

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS E INDUSTRIAS QUIMICAS



Contribución al Estudio
del Acido Pipitzahoico y Algunos
de sus Derivados

ESTADO DE GUATEMALA
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN Y CULTURA

TESIS

QUE PRESENTA EL ALUMNO
ARMANDO BLANCO-CAZALIX Y ANAYA
PARA SU EXAMEN PROFESIONAL
DE QUIMICO

MEXICO
1932

1448



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS E INDUSTRIAS QUIMICAS



Contribución al Estudio del Acido Pipitzahoico y Algunos de sus Derivados

ESTE LIBRO NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

TESIS

QUE PRESENTA EL ALUMNO
ARMANDO BLANCO-CAZAUX Y ANAYA
PARA SU EXAMEN PROFESIONAL
DE QUIMICO

MEXICO

1932

A LA SAGRADA MEMORIA DE MI PADRE
R. DN. JOSE BLANCO-CAZAUX.

A MI ADORADA MADRE
SRA DÑA. ANA A. VDA. BLANCO-CAZAUX

A MI HERMANA
SRITA. CARMEN BLANCO-CAZAUX Y S.

AL INSTITUTO SPINA Y AL
CENTRO CULTURAL LABOR

A MIS MAESTROS

A MIS COMPAÑEROS

AL SR. DR. EN QUIM. TEOFILO GARCIA SANCHO Y AL SR. ING.
QUIMICO RAUL COLORADO IRIS, MI GRATITUD POR SU VALIOSA
AYUDA EN EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO

Introducción

Antes de la Conquista era ya conocida y muy usada por los aborígenes, como purgante, la raíz de una planta que llamaban Pipitza-hoac, que según la opinión de Galicia quiere decir: "planta menuda y cuyos efectos son repetidos".

Posteriormente se siguió usando además para curar los vómitos y las enfermedades conocidas entonces como pituitosas, biliosas, etc., así como de vulnerario contra las úlceras inveteradas.

Al principio activo de esta raíz, el doctor don Leopoldo Río de la Loza, catedrático de Química Médica en la Escuela de Medicina, dió el nombre de ácido PIPITZAHOICO para conservar el nombre mexicano, pero con intenciones de cambiarlo por el de EUPATORICO que consideraba más científico, si encontraba el ácido en otras especies del mismo género.

En 1849, el doctor Río de la Loza, comenzó a hacer algunas observaciones de esta substancia, siendo en 1851, cuando hizo sus primeros trabajos, que presentó el 23 de noviembre de 1852, en un discurso pronunciado en la Escuela de Medicina.

Sin embargo, Mylius dice, que el ácido pipitzahoico fué obtenido por Justus Liebig, y analizado por Weld (1), pero la cita más antigua que he podido encontrar es del año de 1855 (2), sin que en ninguna de las publicaciones hechas por Liebig, entre los años de 1837 a 1859, como son *Etude de la Chimie. Chemische Briefe. Chimie Organique*, y algunas otras, se menciónen en otra parte el ácido pipitzahoico.

La *Geschichte der Chemie* de Richard Meyer y la *Die Geschichtliche Entwicklung der Chemie* de Eduard Farber, no citan entre las actividades a que se dedicaba Liebig en aquellos años, el que hubiera hecho estudios referentes al ácido pipitzahoico.

HISTORIA DE LOS TRABAJOS DEL DR. RÍO DE LA LOZA

En 1849 le fué presentada para su estudio por don Severiano Pérez y don Mariano Ortega, una substancia obtenida de la raíz de una planta que les había dado a conocer don Pascual Díaz Leal Br., por falta de tiempo de parte del doctor Río de la Loza, les fué devuelta casi sin examen.

En 1850 la Dirección de Colonización e Industria le consultó si sería conveniente presentar esa substancia en la Exposición de Londres, a lo que respondió en sentido negativo, después de haber efectuado algunos experimentos para fundar su opinión.

Posteriormente siguió el estudio y clasificó al Pipitzahoac entre las Eupatorias, considerando probable que fuera el Eupatorium sessilifolium.

Ideó cuatro métodos de obtención:

1o.—**Por sublimación.** Calentando la raíz seca, hecha polvo gruesa con arena a 80°C.

2o.—**Por precipitación.** Triturada la raíz seca se deja en maceración por cuatro o cinco días en ocho veces su peso de alcohol a 83%, se filtra y se precipita con ocho veces su volumen de agua, se recoge el precipitado y se lava con agua destilada.

3o.—**Por evaporación espontánea.** Se sigue la misma marcha que en el método anterior, para obtener la solución alcohólica, la que se abandona a la evaporación espontánea, los cristales obtenidos se purifican por recristalización.

4o.—**Por descomposición de sus sales.** Se forma un pipitzahoato de plomo, tratando el macerado alcohólico con acetato de plomo. La sal resultante se descompone con ácido sulfúrico y se purifica por recristalización.

Propiedades del ácido pipitzahoico expuestas por el Dr. Río de la Loza

Es sólido, de color amarillo rojizo, cristaliza en agujas de cuatro caras terminadas en bisel y agrupadas concéntricamente; su olor

tiene alguna analogía con el de los productos valeriánicos, sabor acre, persistente y más sensible en la cámara posterior de la boca.

Sometido a la acción del calor, se ablanda a 67°C., se funde a 70°C., se sublima a 75°C., y los vapores son abundantes a 80°C., cristalizando por el enfriamiento y descomponiéndose en parte.

Es insoluble en el agua fría, casi insoluble en la caliente y muy poco soluble en los aceites fijos y volátiles.

Las soluciones y también el producto sublimado dan reacción ácida.

Los ácidos sulfúrico, clorhídrico y acético, no forman combinación alguna, aunque el primero disuelve parte y lo descompone.

El cloro, bromo, yodo y el azufre se combinan fácilmente y dan compuestos de carácter especial aumentando la reacción ácida.

La potasa, la sosa y amoníaco, así como los óxidos de plomo, hierro, cobre, zinc y otros forman sales, algunas cristalizadas, todas fácilmente alterables por el calor.

La capacidad de saturación es débil, pero su sensibilidad con los álcalis es notable.

Los pipitzahoatos coloran las telas de lana, seda y algodón y los colores son fijos.

Composición elemental:

O.....	201.24
H.....	083.32
C.....	638.66
Az.....	076.78

1000.00

Por todo lo expuesto, dedujo que el ácido pipitzahoico, era un principio inmediato, volátil, colorante, ácido y azoado.

Después expone sus propiedades fisiológicas y terapéuticas, tanto de la raíz como del principio inmediato que contiene.

Posteriormente se han hecho otros estudios sobre el ácido pipitzahoico, siendo los principales los siguientes:

Según Richter: $C^{15}H^{19}(OH)O^2$. Un ácido contenido en la raíz del *Trixis Pipitzahoac*, que goza de propiedades análogas a las oxitymonas P. F. 103° C. (3)

Según Weld: $C^{30}H^{40}O^6$ (perezón). Se encuentra en las raíces (*Raíz-pereseae*) de la *Dumerilia Humboldtia*, Lessing (*Trixis Pipitzahoac*, Schaffner) (México) y se utiliza como purgante. (4)

Según Anschutz y Leather: $C^{15}H^{20}O^3$. Se obtiene de la raíz del Pípitzaoc por extracción con alcohol. Laminillas oro (alcohol). Tabletetas rómbicas imperfectas (de éter) P. F. 103-104° C. (5) Sublima sin descomponerse. Casi insoluble en el agua, fácilmente soluble en alcohol, éter, cloroformo, sulfuro de carbono y benceno, difícilmente soluble en ligroína fría o ácido acético glacial. Volátil con vapor de agua.

Es reducido por el anhídrido sulfuroso.

Añade directamente dos átomos de bromo formando un producto inestable y ligeramente soluble. Se combina directamente con las bases por ejemplo la anilina. Se disuelve en álcalis con coloración púrpura intensa. (6)

Según James Mac Connell Sanders: $C^{10}H^{14}O^2$ P. F. 104.7° C. Puro aparece como escamitas amarillo de oro. La forma de los cristales depende del disolvente usado y así se presenta en agregados estrellados agujas prismáticas, en cristales aciculares o en placas cuadriláneas. Estos cristales tienen color más o menos anaranjado hasta rojo.

Cerca de 75° C. se sublima en cristales plumados de color limón. No tiene olor característico pero sus vapores huelen algo como la quinona .

No tiene sabor característico.

Es bastante soluble en todos los disolventes orgánicos.

Es insoluble en una solución concentrada de sosa o potasa cáustica fría y al calentar se convierte en una especie de resina, la que se disuelve luego en álcali dando una coloración violada. En soluciones diluidas de potasa o sosa cáustica y también en el amoníaco se disuelve fácilmente siendo de color violeta la solución.

La solución fría del ácido en potasa o sosa cáustica al acidular da el ácido en su estado primitivo.

El ácido también es soluble en soluciones de carbonatos alcalinos neutros pero no se nota ninguna efervescencia o desprendimiento de ácido carbónico.

En los bicarbonatos no se disuelve en frío pero al hervir sí se disuelve formando unas soluciones violadas. (7)

DERIVADOS ESTUDIADOS DEL ACIDO PIPITZAHICO

Sal de bario: Granulosa púrpura poco soluble en agua y en alcohol.

Sal de plata: $C^{15}H^{19}O^3Ag$. Púrpura obscuro insoluble en agua, alcohol y éter.

Sal de plomo: $C^{15}H^{18}O^3Pb$.

Sal de cobre: $(C^{15}H^{19}O^3)^2Cu$. Masa verde obscura. Se obtiene por doble descomposición entre la sal de sodio y acetato de cobre. Es insoluble en agua, soluble en alcohol y éter. (8)

Eter etílico: $C^{17}H^{24}O^4 = C^{16}H^{23}O^3, C^2H^5$. A partir de la solución de plata y bromuro de etilo. P. F. $141^\circ C$. (9)

Derivado acetilado: $C^{17}H^{22}O^4 = C^2H^3O^2, C^{15}H^{19}O^2$. A partir de una parte de ácido pipitzahico y dos partes de anhídrido acético a $100^\circ C$. Según Anschutz y Leather tiene un punto de fusión de $115^\circ C$.

Perezonoxim (ácido amino pipitzahico): $C^{15}H^{21}O^3N = OH, C^{15}H^{18}(NH^2)O^2$. Por tratamiento de la sal alcohólica de una parte de perezón con una parte de clorhidrato de hidroxilamina y una molécula de potasa cáustica. (10). Por calentamiento del ácido anilino pipitzahico con amoniaco alcohólico a $100^\circ C$. Funde con descomposición a $153-154^\circ C$. (11).

Metil-amino perezona. $C^{16}H^{23}NO^3 = C^{15}H^{19}O^3, NH, CH^3$. De perezona y metil-amina. Flores y agujas azules (de alcohol). P. F. $113-114^\circ C$. (12)

Acido anilino pipitzahico: $C^{21}H^{25}NO^3 = C^{16}H^{19}O^3, NH, C^6H^5$. Por tratamiento de una solución acética de ácido pipitzahico con un exceso de anilina. Agujas violetas. Se descompone por calentamiento con amoniaco a $100^\circ C$ en anilina y perezonoxima. Por calentamiento con alcohol que contenga ácido sulfúrico se descompone en anilina y ácido oxipipitzahico. P. F. $133^\circ C$, según Anschutz y $136-139^\circ C$, según Mylius. (13).

Acido toluido pipitzahico: $C^{22}H^{27}O^3N = C^{15}H^{19}O^3, NH, C^7H^7$. Derivado de la orto toluidina. Por mezcla de soluciones alcohólicas equimoleculares de ácido pipitzahico y orto-toluidina. Pequeñas agujas violetas (de alcohol). P. F. $109-111^\circ C$, según Anschutz y Leather, $135-136$ según Mylius. (14)

Derivado de la para toluidina. Por mezcla de soluciones alcohólicas equimoleculares de ácido pipitzahoico y para-toluidina. Pequeñas agujas azul violetas. P. F. 136° C., según Anschutz y Leather, 133-136° C. (15)

Acido oxipipitzahoico (oxiperezón): $C^{15}H^{20}O^4$. Calentando durante media hora una solución alcohólica de ácido anilino pipitzahoico que contenga ácido sulfúrico. Laminillas rojo amarillentas brillantes (de alcohol diluido) P. F. 129° C. según Anschutz y Leather, 123-134° C según Mylius (16). Por calentamiento con ácido sulfúrico se transforma en perezinón $C^{15}H^{18}O^3$. Toma directamente dos átomos de bromo y forma un compuesto rojo muy inestable $C^{15}H^{20}Br^2O^4$.

Perezinón $C^{15}H^{18}O^3$. Por calentamiento durante cinco o diez minutos de la oxiperezona con aceite de vitriolo a 60-80° C.

Agujas azul amarillentas. P. F. 143-144° C.

Tratado por zinc y ácido clorhídrico se reduce dando un compuesto incoloro. Por calentamiento con el reactivo de Millon forma coloración granate. Acido débil $NaC^{15}H^{18}O^3$ (de 60-70° C) láminas amarillo oro. Es descompuesto por el anhídrido carbónico. (17)

Después de la publicación de estos trabajos, el señor Mc Connell Sanders estudió la acción de los álcalis fundidos, de los reactivos reductores, de la hidroxilamina, de la anilina, de la fenil hidrazina, del bromo y del anhídrido acético.

Acción de los Alcalis Fundidos

Al fundir el ácido pipitzahoico con sosa o potasa, en crisol de plata, se ennegrece el producto desprendiéndose un olor a acetato de amilo, el contenido del crisol se funde lentamente en una masa aceitosa con desprendimiento tumultuoso de hidrógeno. El extracto etéreo lavado con agua y secado, da por evaporación un residuo aceitoso de olor de acetato de amilo. Esta substancia da con percloruro de fierro una coloración roja sangre que no cambia por adición de bicarbonato de sodio.

No se encuentran ni la floroglucina ni el ácido benzoico o sus derivados en el resultado de la fusión, de lo que deduce Mc Connell Sanders que no se encuentran éstos núcleos en la molécula del ácido pipitzahoico.

De la fusión alcalina en retorta de cobre, se obtiene un destilado aceitoso con olor de acetato de amilo, el cual purificado tiene un punto de ebullición de 170° y su análisis elemental da 7.5% de carbón; 11% de hidrógeno, y 12.7% de oxígeno, lo que corresponde con la fórmula empírica $C^8H^{14}O$. Esta es la fórmula de la metil-hexilen-ce-

tona, obtenida por la destilación del anhídrido cineólico $C^{10}H^{14}O^4$. Los caracteres generales de la substancia obtenida corresponden perfectamente a los de este cuerpo.

El mismo producto se obtiene por la acción de un reactivo reductor como el ácido iodhídrico, por lo que Sanders concluye, que la acción de la potasa en fusión es una combinación de oxidación y reducción.

El residuo de la retorta está compuesto principalmente de butirato de potasio, por lo que deduce que, el otro producto de la acción de la potasa sobre el ácido pipitzahoico en fusión es el ácido butírico.

Acción de los Reactivos Reductores

Afirma en contra de lo que dice Río de la Loza, que el ácido pipitzahoico no se reduce fácilmente por el ácido sulfuroso y no forma un producto intermedio de la naturaleza de la quinhidrona. En cambio, en solución acética es reducido casi instantáneamente por el polvo de zinc o por el cloruro estanoso. La solución del producto en el ácido acético da por adición de agua, un precipitado blanco que al contacto del aire se oxida rápidamente.

Calentando el ácido pipitzahoico en contacto con polvo de zinc, en una corriente de hidrógeno, se obtiene un producto aceitoso, incoloro, que se oxida rápidamente al aire cambiando de color hasta rojo moreno. Tiene un color parecido al fenol o al carvacrol, en solución alcohólica da una ligera fluorescencia, pero no da las reacciones características de la antracena o de la fenantracena. Con percloruro de fierro alcohólico da una coloración verdosa pálida y con el ácido sulfúrico concentrado un color moreno caoba.

Esta substancia la consideró Mc Connell Sanders, como el hidrocarburo primitivo de la substancia y la analizó obteniendo resultados variables debido a la rapidez con que se oxida: encontró de 82.57 a 85% de carbón; y de 7.9 a 8.4% de hidrógeno, valores que corresponden a la fórmula empírica $C^{17}H^{20}O$ y que probablemente sea una mezcla de hidrocarburos.

Acción de la Hidroxilamina

Mc Connell Sanders así como Thomas Mylius señalan la formación de una oxima, y basándose en este hecho indican la presencia de un grupo carbonilo en la molécula. Esta oxima se prepara calentando en proporciones moleculares ácido pipitzahoico y clorhidrato de hidroxilamina en presencia de acetato de potasio en solución alcohó-

lica. Cristaliza en forma de agujas de color moreno violeta de punto de fusión 153.7° C. (Corregido: Mc Connell Sanders), insoluble en agua, soluble en alcohol, éter, bencina, en amoniaco con color azul violado y en ácido sulfúrico concentrado con color carmín.

Acción de la Anilina

Una solución alcohólica de ácido pipitzahoico calentada con anilina, da por adición de agua, un precipitado, el que por recristalizaciones en alcohol da cristales microscópicos de color violeta azulado. El punto de fusión varía con la rapidez de la fusión, siendo entre 138° y 140° cuando son calentados rápidamente, aunque no funde completamente, queda pastoso hasta 200° y se descompone en la vecindad de 210°.

Esta substancia es ligeramente soluble en gasolina con un color rojo carmín, se disuelve fácilmente en el alcohol y en el éter.

Al saponificarla con potasa, se obtiene una substancia amarillo-anaranjada de punto de fusión 137°-138°, soluble en ácido sulfúrico con un color rojo carmín, cambiando a rojo sangre con percloruro de fierro.

Hervida con una solución de ácido sulfúrico y alcohol, da un producto moreno que se descompone a 230°, soluble en ácido sulfúrico y amoniaco con coloración rojiza.

Este compuesto del ácido pipitzahoico con la anilina es muy parecido, en sus caracteres al producto de la reacción de la anilina sobre la oxitimoquinona.

Acción de la Fenilhidrazina

Thomas señala un compuesto igual al producido por la acción de la anilina; pero según Mc Connell Sanders al tratar de formar la hidrazona de la manera usual, se produce una violenta efervescencia.

Acción del bromo

Al hacer actuar bromo sobre ácido pipitzahoico, ambos en solución clorofórmica, no hay desprendimiento de gases y se obtiene un producto en forma de aceite rojo amarillo, fácilmente descomponible por el calor y soluble en los principales disolventes orgánicos. Con los álcalis, da una coloración semejante a la que da el ácido pipitzahoico.

Este bromuro fué analizado por Mc Connell Sanders, quien encontró que el peso del compuesto era igual al peso del ácido pipitza-

hoico más el peso del bromo empleado, por lo que se supone que la reacción es de adición y no de sustitución.

En cuanto del bromo por el método de Schiff da —50% de bromo.

Acción del Anhídrido Acético

El derivado acetilado se prepara calentando a reflujo el ácido pipitzahoico con anhídrido acético en presencia de acetato de sodio anhidro.

Mc Connell Sanders no logró los cristales trimétricos que forma este producto, él obtuvo una masa resinosa moreno-amarillenta y, la dosificación de acetilos que hizo por el método de Perkins no fué concordante.

Acción del Calor

Por sublimación del ácido pipitzahoico se obtiene un producto que cristaliza en cristales incoloros, calentados desprende olor semejante a el anhídrido canfórico, funde a 140° C. Insoluble en agua; soluble en los disolventes orgánicos usuales. Tiene acción sobre la luz polarizada, siendo levógiro.

Es neutro a los indicadores usuales, se disuelve en los álcalis y carbonatos alcalinos precipitándose en su estado primitivo al acidular. Reacciona con el anhídrido acético, dando un producto que cristaliza en la acetona en placas cuadrículares. Funde a 114°-115°.

Según Mc Connell Sanders, el producto corresponde aún derivado tetracíclico, y lo considera como una condensación acompañada por descomposición molecular del ácido pipitzahoico.

Su composición elemental, según él, es:

C	74.13%
H	8.10%
O	17.77%

que corresponde a una fórmula $C^{10}H^{10}O^2$.

Como peso molecular encontró 168 por el método de Blackman y por el método de Beckman en solución benecénica 190 y 211.

Composición química del Acido Pipitzahoico, según Mc Connell Sanders

Como la fórmula que él da es $C^{10}H^{10}O^2$, opina que se debe asignar al ácido pipitzahoico una posición entre los derivados terpénicos, tal vez como derivado indirecto de la carvona y cree también, que es eté-

reo-isométrico, aunque no idéntico, con la 1-4 (*) terpadienola de Bredt. (18).

Por los datos anteriores, se puede concluir:

I).—Que el doctor Leopoldo Río de la Loza estudió el ácido pipitzahoico antes que Justus Liebig:

II).—Que la composición elemental encontrada por el antes citado doctor Río de la Loza, es errónea, pues el ácido pipitzahoico no contiene nitrógeno. (El por ciento de hidrógeno encontrado por él, es bastante aproximado).

III).—Que el ácido pipitzahoico no es un ácido verdadero;

IV).—Que conforme Richter, Anschutz, Leather, Würtz y algunos otros, la fórmula empírica del ácido pipitzahoico es $C^{15}H^{19}(OH)O^2$ con un P. F. de 103° - 104° C.;

V).—Que en contradicción con los anteriores, Weld y Mylius le atribuyen una fórmula $C^{30}H^{40}O^6$ y James Mc Connell Sanders $C^{10}H^{14}O^2$ y un P. F. de 104.7° C.;

VI).—Que lo que el Señor James Mc Connell Sanders considera como el hidrocarburo primitivo del ácido pipitzahoico, al hablar de la acción de los reactivos reductores, no puede ser un hidrocarburo porque la coloración con cloruro férrico indica la presencia de $—CH=C—OH$;

VII).—Que son conocidos los siguientes derivados del ácido pipitzahoico:

- Compuesto de plata,
- Compuesto de plomo,
- Compuesto de cobre,
- Derivado etoxilado,
- Derivado acetilado,
- Oxima del ácido pipitzahoico,
- Metil-amino-perezona,
- Acido anilino pipitzahoico,
- Acido toluido pipitzahoico o y p,
- Acido oxi-pipitzahoico,
- Perezinón.

Würtz y otros, a los compuestos de plata, plomo, cobre, etc., les llaman sales así como al derivado etoxilado, éster etílico; pero no siendo el ácido pipitzahoico un ácido verdadero no puede dar sales ni ésteres.

De todo lo anterior, se deduce que, el ácido pipitzahoico puede considerarse como un derivado de la quinona, similar a la oxitymoquinona, con un oxihidrilo en el núcleo y que los derivados del mismo, conocidos en la actualidad, no permiten establecer con claridad, nada en lo que respecta a su estructura, así pues, el objeto de este trabajo no es otro que el obtener mayor número de derivados del ácido pipitzahoico, a fin de que sean de alguna utilidad en el posterior establecimiento de su fórmula de estructura.

OBTENCION DEL ACIDO PIPITZAHOICO

Materia Prima

Raíz de Pipitzahoac procedente del Estado de México, que parece ser del género "Perezia" y de la especie "adnata".

Caracterización Morfológica.—Rizomas irregulares de tamaño variable, con dos caras bien distintas: la superior de superficie anfractuosa y revestida de vello tupido, sedoso, amarillo leonado, que a trechos presenta huellas de inserciones de los ramos o restos estriados, flexibles y fibrosos, cara inferior con numerosas raicillas secundarias cuya longitud varía de 0.20 mm. a 0.20 mm. por 0.003 mm. a 0.004 de diámetro.

Estas raicillas, que por desecación toman color pardo oscuro y están onduladas en toda su longitud, presenta finas y numerosas estrias.

Quebradura fibrosa.—La sección transversal presenta una zona de 0.001 mm. de espesor, de color gris con puntos oscuros y resinosos; después de ésta capa se observa, una zona amarillo-anaranjada, de los vasos que contienen el ácido pipitzahoico y en el centro una zona blanquecina con puntitos negruzcos.

Extracción

La extracción la verifiqué tratando la raíz seca y pulverizada a polvo grueso, con dos veces y media su peso de alcohol a 85° acidulado con ácido clorhídrico y dejado en maceración por 48 horas, después de las cuales filtré y traté nuevamente el residuo por la misma cantidad de alcohol de la misma graduación, acidulado pero únicamente por 24 horas, filtré y lavé los residuos con alcohol hasta que éste pasaba casi incoloro.

Para precipitar el ácido pipitzahoico de los líquidos alcohólicos, agregué a éstos, tres veces su volumen de agua acidulada con ácido clorhídrico, y dejando reposar 24 horas, se separó el ácido en forma de escamas de color amarillo-anaranjado brillante.

El ácido obtenido de esta manera lo purifiqué disolviendo en alcohol y precipitándolo con agua acidulada, filtrando y lavando con

agua destilada. Tres veces precipité el ácido de esta manera y después lo fui separando por cristalización fraccionada y nuevas cristalizaciones en alcohol rectificado, hasta que el punto de fusión fué constante.

Los cristales los lavé perfectamente con agua destilada y los sequé a 50° C. durante dos horas.

Rendimiento.—De un kilo de raíz seca obtuve 65 gramos de ácido pipitzahoico sin purificar, tal como quedó después de la primera precipitación lavado perfectamente y secado. De ácido puro obtuve 57 gramos, es decir, un rendimiento de 5.7%.

Identificación

Propiedades físicas.—Punto de fusión 103.7° C. (Tomado con termómetro certificado y de vidrio normal).

Peso molecular 248.16. Tomo este peso molecular como base para todos mis cálculos subsecuentes por ser el que comúnmente han dado los que han hecho esta determinación, excepto Mylius y Weld que dan el doble (496.32) y Mac Connell Sanders que da 166.112; por otra parte, me parece una comprobación de ese peso molecular el hecho de que determinada cantidad de ácido pipitzahoico se disuelva completamente en una solución N/20 de hidróxido de sodio calculada para el peso del ácido, molécula a molécula, tomando como peso molecular 248.16. La solución resultante es neutra, en cambio tomando como peso molecular 166.112 no se disuelve todo el ácido y tomando 496.32 la solución da reacción francamente alcalina.

Cristaliza en diferentes formas, dependiendo éstas de la clase de disolvente y de la rapidez de la cristalización y así se presenta en agregados estrellados, agujas prismáticas, en cristales aciculares.

Cristalizando en alcohol generalmente tiene forma de laminillas de color oro si la cristalización es rápida, cuando es lenta en prismas. De la solución en éter se obtienen tabletas rómbicas. Precipitado de la solución alcohólica con agua tiene forma de escamitas doradas muy brillantes, pero en cualquier forma que esté el punto de fusión es el mismo.

Calentado empieza a sublimarse con descomposición a 100° C. en forma de láminas amarillo-limón.

Es insoluble en agua fría, un poco en agua hirviendo de la que se separa en pequeños cristales al enfriar. Es fácilmente soluble en alcohol, éter, cloroformo, acetona, sulfuro de carbono y benceno, menos soluble en ligroina y ácido acético.

Es fácilmente arrastrable por el vapor de agua.

Propiedades químicas.—Es insoluble en álcalis concentrados en frío, en caliente se forma una especie de resina negra. En soluciones diluidas de hidróxido de potasio o de sodio o en amoníaco se disuelve dando una coloración violeta intensa o más bien púrpura, de estas soluciones al ser aciduladas se separa en su estado primitivo.

Es soluble en carbonatos alcalinos en frío y en bicarbonatos en caliente. El anhídrido carbónico lo desaloja de sus sales alcalinas o alcalino térreas.

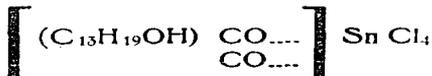
En ácido sulfúrico concentrado se disuelve dando una solución de color carmín.

En ácido nítrico también se disuelve, al calentar esta solución se obtiene una resina amarilla, soluble en éter, alcohol, acetona y cloroforno.

Absorbe bromo en solución clorofórmica dando un producto resinoso de color amarillo.

Se reduce fácilmente con polvo de zinc en solución ácida o alcalina, con estaño o cloruro estanoso en solución ácida, con hidrosulfito de sodio en solución alcalina, dando en todos los casos soluciones incoloras que se oxidan rápidamente al aire regenerándose el ácido pítzahoico en el caso del hidrosulfito, reduciendo con polvo de zinc o con estaño no se regenera el ácido sino que se obtiene un producto resinoso de color rojo caoba.

Debido quizás al fenómeno de halocronismo de Pfeiffer



NITRACION DEL ACIDO PIPITZAHOICO

Métodos de Nitración empleados

I).—El ácido pipitzahoico sólido sobre la mezcla sulfonítrica calculada para la introducción de un radical nitro.

Procedí agregando poco a poco el ácido pipitzahoico pulverizado sobre la mezcla sulfonítrica enfriada a -10°C ., la temperatura sube después de cada adición y si ésta es fuerte se verifica una especie de pequeña explosión y desprendimiento de vapores nitrosos, esto se evita manteniendo bajo la temperatura y sin dejar que suba arriba de 0°C . Una vez terminada la adición de todo el ácido se separa un producto resinoso amarillo cuando la temperatura ha subido.

El producto obtenido es insoluble en agua, soluble en alcohol, acetona, éter y algunos otros disolventes orgánicos.

Después de lavarlo lo mejor que me fué posible, hice la reacción de Seignette para el nitrógeno con resultado positivo.

Reacciones de los Derivados Nitrados

Reacción de Konowalow, negativa. Traté la substancia con una solución concentrada de potasa, diluí la solución resultante y cubrí el líquido con éter, el cual no tomó ninguna coloración por agitación al agregar cloruro férrico gota a gota.

Reacción de Gabriel, positiva. Calenté el compuesto con fenol y ácido sulfúrico, al agregar agua se formó una intensa coloración púrpura.

Reacción de Bela y Bito, positiva. Calenté el compuesto con aldehído y con acetona al agregar solución de sosa se desarrolla una coloración naranja oscura más intensa en el caso de la acetona.

Reacción de Hantzch y Schultz, positiva. Disuelto en solución de sosa, se oscurece tomando un tinte naranja.

La solución alcohólica se oscurece la ser tratada con un álcali.

Reducido en solución alcohólica con polvo de zinc y ácido clorhídrico o con cloruro estanoso toma color fresa, esta solución tratada con nitrito potasio y ácido clorhídrico o sulfúrico da un compuesto diazoico que se copula con b-naftol, con ácido sulfanílico, con ácido

a-naftil-amino sulfónico, y con algunos fenoles y aminas más, en todos los casos se obtienen colorantes que tiñen la lana directamente.

Por tener este derivado del ácido pipitzahoico una consistencia resinosa no me fué posible purificarlo bien y hacer en él algunas determinaciones cuantitativas, por lo cual traté de obtenerlo en otra forma ensayando otros métodos de nitración.

II).—Nitración en Solución Acética con Mezcla Sulfonítrica.

Disolví el ácido pipitzahoico en ácido acético glacial y agregé a ésta solución la mezcla sulfonítrica calculada para la introducción de un radical nitró.

La operación la efectué a una temperatura inferior de 0° C., obteniendo un producto idéntico al obtenido por el primer método y que dá las mismas reacciones.

III).—Nitración en Solución Acética.

Usé en lugar de mezcla sulfonítrica una mezcla del ácido nítrico calculado y tres veces su peso de ácido acético glacial y agregué el ácido pipitzahoico en solución acética a la mezcla enfriada obteniendo un producto idéntico al obtenido por los métodos anteriores.

IV.)—Nitración del Acido Pipitzahoico disuelto en Acido Sulfúrico, con Mezcla Sulfonítrica.

Partí de 5 gramos de ácido pipitzahoico que disolví en 20 gramos de ácido sulfúrico de densidad 1.84, agregando poco a poco el ácido pipitzahoico al sulfúrico enfriado a —5°C. La solución formada es de un color rojo intenso.

Terminada la disolución del ácido agregué gota a gota la mezcla sulfonítrica compuesta de 1.85 gramos de ácido sulfúrico de densidad 1.84 y 1.9 gramos de ácido nítrico de densidad 1.41 que corresponde a la introducción de un radical nitró.

La temperatura la mantuve entre —10° y 0° C.

Si la adición de la mezcla sulfonítrica no se efectúa con mucho cuidado y regulando la temperatura cuidadosamente, se forma un compuesto negro muy difícil de eliminar del derivado nitrado.

Terminada la nitración agregué 400 c. c. de agua de hielo, que es la cantidad necesaria para que se separe todo el derivado nitrado en forma de un polvo café.

Para purificar éste compuesto, lo disolví en alcohol y agregué

agua en la proporción de cinco volúmenes por uno de solución saturada con lo cual queda el derivado nitrado en forma coloide, que atraviesa los filtros, pero quedando en éstos el ácido pipitzahoico que no haya sido nitrado y algunas otras impurezas; para separar el derivado nitrado en forma de gel, hay que agregar 2.5 c. c. de ácido clorhídrico concentrado por cada 100 c. c. de solución; el precipitado filtrado y lavado varias veces retiene ácido clorhídrico, para eliminarlo completamente disolvi el derivado nitrado en alcohol, del que se separa al irse concentrando por evaporación espontánea, una costra en el fondo de color café muy obscuro; después de cuatro de estas separaciones fraccionadas y perfectamente lavado y secado a 75° C. no se puede identificar la presencia del clorhídrico al poner en solución la substancia.

Rendimiento.—Partiendo de 5gramos de ácido pipitzahoico, teóricamente debía haber obtenido 5.9 gramos del derivado nitrado y obtuve 5.1 luego el rendimiento es de 86.4%. Los datos anteriores son el resultado del promedio de cinco nitraciones.

Propiedades físicas.—Al tratar de tomar el punto de fusión, se descompone a 183° —184° C. con desprendimiento de gases quedando un residuo negro que se descompone a su vez a 260° —263° C.

Es muy soluble en acetona alcohol y éter, menos soluble en éter de petróleo y cloroformo, soluble en solución de hidróxido de sodio o potasio.

De su solución en acetona o alcohol queda en forma de coloide por adición de agua es posible precipitarlo acidulando con clorhídrico.

Propiedades Químicas.—Alcalinizando la solución alcohólica con hidróxido de sodio o potasio se oscurece notablemente, siendo ésta una propiedad que presentan todos los derivados nitrados aromáticos.

Es sensible a la luz, oscureciéndose y descomponiéndose rápidamente.

La reacción de Seignette para el nitrógeno es positiva.

Reacciones de los derivados nitrados.

Konowalow.—La substancia tratada con solución saturada de hidróxido de potasio y cubierta con éter no se tiñe de rojo al agregar gota a gota cloruro férrico.

Gabriel.—Calentando el compuesto con fenol y ácido sulfúrico y agregando agua, se forma una coloración púrpura intensa.

Bela y Bitó.—El compuesto calentado con aldehídos o cetonas alifáticas o aromáticas por adición de un álcali da una coloración anaranjada oscura.

Hantzch y Schultz.—Disuelto el compuesto en solución alcalina, se oscurece tomando un tinte naranja por adición de ácido sulfúrico concentrado.

Determinación cuantitativa del Grupo Nitro.—Esta determinación hecha por el método de Limpricht así como por el de Green y Wahl me dió resultados muy variados; desde 13.47% hasta 20.1% debiendo ser teóricamente 15.69%.

Determinación Cuantitativa del Nitrógeno por el Método de Kjeldahl Gunning-Arnold.

% de Nitrógeno.	Gs. Nitrógeno por molécula.
4.73	13.85
4.32	12.64
4.65	13.65
4.74	13.89
4.59	13.45
Promedio	4.608
	13.49

Teóricamente debía ser 4.78% y 14 gramos de nitrógeno por molécula.

Nitración del ácido pipitzahoico con mezcla sulfonítrica calculada para la introducción de dos radicales nitro

Traté de introducir en el núcleo dos radicales nitro.

La operación la efectué en las mismas condiciones que para la introducción de un solo radical, variando únicamente la mezcla sulfonítrica, que estaba compuesta de 0.76 gramos de densidad 1.84 para un gramo de ácido pipitzahoico.

Obtuve de esta manera un producto idéntico al derivado mononitrado, lo único que varió fué el rendimiento que es de 80%.

Tratando de nitrar el derivado mononitrado, con mezcla sulfonítrica sé obtiene el mismo resultado que de la manera antes indicada, es decir, que no es posible introducir más de un radical nitro en el núcleo.

Ensaye de copulación del derivado nitrado con un diazoderivado

Disolví el derivado nitrado en solución de sosa y enfriando abajo de 0° C. agregué poco a poco ácido a-naftil-amino-sulfónico diazotado teniendo presente en la solución del diazoico acetato de sodio, dejé la solución a 0°C durante una hora y después dejé la temperatura hasta 20° C. en la que mantuve la solución una hora, después de la cual aún no había habido ningún cambio de coloración, por lo tanto no se formó ningún colorante. Al acidular la solución se separa el derivado nitrado inalterado.

REDUCCION DEL DERIVADO NITRADO

El derivado nitrado lo disolví en alcohol y lo reduje con zinc y ácido clorhídrico, el mismo resultado se obtiene con aluminio o cloruro estanoso, o con polvo de zinc en solución alcalina.

Al ir avanzando la reducción la solución va tomando color fresa pálido.

La solución de la amina se oscurece en cuanto deja de obrar el reductor. Este oscurecimiento se debe probablemente a que habiéndose reducido también los grupos quinónicos a hidroquinónicos se forma un compuesto que deberá tener color más claro, pero al oxidarse de una manera espontánea pasando nuevamente los grupos hidroquinónicos a quinónicos el compuesto se oscurece.

Otra explicación sería la formación de la quinhidrona correspondiente, pues estos cuerpos son fuertemente coloridos.

Al tratar de separar la amina alcalinizando la solución, cuando la reducción se ha hecho en medio ácido, no se separa libre la amina, sino en forma de una sal doble de zinc y la amina, por un exceso de hidróxido de sodio se descompone la sal pero sin separarse la amina que permanece en solución. Pasando una corriente de ácido sulfhídrico precipita también la sal doble, sulfuro de zinc y la amina. Acidulando la solución con ácido clorhídrico se precipita la amina de un color café claro, al filtrarla se oscurece rápidamente descomponiéndose. Diluyendo la solución alcohólica en que se verifica la reducción también se precipita la amina pero se descompone también al filtrarla. Aún en solución la luz la descompone en poco tiempo, por este motivo no me fué posible determinar ninguna constante que tuviera algún valor, pues todos los datos fueron muy variados.

Ensaye de copulación de la amina con un diazo derivado

A la amina, en solución alcalina, enfriada a 0° C. agregué poco a poco ácido naftiánico diazotado, adicionado de acetato de sodio y también enfriado; dejé la solución a baja temperatura durante una hora agitando lentamente y después subí la temperatura hasta 30° C. dejándola en reposo sin que hubiera formación de un colorante, pues no hubo cambio de coloración ni separación alguna.

La misma operación efectué con anilina diazotada que copula con mucha facilidad debiendo dar un colorante insoluble, por lo tanto que se separaría inmediatamente, pero tampoco copuló.

Para estar seguro que no era posible efectuar la copulación, traté de hacerla con la amina recién reducida para tener presentes los grupos hidroquinónicos, pero tampoco obtuve ningún resultado.

DIAZOTACION DE LA AMINA

Siendo la amina insoluble en medio ácido, para diazotarla la disolví en solución alcalina y después agregué ácido clorhídrico con el fin de que quedara en suspensión y lo más finamente dividida, estando en esta forma agregué el nitrito de sodio calculado sin lograr la diazotación.

Disuelta en alcohol es posible la diazotación con nitrito de sodio, pero la reacción es muy lenta e incompleta, además de que para mantener la amina en solución hay que usar soluciones muy diluídas, lo cual es un inconveniente muy grande, puesto que para poder efectuar una copulación hay que usar soluciones la más concentradas posible del diazoico.

Resultados más satisfactorios obtuve diazotando en solución alcohólica pero substituyendo el nitrito de sodio por nitrito de amilo verificando la operación de la siguiente manera:

Partí de 1.5 gramos de la amina disuelta en 75 c. c. de alcohol, acidulado con 1.68 gramos de ácido clorhídrico de densidad 1.18 y bajando la temperatura a 0° C. fui agregando gota a gota 0.67 gramos de nitrito de amilo que es la cantidad teórica calculada. Controlé la adición con papel de engrudo-yodo dejando transcurrir algunos minutos, pues siendo molecular la reacción, tarda algún tiempo para completarse. Cuando el papel de engrudo-yodo dió color azul persistente después de transcurridos 15 minutos di por terminada la operación.

La cantidad de ácido clorhídrico usada es tres veces el necesario para saponificar el nitrito de amilo; de las dos partes restantes una sirve para formar la sal de diazonio y la otra para impedir la condensación de la amina no diazotada con la sal de diazonio, con formación de diazo-amino derivado. Estas combinaciones aunque se estan efectuando siempre son descompuestas inmediatamente por los ácidos minerales en sus componentes, es decir, en la sal de diazonio y la sal de la amina, por lo tanto, el diazo-amino derivado solo puede existir cuando el medio sea ligeramente ácido.

La precaución de agregar el exceso de ácido indicado antes, nos permite también investigar si en la solución hay amina no diazotada, para lo cual basta agregar en una muestra acetato de sodio y en solución acética se formará diazo-amino derivado.

Usando ácido acético para la saponificación del nitrito es necesario agregar 40 moléculas por una, para obtener una diazotación completa.

La sal de diazonio obtenida se precipita acidulando y diluyendo la solución alcohólica, pero se descompone inmediatamente. A la temperatura ordinaria se descompone en solución con desprendimiento de nitrógeno, los álcalis concentrados lo transforma en la forma sin, pues con los ácidos no regenera el diazo y hay desprendimiento de nitrógeno.

Para comparar la mayor o menor facilidad de copular de un compuesto diazoico sirve como criterio, según Fierz, si son copulables o no con el ácido salicílico. Tomando como base ésto, el diazoico resultante no tiene mucha tendencia a copular pues aunque con el ácido salicílico copula es muy difícil lograrlo.

Este ensayo lo verifiqué agregando a el ácido salicílico calculado la solución del diazoico con 5% de acetato de sodio, enfriadas ambas soluciones a 0° C. Agité tranquilamente a baja temperatura una hora y después calenté lentamente hasta 30° C. dejando reposar 24 horas, sin que hubiera después de éstas ninguna separación, concentrando la solución a B. M. y salando obtuve en dos operaciones de seis que efectué, un polvo café anaranjado claro, insoluble.

El rendimiento es muy bajo.

COPULACION DEL DIAZOICO CON ACIDO SULFANILICO

Disolví el ácido sulfanílico correspondiente a el diazoico obtenido de 0.75 gramos de amina en 2 c. c. de solución de sosa al 3% y 0.3 gramos de carbonato de sodio en la cantidad necesaria de agua, procurando que la solución estuviera lo más concentrada posible, pues de esta manera es como mejor se efectua la copulación. Enfriando esta solución a 0° C. agregé poco a poco y agitando, la solución del diazoico también enfriada, al acabar de agregar el diazoico la solución debe quedar neutra o ligeramente ácida, pues si se trata de facilitar la copulación con un exceso de álcali éste transforma la sal de diazonio en una forma inactiva; en este caso la única manera de facilitar la copulación es agregando acetato de sodio.

La solución tomó color naranja oscuro, la agité tranquilamente a baja temperatura durante una hora y después calenté lentamente hasta 30° C. dejando reposar 12 horas, al cabo de las cuales no había habido ninguna separación. Esto lo pude lograr concentrando la solución en baño María y salando, con lo cual se obtiene la separación de un polvo café.

El compuesto obtenido es un colorante puesto que tiene los grupos quinónicos y el azoico que son cromóforos unidos a los núcleos bencénicos formando un cromógeno y como auxocromos, el óxido del ácido pítzahoico y el grupo amino del ácido sulfanílico. El radical sulfénico es un hipocromo, y además le da la propiedad de poder solubilizarse.

Aunque la relación entre la constitución química y la afinidad para el algodón no está aclarada de una manera definitiva, fácilmente se puede preveer que este colorante no es directo al algodón, pues como una regla general el gran número de bases que dan colorantes azoicos sustantivos son de la naturaleza de las para-diaminas, habiendo sin embargo importantes excepciones. La no saturación muestra también un incremento en la afinidad para con el algodón.

Dan colorantes azoicos sustantivos todos los derivados de la benzidina substituidos en la posición orto respecto a los grupos amino; los substituidos en la posición meta, no los dan a no ser que formen

un anillo entre las dos posiciones meta de los núcleos bencénicos que forman la benzidina.

El diamino-estilbeno y diamino-azobenceno así como sus ácidos sulfónicos.

El diamino-azoxibenzol también da colorantes directos al algodón aunque no esté en posición de para-diamina.

Un gran número de amino-ureas y amino-tiourcas dan también colorantes azoicos sustantivos.

No perteneciendo el colorante obtenido a ninguno de estos grupos se comprende que no sea sustantivo. Es un colorante ácido por que en solución ácida y en caliente tiñe las fibras animales de color naranja obscuro, agotándose rápidamente el baño.

COPULACION DEL DIAZOICO CON ACIDO NAFTIONICO

Esta copulación la efectué de la misma manera que la correspondiente al ácido sulfanílico pero usando 0.63 gramos de ácido naftiónico para la cantidad de sal de diazonio correspondiente a 0.75 gramos de amina. Facilité la copulación con acetato de sodio.

La solución toma un color rojo tinto, la agité lentamente a baja temperatura durante una hora, elevé la temperatura hasta 30° C. y dejé reposar 12 horas con lo cual se separa un polvo rojo muy obscuro. por concentración, acidulando y salando la solución se separa más polvo rojo.

Este compuesto como el obtenido de la copulación con el ácido sulfanílico tendrá que ser un colorante, solo que por tener una molécula más pesada su color es de un tado más obscuro.

Este colorante es ácido y como el anterior no es directo al algodón.

Tiñe directamente las fibras animales de un color rojo tinto, en baño ácido en caliente, agotándose rápidamente este.

ENSAYE DE RESISTENCIA DE LOS COLORANTES

Las muestras usadas para estas pruebas, las teñí en un baño que contenía 15% de sulfato de sodio y 5% de ácido sulfúrico. La proporción de colorante respecto a la fibra fué de 1½%.

Para distinguir los colorantes obtenidos, llamaré en las anotaciones subsecuentes, Colorante I al obtenido de la copulación con ácido sulfanílico y Colorante II al obtenido de la copulación con ácido naftiónico.

Resistencia al Agua

Colorante I.—Mezclé, lana teñida y lana blanca haciendo hilos de manera que el contacto fuera muy íntimo. Introduje los hilos en agua 24 horas, al cabo de las cuales no se notaba ningún color en el agua ni las fibras blancas habían sido teñidas.

Colorante II.—Obtuve el mismo resultado.

Resistencia al Jabón

Colorante I.—Hilos preparados como para el ensaye de resistencia al agua, los traté durante 15 minutos a 60°C. con una solución de jabón de Marsella al 1%.

Como el color no disminuía por este tratamiento, elevé la temperatura hasta la ebullición. Lavé las fibras, en el agua de lavado no se nota coloración pero la solución sí se colorea ligeramente así como las fibras blancas mezcladas con las teñidas, éstas sufren una disminución sensible de tono.

Colorante II.—Los resultados que obtuve para este colorante fueron semejantes, notándose sin embargo, mayor resistencia a este tratamiento.

Resistencia al Batanado

Colorante I.—Sumergí las fibras en una solución que contenía 1% de jabón de Marsella, 3% de carbonato de sodio y tierra Fuller. Después de estar una hora las comprimí y estrujé fuertemente con lo que se forma una especie de afieltramiento, la espuma formada no tiene color fácilmente apreciable, en las fibras blancas,

lavadas y puestas sobre un papel filtro se nota una ligera coloración dejándolas secarse lentamente.

Colorante II.—Obtuve los mismos resultados que para el anterior.

Resistencia a los Alcalis

Colorante I.—Puse las fibras teñidas en una solución de amoníaco al 15% durante 30 minutos.

Estando húmedas se nota variación en el color, lavadas y secadas también se nota pero en menor grado.

Impregnadas de una solución de carbonato de sodio al 5% y examinadas después de secarlas también se nota variación.

Colorante II.—Con el tratamiento de amoníaco se nota variación en el tono cuando están húmedas las fibras, secas no es perceptible.

Con el tratamiento de carbonato de sodio la variación es muy ligera.

Resistencia a los Agentes de Blanqueamiento

Colorante I.—Puse las fibras en una solución de anhídrido sulfuroso durante una hora. Lavadas y secadas se les aprecia una ligera decoloración.

Colorante II.—En las fibras teñidas con este colorante, la decoloración es más notable, debido tal vez a que por ser el tono más oscuro el contraste es mayor.

Resistencia al Frotamiento

Colorante I.—Froté enérgicamente las fibras teñidas en un pedazo de género blanco sin que éste se notara ningún color.

En un gran número de colorantes se observa que sufren una alteración cuando tienen frotamiento directo con la piel; ésta alteración la produce el sudor por el amoníaco que forma y por las grasas neutras que contiene.

El ensaye de resistencia a este agente lo hice según el método de E. Davidis, que consiste en poner las fibras teñidas en un baño de 5 gramos de jabón de Marsella y 3 c.c. de amoníaco por litro de agua, a 50° C. durante 10 minutos, y exprimiendo frecuentemente.

El licor toma coloración. Las fibras bien exprimidas pero sin lavar las puse sobre un género blanco y las sequé con una plancha de fierro caliente, el género blanco apenas si tomó una ligera coloración, pero el color de las fibras había sufrido alteración.

Colorante II.—Obtuve los mismos resultados, excepto en el tratamiento con la solución amoniacal de jabón, con la que el género blanco sobre el que sequé las fibras tomó la coloración de éstas de

una manera bastante apreciable, sin embargo, en el color de las fibras no se apreciaba una alteración notable.

Resistencia a la Luz

Colorante I.—Este ensaye comprende en la práctica, no solamente la resistencia a la acción de la luz y del aire, sino también al calor, la humedad, al polvo y a los constituyentes ácidos o alcalinos que éste pueda contener.

Como la acción de estos agentes depende mucho del tono, hice el ensaye poniendo en las mismas condiciones, fibras teñidas con colorantes que dan más o menos los mismos tonos y catalogados según las especificaciones de la casa Sandoz.

Puse unas fibras al lado de otras pegadas en un cristal, cubriéndoles una parte para tener un punto de comparación, la expuse durante 15 días a la intemperie, obteniendo según las especificaciones de la casa Sandoz a que hago mención antes, un resultado que clasifica como "bueno".

Colorante II.—Para este colorante un resultado que califica como "moderado".

DETERMINACION DEL pH EN EL CUAL VIRA EL ACIDO PIPITZAHOICO

Siendo el ácido pipitzahóico muy sensible para indicar la alcalinidad de una solución determiné el pH de la solución límite que hacía virar su color del amarillo al violeta; es decir, la acidez actual que era suficiente y necesaria para que se verificara el cambio de color o vire.

Para hacer esta determinación usé soluciones en las que veía el vire por medio de 0.05 c.c. de solución alcohólica de ácido pipitzahóico al 1% y después determinaba el pH de cada solución por el método electrométrico, en un potenciómetro de Leeds and Northrup, tipo K, con electrodo de quinhidrona, usando electrodo de calomel saturado.

Los resultados que obtuve fueron los siguientes:

Vire	Dato obtenido con el Potenciómetro	Temperatura
Violeta	0.06155	20°C.
"	0.03445	21°C.
"	-0.01035	"
"	-0.01760	"
"	-0.02485	"
Ligeramente violeta.	-0.03510	"
Rosa	-0.04092	"
Ligeramente rosa	-0.05360	"

Para obtener de los datos dados por el potenciómetro el pH se aplica la siguiente fórmula:

$$\text{pH} = \frac{e_o - E' - e_{cal}}{0.00019837 \cdot T} \dots\dots [1]$$

en la que representan:

e_o = Fuerza electromotriz del electrodo de quinhidrona con relación al electrodo de hidrógeno.

E = Fuerza electromotriz leída.

e_{cal} = Potencial del electrodo de calomel.

T = Temperatura absoluta absoluta a la cual se efectúa la determinación.

Del pH se puede pasar a concentración de iones hidrógeno, aplicando la siguiente fórmula:

Yz = cifras decimales del pH

$$C_H = \left[\text{antilog} \left[1 - \frac{Yz}{100} \right] \right] \cdot 10 (x+1) \dots \dots [2]$$

a 20° C	a 21° C
$e_o = 0.7029$	$e_o = 0.70205$
$e_{cal} = 0.2492$	$e_{cal} = 0.24860$

Vire	pH	C_H	C_H
Violeta	8.86	1.48 . 10 ⁻⁹	0.0000000148
"	8.36	4.38 . 10 ⁻⁹	0.0000000438
"	7.59	2.56 . 10 ⁻⁸	0.0000000256
"	7.49	3.24 . 10 ⁻⁸	0.0000000324
"	7.35	4.46 . 10 ⁻⁸	0.0000000446
Ligeramente violeta	7.17	6.76 . 10 ⁻⁸	0.0000000676
Rosa	7.07	8.50 . 10 ⁻⁸	0.000000085
Ligeramente rosa	6.85	1.41 . 10 ⁻⁷	0.000000141

Conociendo entre que pH viraba el ácido pipitzahoico, hice unos buffers según la escala de Mc Ilvaine, que comprende desde un pH de 2.2, hasta 8.0, no siéndome necesarios los primeros, hice únicamente los que corresponden a un pH de 5.4 a 8.0.

0.2 M Na ₂ HPO ₄	0.1 M Acido cítrico	pH	C_H
11.15 c. c.	8.85 c. c.	5.4	0.00000398
11.60 "	8.40 "	5.6	0.00000251
12.09 "	7.91 "	5.8	0.00000158
12.63 "	7.37 "	6.0	0.00000100
13.22 "	6.78 "	6.2	0.000000631
13.85 "	6.15 "	6.4	0.000000398
14.55 "	5.45 "	6.6	0.000000251
15.45 "	4.55 "	6.8	0.000000158
16.47 "	3.53 "	7.0	0.000000100
17.39 "	2.61 "	7.2	0.0000000331
18.17 "	1.83 "	7.4	0.0000000398
18.73 "	1.27 "	7.6	0.0000000251
19.15 "	0.85 "	7.8	0.0000000158
19.45 "	0.55 "	8.0	0.0000000100

Teniendo dos series de estos tubos de la escala , a una serie agregué a cada tubo 0.05 c. c. de solución alcohólica de ácido pipitzaheico al 1%, y a los tubos de la otra serie, la misma cantidad, pero de solución acuosa de la sal de sodio del ácido pipitzaheico.

La sal de sodio, la preparé disolviendo 0.5 gramos del ácido en 40.29 c. c. de solución de NaOH N:20 exacta, que es lo que corresponde teóricamente a los 0.5 gramos calculando una molécula de NaOH para una molécula del ácido tomando como peso molecular de éste 248.16.

Para lograr disolver todo el ácido agregué poco a poco la solución de sosa cáustica, al ácido pipitzaheico, contenido en un mortero de ágata y perfectamente pulverizado, después de unos momentos de haber agregado toda la solución de NaOH y ayudando con el mango del mortero todo el ácido queda disuelto.

En la serie de tubos que tenían como indicador la solución alcohólica apreció el viraje en el tubo correspondiente a un pH de 6.8 y en los que tenían como indicador la solución acuosa de la sal de sodio, pude apreciar el vire en el tubo correspondiente a un pH de 7.0. A partir de este tubo en los siguientes en los que el pH aumenta gradualmente, la intensidad del color violeta también aumenta progresivamente hasta llegar al correspondiente a un pH de 7.8, de éste al de pH 8.0 el aumento de color es tan ligero que casi se hace imperceptible.

Para tener certeza sobre los datos obtenidos con los buffers ratifiqué en el potenciómetro la solución correspondiente a un pH de 7.0 obteniendo los siguientes resultados:

$$e_o = 0.70247$$

$$E = -0.04680$$

$$e_{cal} = 0.2483$$

$$T = 2945$$

Aplicando la fórmula (1) resulta un pH de 6.97.

Determinación del pH de una Solución por Titular en el momento del Vire usándolo como Indicador Acido Pipitzaheico

Para obtener este dato efectué cinco titulaciones de ácido clorhídrico n:20 con sosa cáustica N:20 usando como indicador la sal de sodio del ácido pipitzaheico; en las cinco titulaciones usé exactamente el mismo número de c. c. para hacer virar el color, estando ya seguro de este dato puse la misma cantidad de ácido clorhídrico que había

usado y agregué exactamente la cantidad necesaria de NaOH según los resultados obtenidos antes, efectuando todas las operaciones en idénticas condiciones pero sin poner indicador, a esta solución le determiné el pH en el potenciómetro;

$$\begin{aligned}e &= 0.7029 \\E' &= 0.0522 \\T &= 293\end{aligned}$$

Por todos los datos, se puede concluir que el viraje de la sal de sodio del ácido pipitzahoico, se efectúa en un pH de 6.9 a 7.0.

RESUMEN

El hecho de que el ácido pipitzahoico se pueda nitrar, indica la presencia de un hidrógeno sustituible en el núcleo, en posición orto o para, pues siendo el oxihidrilo un grupo cuya afinidad no es totalmente absorbida al fijarse en un núcleo bencénico orienta preferentemente a la posición para y cuando esta posición esté ocupada orientará -a orto. (19)

No se encuentra en el derivado nitrado ninguna posición meta respecto al grupo nitro, ni orto o para respecto del oxihidrilo, pues no es posible introducir otro grupo nitro en el núcleo, ni copular el derivado nitrado con los diazoicos. (20)

En la amina del ácido pipitzahoico, no se encuentran libres las posiciones orto o para respecto del grupo amino, pues no copula con los diazoicos ni reduciendo los grupos quinónicos para disminuir así la influencia del grupo amino y el grupo hidroxilo que orientarían cada uno a la posición meta respecto al otro, haciendo de esta manera imposible la reacción. (21)

En la formación de los colorantes, tanto en el caso del ácido sulfanílico como en el del naftiónico, la copulación se debe verificar en la posición orto respecto al grupo amino. (22)

CONCLUSIONES

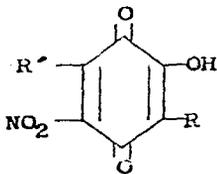
1.—El peso molecular del ácido pipitzahoico es 248.16; su P. F. igual con 103-104° C.

2.—El ácido pipitzahoico. tiene una posición libre en el núcleo en posición para u orto., con relación al grupo oxihidrilo y nada más una.

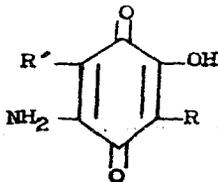
3.—El cambio de color del ácido pipitzahoico en solución alcalina se debe a un fenómeno de salificación (Batocromo). El color es exaltado por la presencia de dobles ligaduras conjugadas del grupo quinónico.

4.—El ácido pipitzahoico es un indicador muy sensible, pudiéndose utilizar siempre que se necesite la indicación de un vire entre 6.9 y 7.1.

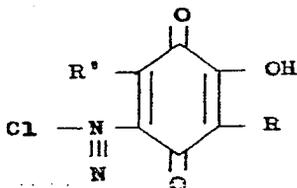
5.—Se obtuvo el ácido mononitro pipitzahoico.



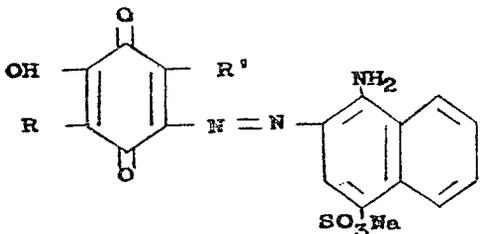
6.—Se obtuvo el ácido mono amino pipitzahoico.



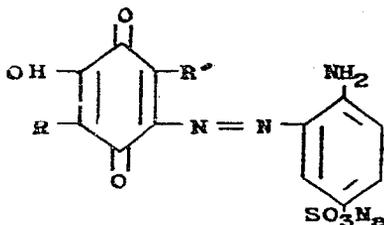
7.—Se obtuvo en solución el cloruro de diazonio del ácido pipitzaico.



3.—Se prepararon los siguientes colorantes derivados del ácido pipitzaico.



Pipitzaico azo-nafionato de sodio.

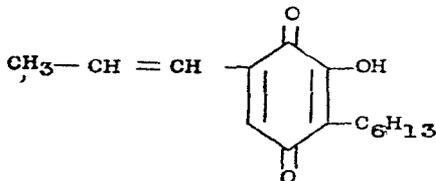


Pipitzaico azo-sulfanilato de sodio.

9.—Los colorantes preparados tienen propiedades que los hacen utilizables en la industria tintorera.

NOTA.—No encontrando en la Biblioteca de la Facultad el Handbuch de Beilstein, me vi precisado a buscarlo en otras bibliotecas, encontrando únicamente en la del Instituto Biológico, una edición de 1902, a la que se refieren todas las citas que sobre dicho libro hago; y ya terminado este trabajo encontré en el apéndice de la edición de 1925 que se encuentra en la Biblioteca del Departamento de Industrias de la Secretaría de Industria, una nota que dice: "En un trabajo aparecido después de cerrada la cuarta edición de este Handbuch,

apareció un trabajo (A. 395, 15), en que Fichter, Jetzen y Leepin señalan para el ácido pítzahoico la siguiente fórmula:



Beilstein, Band VIII, pág. 295. Edición 1925.

la cual en caso de comprobarse coincide con los resultados obtenidos como puede verse en el resumen.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—Anales de Química de Justus Liebig. 95. pág. 88.
Farmazic Zeitung. 1883, 77.
 - 2.—J. 1855, 92.
 - 3.—Traité de Chimie Organique. Richter. T. II. pág. 258, 1918.
 - 4.—Weld. A. 95, 188; J. 1855, 492.
 - 5.—A. 237, 96.
 - 6.—Handbusch der Organischen Chemie Beilstein II, pág. 1673,
23.7.95. 1902.
 - 7.—Anales del Instituto Médico Nacional. T. VIII, 1906.
 - 8.—Dictionnaire de Chimie Pure et Appliquée. Wurtz. II, 1033.
 - 9.—Anschutz y Leather. A. 237, 106.
 - 10.—Mylius. B. 18, 940.
 - 11.—Anschutz y Leather. A. 237, 106.
 - 12.—Mylius. B. 18, 940.
 - 13.—Anschutz. B. 18, 714; A. 237, 103. Mylius. B. 18, 941.
 - 14.—Mylius. B. 18, 942.
 - 15.—Anschutz y Leather. A. 237, 104. Mylius. B. 18, 942.
 - 16.—Anschutz y Leather. A. 237, 119. Mylius. B. 18, 942.
 - 17.—Mylius. B. 18, 944.
 - 18.—Anales del Instituto Médico Nacional. T. VIII, pág. 83. 1906.
 - 19.—Flurschein. J. 66. 324. 1902.
 - 20.—Coal Tar Dyes and Intermediates. E de Barry Barnett. pág. 93.
 - 21.—Coal Tar Dyes and Intermediates. E de Barry Barnett. pág. 93.
 - 22.—Coal Bar Dyes and Intermediates. E de Barry Barnett. pág. 93,
94. 1919.
- Escritos de Leopoldo Río de la Loza. Copilados por el señor Quím.
Farm. Juan Manuel Noriega.
- Chemische Briefe. Justus Liebig.
- Etude de la Chimie. Justus Liebig.
- Dictionnaire de Chimie Pure et Appliquée. Wurtz.
- Geschichte der Chimie. Richard Meyer.
- Die Geschichtliche Entwicklung der Chemie. Eduard Farber.
- Handbuch der Organischen Chemie. Beilstein.
- Anales del Instituto Médico Nacional.
- Organische Chemie. Wyle. D
- Farmacopea Mexicana.
- Analyse et Determination de la Constitution des Composes Organi-
ques. H. Mayer.
- Analyse Chimique Industrielle. Lunge.
- Chimie des Colorants. Fierz.
- Coal tar Dyes and Intermediates. E. Barry de Barnett.
- Prácticas de Química Orgánica. Gattermenn-Wieland.
- The Determination of Hidrogen. Ions. W. M. Clark.