HCl requeridos) la adición del ácido se hará muy lentamente y procurando durante todo este tiempo que la temperatura de la reacción no suba de + 5°. Así se forma ácido nitroso en el seno de la solución, el cual reaccionando sobre la función amina primaria del sulfanilato de sodio nos da la sal de diazonio correspondiente. El diazoico obtenido se vierte sobre una solución de 12 grs. de dimetil anilina y 100 c.c. de ácido clorhídrico Normal (en esas proporciones se forma el clorhidrato de dimetil anilina, el cual se favorece su formación agitando enérgicamente, porque al principio ambos son insolubles). Se obtiene en seguida la formación del colorante, el cual se pone de manifiesto en seguida por el cambio que experimenta la solución pasa a un color rojo pronunciado. Se neutraliza la mezcla con soda, con mucho cuidado (emplea leña diluida). Se agrega una porción de cloruro de sodio y el colorante precipita en hermosas escamitas anaranjadas con destellos dorados. Se deja reposar varias horas, luego se filtra y se escurre bien a la trompa. Luego se recristaliza en un poco de agua, se filtra y se deja secar al aire. Se obtiene así un colorante muy puro y apto para ser usado como reactivo indicador.

El reactivo se prepara disolviendo 0.2 grs. en 100 c.c. de agua.

La helantina vira en un Ph = 4

En medio alcalino o neutro tiene un color amarillo-oro y en medio ácido un color rosa-rojo.

Tiñe la lana en baño ácido de un color anaranjado.

**Otto S. González Correa.**

Ayudante de Q. Orgánica.