Anales de la Junta para ampliación de estudios é investigaciones científicas.

Tomo II. Memoria 2.ª

SÍNTESIS QUÍMICA

MEMORIA

QUE EN CUMPLIMIENTO DE LAS DISPOSICIONES VIGENTES
ELEVA Á LA SUPERIORIDAD

JOSÉ PRATS AYMERICH

PROFESOR NUMERARIO DE LA ESCUELA SUPERIOR DE INDUSTRIAS
Y DE INGENIEROS TEXTILES DE TARRASA,
PENSIONADO EN EL EXTRANJERO PARA EL ESTUDIO DE DICHA CIENCIA
DESDE DICIEMBRE DE 1908 HASTA AGOSTO DE 1909

I

Honrado por el Gobierno de S. M., á propuesta de la Junta para Ampliación de estudios é investigaciones científicas, con una pensión para el estudio de la *Síntesis química* en Mülhaussen ó Zürich, elegí esta última población por la fama mundial de su Escuela Politécnica federal y en especial de su Escuela de Química, saliendo inmediatamente para Zürich, con objeto de aprovechar el curso ó semestre de invierno, comenzado ya á la sazón (16 de Diciembre).

No me fué posible conseguir autorización para matricularme ó para trabajar en los laboratorios de la Escuela de Química, á causa de estar ya comenzados los cursos, y ante el temor de no poder emprender los estudios prácticos de síntesis química hasta el mes de Abril, fecha de la apertura del curso ó semestre de verano, y de acuerdo con la Junta para Ampliación de estudios, aproveché la ocasión que se me ofrecía de poder trabajar como químico en los laboratorios de investigación de la Gesellschaft für chemische Industrie en Basilea. Allí realicé, gracias á la exquisita amabilidad del director técnico Dr. Schmid y del jefe de la sección ú oficina de patentes Dr. Jedlicska, una labor sumamente provechosa, desde el punto de vista del trabajo intensivo y á la moderna en los laboratorios, y de la aplicación industrial de los procedimientos químicos.

En el laboratorio de la citada importante casa, disponía de abundante material para poder efectuar varios trabajos simultáneamente, y si bien debía sujetarme á realizar lo que se me ordenara, tenía independencia para emprender cuantos estudios

creyera convenientes, siempre referentes á la sección á mí confiada, pero la circunstancia de ser ésta la de patentes, me permitió reproducir infinidad de productos nuevos (materias colorantes y primeras materias) de la serie antracénica, particularmente derivados amidados, sulfonados, hidroxilados, halogenados y dinitrogenados del antraquinón, así como diversos colorantes de la serie antraquinónica, del grupo tina, conocidos con los nombres de colores del indantreno (Badische Anilin und Sodafabrik, de Ludwigshafen), colores algol (Farbenfabriken vorm. Fred. Bayer & C.°, de Elberfeld), colores cibanona (Gesellschaft für chemische Industrie, de Basilea), etc.

Fruto de esos trabajos han sido: una nota acerca de la obtención del β-amido antraquinón, presentada á la Sociedad española de Física y Química, publicada en sus *Anales* (Julio 1909, pág. 308 y sig.) y reproducida en la Revista alemana *Chemiker Zeitung;* otra nota á la misma Sociedad acerca de una fórmula nueva para obtener las mezclas de ácido sulfúrico fumante (Enero 1910), y dos comunicaciones al Congreso de Valencia, organizado por la Asociación española para el progreso de las ciencias, acerca de los temas: «Un nuevo colorante gris tina» y «Contribución al estudio de los derivados halogenados del antraquinón».

En resumen, puedo afirmar que considero sumamente útil mi permanencia en la citada casa de Basilea, ya que allí me impuse perfectamente del secreto que conduce las industrias químicas al éxito en los países en que se habla el alemán.

Al terminar el semestre de invierno me trasladé de nuevo á Zürich, con objeto de comenzar los cursos teórico-prácticos en la Escuela de Química, durante el semestre de verano. Al efecto, me matriculé como alumno regular (previo el pago de los derechos correspondientes y habiéndoseme eximido de verificar el examen de ingreso, mediante la presentación de una traducción legalizada del nombramiento de pensionado y del título de Profesor y Doctor) en el laboratorio de Síntesis orgánica y en las asignaturas de Química orgánica (Prof. Dr. Willstätter), Quí-

mica inorgánica (Prof. Dr. Bosshard), Química de los colorantes artificiales (Prof. Dr. Cérésole), Química física (Prof. Dr. Lorenz), Química analítica (Prof. Dr. Treaddwell), Química teórica de los colorantes (Dr. Schmidlin), y otras varias de adorno y cultura general. De todos los cursos citados es notable el que explica el Dr. Willstätter (derivados de la bencina) por su claridad, y sobre todo por la novedad de exposición, especialmente en los quinones.

Dada la organización especial de las clases prácticas, no me ha sido posible hacer en Zürich tantos trabajos como en Basilea, ni en número, ni en calidad, pues que el alumno matriculado en el laboratorio de Síntesis no dispone de medios para verificar análisis, toda vez que estos se hacen en otro laboratorio y no se puede simultanear la matrícula en ambos. Sin embargo, he obtenido la mayor parte de los derivados sulfonados de la serie de la naftalina, he preparado diversos derivados nitrosados, azoicos y del trifenilmetano, y por último he realizado la síntesis de la indigotina por los dos diferentes métodos de Heumann y de Sandmeyer, con muy buenos rendimientos, amén de otras síntesis en la misma serie.

Terminados los trabajos prácticos del curso de verano en Zürich, y con objeto de completar los conocimientos adquiridos, aproveché el amable ofrecimiento de las Farbenfabriken de Elberfeld, pasando á sus laboratorios para estudiar los procedimientos de aplicación y de obtención de los productos elaborados en dicha casa, quizás la más importante del mundo. Allí tuve ocasión de estudiar sus colorantes Bencidina, Algol, Catigenos, Ácidos, Básicos, Alizarinas, etc., y de preparar un rico muestrario con toda clase de estampados sobre algodón, lana y seda, obtenidos con los citados colorantes.

He de consignar, además, que utilizando vacaciones y días festivos, he aprovechado siempre el tiempo visitando fábricas, escuelas, laboratorios, museos y centros de cultura, con objeto de hacer un estudio comparativo de todos ellos, y deducir las convenientes consecuencias aplicables á nuestra amada Patria.

Merecen mención especial las Escuelas de Química de Mülhaussen, de Créfeld, de Ginebra, de Milán, de Berna, de Lyon y de París, la Escuela de textiles de Vérviers y el Bernouillianum de Basilea.

*
* *

Expuesto á grandes rasgos el empleo del tiempo durante mi pensión, debo tratar, entrando en la parte científica de esta Memoria, de los trabajos de síntesis realizados, y de la enseñanza de la Química sintética en el extranjero.

II

Trabajos realizados de síntesis química.

Es imposible detallar, como hubiera sido mi deseo, en el reducido marco de una Memoria, los métodos actualmente empleados en la obtención sintética de los diferentes compuestos químicos, ya que el número cada vez creciente de éstos hace que aquéllos se multipliquen de una manera asombrosa. No hay más que pasar la vista por un registro de patentes para convencerse de que las materias colorantes, primeras materias, productos farmacéuticos, alcaloides, perfumes, etc., son objeto de la atención preferente de los químicos alemanes. Por este motivo, me limitaré á tratar de los compuestos más importantes que han sido objeto especial de mis trabajos, á saber: derivados sulfonados, compuestos de la serie antracénica y colorantes de la serie del índigo.

DERIVADOS SULFONADOS

La introducción del grupo SO_3H en la molécula de un compuesto orgánico se hace en virtud de la ecuación:

$$R'H + SO_4H_2 = R \cdot SO_3H + H_2O,$$

pero el número de radicales SO_3H que se introduzcan en la molécula, así como su posición relativa en los núcleos bencénico, naftalénico ó antracénico, dependen: 1.°, de la cantidad de ácido empleado; 2.°, de la temperatura de sulfonación; 3.°, de la cantidad de SO_3 libre que contenga el ácido sulfúrico; y 4.°, de la acción de ciertas substancias catalíticas ó agentes de contacto. Por este motivo debe emplearse en multitud de casos ácido sulfúrico fumante de diferente riqueza en SO_3 libre, cuyo ácido se prepara mezclando ácido sulfúrico ordinario con ácido fumante de 30, 40 ó 60 por 100 de SO_3 libre, que son las concentraciones más corrientes en fábricas y laboratorios. Empléase con este objeto la conocida fórmula de Guehm:

$$X = 100 \cdot \frac{b - a}{a - c}$$

en la cual representan:

X = cantidad de ácido sulfúrico concentrado que hay que añadir á 100 partes del ácido fumante.

a = cantidad de anhídrido total SO_3 contenido en 100 partes del ácido á preparar.

b = cantidad de SO_3 total en 100 partes del ácido fumante dado.

c = cantidad de SO_3 por 100 en el ácido sulfúrico ordinario.

Esta fórmula tiene el inconveniente de tener que buscar en tablas *ad hoc* los valores de a y b, de tener que calcular c hallando el producto de 0,816 por el percentaje en SO_4H_2, y por último de tener que calcular de nuevo los pesos de SO_4H_2 y de ácido fumante que se necesitan para obtener un peso dado de ácido fumante de SO_3 por 100 determinado.

Para obviar estos tres inconvenientes he ideado la fórmula siguiente, cuya deducción y empleo pueden verse en mi nota á la Sociedad de F. y Q., y que no consigno en estas páginas por no alargar desmesuradamente este trabajo:

$$x = a \cdot \frac{9h + 40(100 - s)}{9k + 40(100 - s)}$$

en la cual son:

a = cantidad de ácido fumante á preparar, con riqueza de h por 100 de SO_3.

x = peso de ácido fumante á mezclar, con riqueza de k por 100 de SO_3.

$y = a - x$. = peso de ácido sulfúrico ordinario á mezclar con el anterior, con riqueza de s por 100 de SO_4H_2.

Esta fórmula de aplicación, mucho más sencilla que la de Guehm, pues no requiere tablas ni cálculos previos, es susceptible de una notable simplificación en el caso, frecuentísimo y casi único, de que el ácido ordinario empleado sea de densidad igual á 1,840. Entonces:

$$\begin{cases} x = a \cdot \dfrac{h + 20}{k + 20} \\ y = a - x = a \cdot \dfrac{k - h}{k + 20} \end{cases}$$

que permiten hacer el cálculo mentalmente en muchos casos.

La obtención de los derivados sulfonados no presenta, en general, dificultad alguna. Así he preparado la mayor parte de los conocidos, con arreglo á las instrucciones de las Patentes originales alemanas, del Friedlaender ó de los Berichte:

Naftalinas	monosulfonadas	α y β.
»	disulfonadas	1,2—1,3—1,4—1,5—1,6—1,7—1,8—2,6—2,7.
»	trisulfonadas	1,2,5—1,2,6—1,3,5—1,3,6—1,3,7—1,3,8—1,4,6—1,4,8—2,3,6.
»	tetrasulfonadas	1,3,5,7—1,3,6,7—1,3,6,8.
Alfanaftilaminas	monosulfonadas.	1,2—1,3—1,4—1,5—1,6—1,7—1,8.
»	disulfonadas.	1,2,4—1,2,5—1,2,7—1,2,8—1,3,5—1,3,6—1,3,7—1,3,8—1,4,6—1,4,7—1,4,8—1,5,7—1,5,8—1,6,8.
»	trisulfonadas	1,2,4,6—1,2,4,7—1,2,4,8—1,2,5,7—1,3,5,7—1,3,6,8—1,4,6,8.
»	tetrasulfonadas.	1,2,4,6,8.
Betanaftilaminas	monosulfonadas.	2,1—2,4—2,5—2,6—2,7—2,8.
»	disulfonadas.	2,1,5—2,1,6—2,1,7—2,3,6—2,3,7—2,4,7—2,4,8—2,5,7—2,6,8.
»	trisulfonadas	2,1,3,7—2,1,5,7—2,3,5,7—2,3,6,7—2,3,6,8—2,4,6,8.
»	tetrasulfonadas.	2,1,3,6,7.

Alfanaftoles monosulfonados	1,2—1,3—1,4—1,5—1,6—1,7—1,8.
» disulfonados.....	1,2,4 — 1,2,7 — 1,3,6 — 1,3,7 — 1,3,8 — 1,4,6—1,4,7—1,4,8—1,5,8—1,6,8.
» trisulfonados.....	1,2,4,7 — 1,2,4,8 — 1,3,5,7 — 1,3,6,8 — 1,4,6,8.
Betanaftoles monosulfonados....	2,1—2,4—2,5—2,6—2,7—2,8.
» disulfonados.....	2,1,7 — 2,3,6 — 2,3,7 — 2,4,7 — 2,4,8— 2,5,7—2,6,8.
» trisulfonados	2,1,3,7—2,3,6,7—2,3,6,8.
» tetrasulfonado	2,1,3,6,7.

SERIE ANTRACÉNICA

Los compuestos de esta serie han ocupado preferentemente mi atención por la importancia y número de los trabajos que en la misma se realizan actualmente en los laboratorios extranjeros.

Obtuve en primer término el antraquinón por vía sintética calentando el cloruro de ftalilo con bencina, en presencia de polvo de zinc:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot Cl \\ CO \cdot Cl \end{matrix} + C_6H_6 = 2ClH + C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$$

y sus derivados sulfonados: el α-sulfonado, que sirve para obtener el α-amidoantraquinón y el α-oxiantraquinón; el β-sulfonado (sal de plata) utilizado en la preparación del β-amidoantraquinón y de la alizarina sintética; el disulfonado—1,5, para el diamidoantraquinón—1,5 y antrarulina; el disulfonado—1,8, para el diamidoantraquinón—1,8 y crisacina; el disulfonado 2,6 para la flavopurpurina; el 2,7 para la isopurpurina ó antrapurpurina.

Amidoantraquinones.—Se conocen hoy los dos monoamidoantraquinones el α y el β, de grandísima importancia ambos; siete diamidoantraquinones (1,2), (1,4), (1,5), (1,8), (2,3), (2,6) y (2,7), de entre los 10 posibles; un triamidoantraquinón (1,2,3), de entre los 14 posibles; y los tetramidoantraquinones (1,2,5,6) y (1,4,5,8), de entre los 22 posibles.

Los procedimientos generales de obtención de las aminas del antraquinón son:

1.° Separación del grupo SO_3H de los amidoantraquinones sulfonados.

2.° Formación, por deshidratación con ácido sulfúrico, partiendo de los ácidos amidobenzoilbenzoicos.

3.° Introducción del grupo NH_2 en la molécula antraquinónica: *a)* por nitración y reducción; *b)* por la acción del amoníaco sobre los éteres sulfúricos de los oxiantraquinones; *c)* por acción del amoníaco sobre los derivados nitrogenados del antraquinón; *d)* por la acción del amoníaco sobre los oxidiantraquinones; *e)* por transformación de los derivados hidroxilados del antraquinón en amidados; *f)* por la acción de las aminas sobre los nitroantraquinones; *g)* por la acción de las aminas sobre los leucoxiantraquinones; *h)* por la acción del amoníaco y de las aminas sobre los derivados halogenados del antraquinón; *i)* por la reacción del amoníaco y de las aminas sobre los oxiamido antraquinones.

α *amidoantraquinón.*—Polvo rojo que funde á 256° C., difícilmente soluble en alcohol y en éter, soluble en bencina, cloroformo y glacial.

Se obtiene ordinariamente por reducción del α-nitroantraquinón, obtenido por nitración directa del antraquinón; pero como en esta operación resulta mezcla de nitro y dinitroantraquinón, al reducir resulta también mezcla de amido y diamido.

Por este motivo he ensayado con buen éxito una patente de las Farbenfabriken de Elberfeld para obtener este compuesto por tratamiento del antraquinón-α-sulfonato potásico por NH_3 líquido á 180-190° c., durante 8^h en un autoclave

400 g. de antraquinón-α-sulfonato potásico
4000 » de solución de NH_3 al 20 por 100.

Luego se deja enfriar, filtra, lava con agua caliente y seca. Se obtuvieron 76 g., y los cristales negros se purificaron por disolución en glacial hirviendo (1 $^1/_2$ l.), filtración y adición, una vez frío, de agua que precipitó el α-amido en polvo rojo, el cual se filtra, lava y seca.

β-amidoantraquinón.— Obtiénese este compuesto por reducción del β-sulfoantraquinón, mediante el amoníaco:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_3 \cdot SO_3Na + NH_3 = SO_3HNa +$$
$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_3 \cdot NH_2.$$

Para ello se calientan en un autoclave, durante ocho ó diez horas, á 185-190° (presión de 30 atm.)

antraquinón-β-sulfonato sódico	200 g.
amoníaco líquido al 20 por 100	2000 »

Se obtienen cristales aciculares negros que, después de filtración, lavado y secado, dan un polvo rojo del β-amidoantraquinón. Rendimiento de 25 á 30 por 100.

Pero como este procedimiento no es económico, á causa del pequeño rendimiento obtenido, he realizado algún trabajo para mejorarlo:

a) Parto del β-clorantraquinón que reducido con NH_3 da el β-amidoantraquinón:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_3 \cdot Cl + NH_3 = ClH + C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_3 \cdot NH_2.$$

Para ello tomo:

β-clorantraquinón	20 g.
Amoníaco líquido del comercio	200 »
Alcohol (para disolver el clorantraquinón) ..	200 »

se calienta 24h en autoclave á unos 190° (25 atm.) y se obtiene un polvo pardusco que disuelto en ClH y precipitado con NaOH hasta reacción neutra, da un polvo rojo de β-amidoantroquinón. Rendimiento = 40 por 100 escasamente.

b) Se prepara una solución de NH_3 en alcohol (30 por 100 en peso) y se calienta 20h en autoclave á unos 180° (35 atm.):

β-clorantraquinón	20 g.
Solución alcohólica de NH_3	500 »

Se obtiene un polvo amarillo (11 g.) y el líquido filtrado precipita por adición de agua un polvo pardo rojizo que no es el β amidoantraquinón (1).

c) La falta de autoclave á propósito me ha impedido continuar las pruebas con una substancia de contacto y á más elevada presión.

El β-clorantraquinón funde á 302° C., es insoluble en agua, álcalis y éter y se disuelve en alcohol, bencina, ácidos, etc.

Derivados halogenados del antraquinón.—Los procedimientos generales de obtención son:

a) Reacción de Sandmeyer, dinitrogenando una amina aromática.

$$A \cdot NH_2 + NO_2Na + 2ClH = 2H_2O + ClNa + N \cdot \underset{\underset{N}{|||}}{N} \cdot Cl$$

y dejando caer la solución del cloruro ó bromuro del diazo obtenido en una solución de cloruro cuproso al 10 por 100, en ácido clorhídrico, ó de bromuro cuproso, al 10 por 100 en ácido bromhídrico (según se trate del cloruro ó del bromuro del diazo, respectivamente), se forma la sal doble:

$$A \cdot \underset{\underset{N}{|||}}{N} \cdot Cl, 2CuCl \qquad \text{ó bien} \qquad A \cdot \underset{\underset{N}{|||}}{N} \cdot Br, 2CuBr$$

que calentada á la ebullición desprende el N y destilando con vapor de agua deja el derivado halogenado:

$$A \cdot \underset{\underset{N}{|||}}{N} \cdot Cl, 2CuCl = A \cdot Cl + N_2 + 2CuCl.$$

b) Por sustitución directa de los átomos de hidrógeno en el núcleo, efectuada en presencia de ciertas substancias de contacto como iodo, tricloruro de antimonio, tricloruro de aluminio,

---

(1) Condensando 5 g. de ese polvo pardo con 15 de pentacloruro de antimonio y 50 cm.³ de nitrobencina á 205°, filtrando, lavando con alcohol y secando, he obtenido un nuevo cuerpo amarillo que da con hidrosulfito una hermosa tina roja no tintórea.

cloruro férrico, ó á la temperatura de ebullición, ó bajo la acción directa de los rayos solares sin agente catalítico.

c) Por oxidación de los derivados halogenados antracénicos.

d) Por sustitución del grupo sulfónico en los derivados sulfonados.

e) De los ácidos cloro ó bromo-benzoilbenzoicos:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ COOH \end{matrix} > C_6H_4 \cdot Cl + SO_4H_2 = SO_4H_2, H_2O + C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_5 \cdot Cl.$$

No se conocen, ni mucho menos, los 75 derivados clorados posibles, así como tampoco los bromados del antraquinón, pero hay algunos perfectamente determinados y otros de fórmula no bien definida aún. Acerca de unos y otros he realizado trabajos de los cuales debo hacer aquí un resumen.

α-clorantraquinón.—Obtiénese colocando en un matraz de vidrio de unos 3 l. de capacidad:

25 g. de antraquinón-α-sulfonato potásico
75 » de ácido clorhídrico de 20° Bé
1875 » de agua

El matraz se provee de un refrigerante de Liebig vertical y al líquido se hace llegar cloro seco procedente de un cilindro que lo contenga comprimido, después de pasar por una probeta de desecación con ácido sulfúrico. El cloro no absorbido es recogido por una solución de sosa cáustica al 3 por 100.

Se calienta el líquido del matraz á la ebullición hasta que el antraquinón sulfonado se disuelva dando un líquido amarillo; se hace pasar entonces el cloro y se continúa calentando unas seis horas. Aparece un precipitado amarillo cristalino de α-clorantraquinón; se filtra en embudo de porcelana, lava con agua caliente y se deseca en la estufa. Cantidad obtenida, 12,5 g.; rendimiento = 65 por 100.

He conseguido mejorar el rendimiento sustituyendo el matraz por un perol de hierro esmaltado. Para conocer, al cabo de 30^h

de calentar y pasar la corriente de cloro, si ha terminado la reacción, tomo un poco del líquido por el conducto del termómetro (colocado en la cubierta del perol), se filtra, neutraliza con sosa cáustica, se añade hidrosulfito en polvo y se calienta: si queda aún α-antraquinón sulfonado, toma color pardo-rojizo.

El color del producto obtenido es algo más rojizo y los cristales menos perfectos cuando la temperatura pasa de 102-103°.

b) En una cápsula de porcelana se deslíen 50 g. de α-amido-antraquinón en 500 g. de ClH de 50° Bé, hasta formar pasta fina, y se dinitrogenan con 31,25 g. de nitrito sódico disuelto en poca agua; se filtra el diazo obtenido, se agita con ClH diluído y se vierte lentamente, en frío, en una solución de 18,75 g. de cloruro cuproso en 750 g. de ClH de 18° Bé. A medida que se va agitando aparece el α-clorantraquinón en polvo algo más rojizo que el obtenido por el anterior procedimiento. Rendimiento: 65 por 100.

Purifícase por cristalización de su solución en tolueno. P. F. =158°.

β-*clorantraquinón.*—Para prepararlo se comienza por obtener el ácido clorobenzoilbenzoico (P. F. = 147-148°), disolviendo 100 g. de anhídrido ftálico en 1 kilogramo de bencina monoclorada; se calienta en un matraz provisto de agitador mecánico y se va añadiendo tricloruro de aluminio por pequeñas porciones hasta que no se desprenda ClH, lo cual requiere bastantes horas. Se vierte el producto resultante en agua fría, trata por sosa para precipitar el aluminio, se filtra y en el líquido filtrado se precipita con ácido sulfúrico que desaloja el ácido clorobenzoilbenzoico:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ COOH \end{matrix} C_6H_4 \cdot Cl.$$

Por extracción con agua caliente se separa el ácido ftálico (solución en agua), y luego se purifica con bencina ó tolueno calientes.

Para convertir el ácido clorobenzoilbenzoico en β-clorantraquinón, se colocan en un matraz de vidrio provisto de agitador:

{ 25 g. de ácido β-clorobenzoilbenzoico
{ 250 » de ácido sulfúrico de 66° Bé,

se calienta en baño de aceite á 130-140°, y se conoce el término de la reacción tomando un poco en un tubo de ensayos, añadiendo unas gotas de solución de sosa cáustica para neutralizar el ácido y disolver el ácido β-clorobenzoilbenzoico (si le hay), calentando, filtrando y añadiendo SO_4H_2 al líquido: si hay aún ácido β-clorobenzoilbenzoico aparece precipitado blanco. Se demuestra que el primer precipitado recogido en el filtro es de β-clorantraquinón, porque añadiendo solución de sosa cáustica, luego hidrosulfito y calentando aparece coloración roja.

Terminada la reacción se deja enfriar, se echa en dos litros de agua, calienta, filtra, lava con agua hasta reacción neutra y seca. Rendimiento: 86 por 100.

Purifícase por disolución en bencina caliente y precipitación con alcohol. Polvo brillante, cristalino, de color blanco, insoluble en agua y alcohol. P. F. = 204° C.

α-bromantraquinón.—a) Obtiénese por el procedimiento Sandmeyer explicado para el α-clorantraquinón.

b) Con objeto de simplificar el procedimiento anterior he buscado el modo de aplicar al bromantraquinón el procedimiento (a) empleado en la obtención del α-clorantraquinón. Al efecto, en el mismo aparato allí descrito, pero cubriendo todos los corchos con amianto, calentando en baño de agua y poniendo además un depósito con llave que contenga el bromo para que vaya cayendo lentamente, he colocado:

{ 40 g. de antraquinón-α-sulfonato potásico
{ 3 l. de agua
{ 120 g. de ClH de 20° Bé,

calentando á 100° con precaución y dejando caer el bromo gota á gota llega á obtenerse bromantraquinón, aunque en pequeña cantidad.

Antraquinones polihalogenados.—El diclorantraquinón 1,5 se obtiene aplicando la reacción de Sandmeyer al diamidoantraqui-

nón 1,5 : P. F = 233° C. Del mismo modo el diclorantraquinón 1,8, partiendo del diamidoantraquinón 1,8.

Para obtener polibromantraquinones, no bien determinados aún, se disuelven 50 g. de antraquinón en 1 kg. de ácido sulfúrico fumante con 80 por 100 de SO_3 libre, se coloca en un matraz calentado en baño maría y se dejan caer en su interior lentamente, á la temperatura de 20°, 150 g. de bromo; se mantiene durante 3^h á 40-50°, se diluye con SO_4H_2, se vierte en hielo, filtra, lava y seca. Se obtienen unos copos blanco-rosados que se extraen con acetona para purificarlos; el residuo insoluble se trata por 10 partes de nitrobencina hirviendo y se filtra; por enfriamiento aparecen cristales de tetrabromantraquinón (P. F. = 295°); el residuo insoluble en nitrobencina contiene un obtabromantraquinón.

Colorantes derivados de los amidoantraquinones y de los antraquinones halogenados.—Son en número verdaderamente considerable, y citaré de entre ellos los más notables por mí preparados.

a) Partiendo del α-amidoantraquinón, se acetila tratándolo á 140° durante 6-8^h, por un peso equivalente de anhídrido acético, más el 10 por 100 y una cantidad de ácido acético igual al doble del peso del amidoantraquinón. Se conoce que la reacción ha terminado, tomando un poco, dinitrogenando y viendo si da color rojo con solución sódica de sal R. Luego se filtra, lava con agua, prensa y seca:

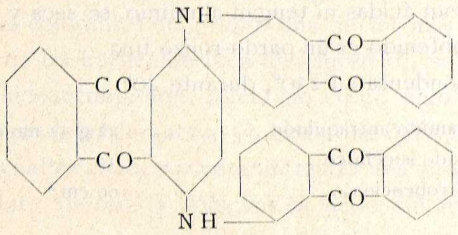
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_3\cdot NH_2+\begin{matrix}CH_3\cdot CO\\CH_3\cdot CO\end{matrix}>O=CH_3\cdot CO_2H+$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3.$$

Se somete el acetil-α-amidoantraquinón á la nitración, tratándolo, á menos de 15°, por el décuplo de su peso de SO_4H_2 y la mitad de su peso de una mezcla de volúmenes iguales de SO_4H_2 y NO_3H; se vierte en hielo, filtra, lava con agua fría, prensa y seca, obteniéndose el acetilnitroamidoantraquinón 1,4, en cristales de color de oro.

Este se convierte en nitroamidoantraquinón 1,4, por disolución en cinco partes de SO_4H_2 de 60° Bé y calentando en baño maría 1^h; luego se filtra, lava y seca, obteniéndose un polvo rojo que da cristales amarillo-rojizos con epiclorhidrina (P. F = 290-295°).

El nitroamidoantraquinón 1,4, reducido por sulfuro sódico y sosa cáustica y calentando 1^h, se convierte en diamidoantraquinón 1-4.

Condensando este compuesto con α-clorantraquinón se obtiene el diantraquinonil -1,4,- diamidoantraquinón:



Al efecto se calienta, durante 15-24^h, á 210-215° C., la mezcla:

α-clorantraquinón	4 g. (2 moléculas)
diamidoantraquinón-1,4.	2 » (1 molécula)
acetato cúprico	4 » (agente catalítico)
(ó bien: Cl_2Cu.....	1 » , y acetato sódico 4 g.)
nitrobencina.....	75 á 100 g.

Se filtra en caliente (60-70°), lava con alcohol, luego con ClH diluído y, por último, con agua.

Para obtener el colorante se funden á 180° en baño de aceite 20 g. de KOH y se añaden lentamente 2 g. de antraquinonil-1,4-diamidoantraquinón; se eleva la temperatura á 210°, agitando siempre, y se mantiene así durante media hora larga. Se van haciendo pruebas tomando un poquito de la masa fundida y tratándola por agua hirviendo, solución de sosa cáustica é hidrosulfito, é hirviendo con un poco de algodón y lavando, hasta que el color no suba ya más. Se seca la masa, hierve con agua me-

dia hora, filtra sobre tela de algodón, lava con agua hirviendo, seca y pulveriza. Se obtiene un color pardo tina.

b) Condensando, como se acaba de explicar para la obtención del diatraquinonil-1,4-diamidoantraquinol:

β-amidoantraquinón	5 g.
cloruro de aluminio	5 »
nitrobencina	50 »

durante 4h, á 220°, y destilando con vapor hasta que no salga nitrobencina; se filtra, lava, trata por ácido clorhídrico en caliente para disolver el aluminio; se filtra de nuevo hasta que las aguas no sean ácidas ni tengan aluminio, se seca y pulveriza. El colorante obtenido es un pardo-rojizo tina.

c) Se condensan á 230°, durante 20h:

α-amido antraquinón	22 g. (1 molécula)
ácido succínico	12 » (1 »)
nitrobencina	100 cm.3

se filtra, lava con alcohol y seca. No se obtiene colorante más que apenas amarillo, habiendo operado con α-amidoantraquinón procedente de la reducción del α-nitro y del originario del α-sulfonato potásico.

d) Condensando 15h á 215-220°:

2-metil-1-amidoantraquinón	12 g.
ácido succínico	6 »
nitrobencina	60 »

se obtiene un polvo pardo que da una tina roja que no tiñe.

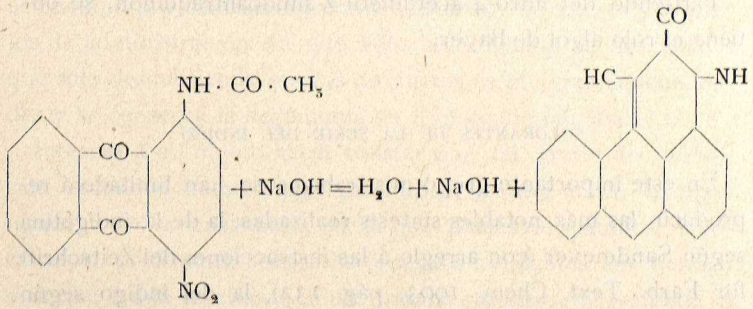
e) Fundiendo, en baño de aceite, potasa cáustica y añadiendo lentamente diamidoantraquinón-1,5, hasta que forme masa homogénea á 180°, elevando después la temperatura á 195° durante 1h, con constante agitación, hirviendo después con agua, filtrando, lavando con agua hirviendo y secando, se obtiene un colorante gris tina.

f) Procediendo de la misma suerte con el diamidoantraquinón-1,4, se obtiene un gris algo más claro.

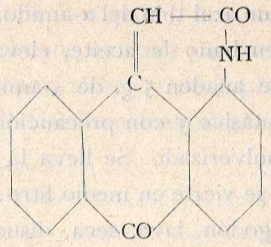
g) Para obtener un azul tina del α-amidoantraquinón, se funden 50 g. de fenol en baño de aceite, elevando la temperatura á 150°, y entonces se añaden 5 g. de α-amidoantraquinón, 125 gramos de clorato potásico y con precaución (pues la masa hierve) 25 g. de KOH pulverizado. Se lleva la temperatura á 250° durante media hora, se vierte en medio litro de agua caliente, se calienta, filtra con algodón, lava, seca, disuelve en nitrobencina hirviendo, se filtra con papel, lava con alcohol y el producto obtenido tiñe de azul con tina parda; las tinturas obtenidas se vuelven verdes con el cloro y retornan al azul con hidrosulfito.

h) Para preparar el amidoantraquinonpiridón del cual derivan importantes colorantes del grupo tina de los más recientes (colores Algol de las Farbenfabriken de Elberfeld), se parte del nitroacetil-α-amidoantraquinón, calentado en un perol provisto de agitador de madera, durante 4-5h, hasta que haya terminado la reacción, la cual se conoce porque filtrando una prueba y secando en un plato poroso la solución en ácido sulfúrico no da fluorescencia:

nitroacetil-α-amidoantraquinón	10 g.
solución de sosa cáustica al 30 por 100	10 »
agua	500 »



A la solución anterior se añaden 25 g. de SNa_2 disueltos en agua, y se continúa calentando y agitando durante 1h; se filtra en caliente, lava con agua caliente, seca y pulveriza. Se obtiene un polvo violado de amidoantraquinonpiridón



cuya solución en ácido sulfúrico es amarilla con fluorescencia verde.

Condensando pesos equimoleculares del anterior y de β-clorantraquinón, durante 20h á 220° C:

amidoantraquinonpiridón	5 g.
β-clorantraquinón	5,2 »
nitrobencina	100 cm.3
cloruro cúprico	2 g.
acetato sódico	5 »

filtrando, lavando con alcohol, hirviendo con ClH diluído, filtrando de nuevo, lavando y secando se obtienen 5 g. de un polvo violado que da tina roja que tiñe de color pardo muy sólido al cloro, disolviéndose en ácido sulfúrico con color verde.

Partiendo del nitro-4-acetilmetil-α-amidoantraquinón, se obtiene el rojo algol de Bayer.

COLORANTES DE LA SERIE DEL ÍNDIGO

En este importante grupo mis trabajos se han limitado á reproducir las más notables síntesis realizadas: la de la indigotina según Sandmeyer (con arreglo á las instrucciones del Zeitschrift für Farb. Text. Chem. 1903, pág. 132), la del índigo según Heumann (D. R. P. 91.202 y 55.988, Friedlaender 2.546 y 4.164, J. Schultz 653), la del rojo de tioíndigo (Möhlau und Bücherer 295), la del mono y dibromíndigo (D. R. P. 128.575-12.057-149.899-149.941-132.266-149.983), la del mono y dicloríndigo (139.838-17.663-167.830-160.817) y las de los colores Ciba (de-

rivados tri y tetrabromados de la indigotina, indirubina, β-naftíndigo, rojo y escarlata de tioíndigo). Los detalles acerca de estas síntesis son muy prolijos y nada nuevo he podido hacer en ellas.

III

La enseñanza de la síntesis química en el extranjero.

El admirable grado de desarrollo á que han llegado las industrias químicas en los países germánicos (Alemania, Austria, Suiza), débese á la importancia que á los estudios de síntesis química se concede, no solamente en las Escuelas técnicas y Universidades sino en las mismas fábricas y laboratorios particulares, de tal modo que no hay fábrica de productos químicos, por modesta que sea, que no cuente con algún químico dedicado exclusivamente á trabajos de síntesis, habiendo algunas, como la Badische Anilin und Sodafabrik, de Ludwigshafen, las Farbwerke vorm. Meister, Lucius, Brunning, de Hoechst, las Farbenfabriken vorm. Fred. Bayer, de Elberfeld, la Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, de Berlín, etc., donde los químicos se cuentan por centenares, convencidos sus directores y consejos de administración de que sólo investigando se descubre y que sólo descubriendo nuevos productos se mejoran sus cualidades y se conserva la hegemonía en el mercado mundial.

Interesa á mi objeto hacer constar que tal grado de perfección reconoce como causa primordial, y quizá única, la organización de la enseñanza, en la que planes de estudios, laboratorios, profesores, asistentes (nuestros ayudantes) no tienden más que á una resultante final: *formar químicos, despertando en ellos el espíritu*, y aun quizá la manía, *de investigación.*

No entraré en detalles acerca de la organización del profesorado numerario y auxiliar, porque no se crea interesada la cita, pero no puedo pasar en silencio dos hechos, en mi sentir esenciales: *a)* La concomitancia de planes de estudios en las carre-

ras afines; y *b)* La organización de las prácticas de laboratorio.

a) Es de evidencia meridiana que la mayor parte de los estudios de Química que necesitan los Ingenieros químicos, los Doctores en Ciencias químicas y los farmacéuticos, son idénticos, y que si en una misma Universidad, como en Barcelona ó Madrid, se agruparan cátedras y laboratorios que cumplen el mismo fin docente, sin mayor gasto podría el Estado tener dotadas, no mezquina, sino espléndidamente, las enseñanzas, y más si se tiene en cuenta el escaso número de alumnos que en nuestro país á tales cursos concurren. Así se hace en el extranjero, llegándose sólo á la separación en los estudios especiales propios de cada facultad.

b) Las prácticas de laboratorio tienen en los países germánicos una organización esencialmente práctica. Pártese del principio de que el químico ha de formarse en el laboratorio, trabajando mucho y gastando mucho, por lo cual los estudios prácticos de laboratorio, aparte de la matrícula más crecida que en España, son de cuenta exclusiva del alumno.

Para formarse una idea de la importancia que se concede á los estudios prácticos, léase el cuadro siguiente, en el cual están agrupadas las horas semanales de estudios teóricos y prácticos en los diferentes semestres ó cursos escolares, en las escuelas que se citan, que son de las más afamadas:

	HORAS SEMANALES DE CLASE						
	I semestre.	II semestre.	III semestre.	IV semestre.	V semestre.	VI semestre.	VII semestre.
Escuela de Zürich: estudios teóricos.....	8	21	10	17	12	22	5
Idem íd.: laboratorio.....	24	16	20	16	32	48	48
Escuela de Mülhaussen: clases orales.....	17	14	16 1/2	12	13	13	—
Idem íd.: laboratorio.....	32	41	32	43	34	41	48
Escuela de Créfeld: clases orales.....	12	14	12	13	11	7	—
Idem íd.: laboratorio.....	32	30	32	31	33	37	—

La simple inspección de este cuadro permite ver la importancia excepcional que en dichas escuelas (y de un modo análogo en las demás) tienen los estudios prácticos, y así no es de extrañar que al salir de ellas un alumno con el título ó diploma, sea apto para entrar en cualquiera fábrica y esté en condiciones para dedicarse á toda clase de trabajos de investigación.

IV

Conclusiones.

1.ª En el estado actual de la Ciencia, la reproducción de las substancias naturales procedentes de los reinos vegetal, animal ó mineral, y la obtención de productos nuevos por vía sintética, ha alcanzado un grado de desarrollo extraordinario que permite

augurar conquistas de grande utilidad práctica en las diversas ramas de la Química, especialmente en el campo de la química biológica.

2.ª El manifiesto atraso de España en lo que á química y á industrias químicas se refiere, débese principalmente al descuido lamentable en que se tienen los estudios teórico-prácticos de síntesis química.

3.ª Para conseguir que nuestros químicos al salir de las Universidades y Escuelas especiales estén en condiciones de colocarse en las fábricas y laboratorios, para lograr el establecimiento en España de las numerosas industrias químicas que utilizan, como primera materia, productos de nuestro suelo y subsuelo, y para crear en nuestra Patria un numeroso grupo de investigadores en el campo de la Química, precisa:

a) Reorganizar los estudios de la Química, montando los laboratorios al estilo de los países germánicos (Alemania, Austria y Suiza).

b) Establecer en las Facultades de Ciencias la asignatura de *Síntesis química teórico-práctica*, con su anexa de *Química de las materias colorantes*, ya que la elaboración de estos productos constituye la industria química más importante del mundo, con una producción anual de más de 250 millones de pesetas oro, cuyos cuatro quintos corresponden á Alemania.

c) Restablecer la carrera de ingeniero químico, hacer más prácticos los estudios de doctor en Ciencias químicas y refundir los estudios comunes á los ingenieros químicos, licenciados en Ciencias y farmacéuticos, con las diferenciaciones pertinentes en las asignaturas especiales y características de cada facultad, con objeto de poder dotar mejor las enseñanzas que tengan el mismo fin.

Barcelona, 30 de Diciembre de 1909.