

Aplicaciones analíticas de la Fenilbiguanida y de la Fenilguanidilurea.-I. Aplicaciones cualitativas

por

F. Capitán y F. Salinas. (*)

Ars Pharm. VIII, 3-4 (1967)

Con el presente trabajo continuamos los iniciados en estos Laboratorios sobre aplicaciones analíticas de algunos derivados de la guanidina (1), (2), (3), e iniciamos la publicación de una serie de trabajos sobre las aplicaciones analíticas de la fenilbiguanida ($C_6H_5-NH-C(:NH)-C(:NH)NH_2$) y de la fenilguanidilurea ($C_6H_5-NH-CO-NH-C(:NH)NH_2$).

En la bibliografía consultada únicamente existen como datos relacionados con nuestro objetivo los que figuran en los trabajos de SMOLKA y FRIEDREICH (4), quienes determinaron la fórmula bruta de los complejos de Cu(II), Ni(II) y Co(II) con la fenilbiguanida y los de RAY y colaboradores (5 a 9) que establecen la fórmula estructural de tales complejos metálicos.

En el presente trabajo se estudia la reaccionabilidad de dichos compuestos orgánicos y la composición de los complejos que forman Cu(II), Ni(II) y Co(II) con la fenilguanidilurea.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Productos utilizados

1.—Disoluciones de reactivos:

Disolución de clorhidrato de fenilbiguanida al 1 %.

Disolución de nitrato de fenilguanidilurea al 1 %.

Tanto el clorhidrato de fenilbiguanida como el nitrato de fenilguanidilurea han sido obtenidos por nosotros. El primero según el procedimiento propuesto por LUMIERE-PERRIN (10) y según el método descrito por PELLIZARI (11) el segundo. Ambos fueron convenientemente purificados por sucesivas recristalizaciones de sus disoluciones acuosas.

2.—Disoluciones de cationes ensayados.

Se han ensayado los cationes que aparecen agrupados en la tabla n.º 1, en la que se hallan ordenados según la clasificación analítica clásica.

Todas las disoluciones se han preparado con una concentración de 1 g de catión por litro.

(*) Este trabajo se ha realizado con la ayuda de una Beca del P. I. O. y formó parte de la Tesis Doctoral de don Francisco Salinas.

TABLA N.º 1

Grupo	Cationes ensayados
1.º	Ag(I), Pb(II), Hg ₂ (II), Tl(I)
2.º A	Hg(II), Bi(III), Cu(II), Cd(II), Pd(II)
2.º B	As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV), Au(III), Pt(IV), Se(IV), Te(IV), Mo(VI), Rh(IV), W(VI), Ge(IV)
3.º A	Fe(II), Fe(III), Cr(III), Al(III), Be(II), Ge(IV), La(III), Th(IV), Ti(IV), UO ₂ (II), V(V), Zr(IV), Ga(III)
3.º B	Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(II)
4.º	Ca(II), Sr(II), Ba(II)
5.º	Li(I), Na(I), K(I), Mg(II)

1.—Reaccionabilidad y sensibilidad

Para ensayar la reaccionabilidad de los reactivos en estudio y determinar las sensibilidades de las correspondientes reacciones hemos seguido la siguiente

Técnica operatoria.—En tubo de ensayo Jena 16 × 1'5 colocamos dos cc. de la disolución que contenía 1 g/l del catión a ensayar en cada caso. A continuación agregamos 5 gotas de la disolución de reactivo y observamos los fenómenos que tienen lugar, primero en frío y luego en caliente. Hemos operado, además de en medio neutro, en medios de ácido acético, amoniacal y de hidróxido sódico, agregando para ello 3 gotas de ácido acético concentrado, de NH₄OH concentrado, o de disolución 0'5 N de NaOH, según los casos.

Las sensibilidades se han determinado siguiendo el mismo modo operatorio, pero tomando en vez de 2 cc. de la disolución original de 1 g de catión por litro, disoluciones cada vez más diluidas hasta alcanzar la máxima dilución a la que todavía se observa reacción. Se repitió el ensayo diez veces con la última concentración de catión para la que se observó reacción, y únicamente en el caso de que en los diez ensayos se observase en forma claramente perceptible dicha reacción, se dejó como límite de sensibilidad definitivo:

a) *Reaccionabilidad de la fenilbiguanida.*—Siguiendo la técnica operatoria antes descrita hemos ensayado una disolución de clorhidrato de fenilbiguanida al 1 %, frente a los 47 cationes de la tabla n.º 1. Las reacciones que observamos son:

En medio acético.—Se observa una ligera intensificación en los colores de las disoluciones que contienen los cationes Cu⁺⁺ y Co⁺⁺.

En medio neutro.—Se observan exactamente las mismas reacciones que se han indicado para el medio acético.

En medio amoniacal.—Con el Cu⁺⁺ se obtiene un precipitado rosa que se solubiliza al calentar. También se solubiliza en exceso de hidróxido amónico. En ambos casos la disolución resultante es de color violeta.

Con el Ni⁺⁺ se obtiene un precipitado inicialmente naranja que cambia un poco su aspecto quedando finalmente amarillo naranja.

Con el Co^{++} se origina una coloración roja.

En medio básico de NaOH.—Para los iones Cu^{++} y Ni^{++} observamos la misma reacción que en medio amoniacal, obteniéndose precipitados de idéntico aspecto y propiedades.

Con el ión Co^{++} se produce un precipitado rosa que se solubiliza al calentar. Este precipitado es, asimismo, soluble en hidróxido amónico. En ambos casos la disolución resultante es de color rojo.

Todos los precipitados obtenidos son solubles en ácidos minerales y en acético.

En la siguiente tabla n.º 2 se resumen los resultados obtenidos al ensayar la reaccionabilidad en los medios amoniacal y de hidróxido sódico, indicando además las sensibilidades de las correspondientes reacciones.

TABLA N.º 2

Catión	medio amonia.	sensib.	medio de NaOH	sensib.
Cu^{++}	pp. rosa	1: 50.000	pp. rosa	1: 50.000
Ni^{++}	pp. amarillo naranja	1:200.000	pp. amarillo naranja	1:200.000
Co^{++}	Coloración roja	1:200.000	pp. rosa	1:200.000

Las reacciones indicadas en la tabla anterior presentan las mismas sensibilidades operando en frío que en caliente.

b) *Reaccionabilidad de la fenilguanidilurea.*—Hemos ensayado una disolución de nitrato de fenilguanidilurea al 1 % frente a los 47 cationes de la tabla n.º 1 siguiendo la técnica operatoria anteriormente descrita, observando las siguientes reacciones:

En medio acético.—Tiene lugar, en forma similar a lo observado en el caso de la fenilbiguanida, una ligera intensificación en los colores de las disoluciones de los iones $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{II})$. Los demás cationes ensayados no dan reacción visible alguna.

En medio neutro.—El reactivo se comporta en forma idéntica a la señalada en "medio acético".

En medio amoniacal.—Con el ión $\text{Cu}(\text{II})$ se obtiene un precipitado rosa o violeta que se solubiliza al calentar. También se solubiliza en exceso de hidróxido amónico. En ambos casos la disolución resultante presenta color violeta.

Con el ión $\text{Ni}(\text{II})$ se obtiene un precipitado amarillo anaranjado.

Con el ión $\text{Co}(\text{II})$ aparece una coloración roja.

En medio de NaOH.—En el caso de los iones $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Ni}(\text{II})$ se obtienen precipitados similares a los anteriores en aspecto y propiedades.

RESUMEN

Se estudia la reaccionabilidad de la fenilbiguanida y de la fenilguanidilurea frente a 47 cationes metálicos. Ambos reactivos, que se comportan de forma similar, como cabía esperar de su semejanza estructural, tienen un carácter altamente selectivo, ya que únicamente reaccionan con los cationes Cu(II), Ni(II) y Co(II). Las sensibilidades de estas reacciones no son, en cambio, muy elevadas, pues las máximas observadas —la de la reacción de la fenilbiguanida frente al Ni(II) y frente al Co(II)— son de 1:200.000.

Se estudia además la composición estequiométrica de los productos de la reacción de la fenilguanidilurea con los cationes Cu(II), Ni(II) y Co(II).

SUMMARY

The reactivity of phenyl-biguanide and phenyl-guanidil-urea against 47 cations is being studied. Both substances, which have shown a similar behavior, as could be expected from their similar structure, have a highly selective character because they only react with the cations Cu(II), Ni(II) and Co(II). The sensitivity of these reactions is not, in the other hand, very high, as the maximum sensitivities observed —the reactions of phenyl-guanidil-urea against Ni(II) and Co(II)— are in a ratio of 1:200.000.

Furthermore we have studied the stoichiometry of the resulting products of the reactions between phenyl-biguanide with the cations Cu(II), Ni(II) and Co(II).

BIBLIOGRAFIA

- (1). F. CAPITÁN - S. CANALES.—An. Fís. y Quím. XXI-B, 875 (1964).
- (2). F. CAPITÁN - S. CANALES.—Rev. de la U. I. S., Vol. 6, No. 3/4, 165, (1964).
- (3). F. CAPITÁN - S. CANALES.—Ars Pharm. IV, 1 (1963).
- (4). A. SMOLKA - A. FRIEDREICH.—Mon. fur Chem. 1, 9, 236.
- (5). P. RÂY - S.K. SIDDHANTA.—J. Ind. Chem. Soc. 20, 250 (1943).
- (6). P. RÂY - K. CHAKRABARTY.—J. Ind. Chem. Soc. 18, 609 (1941).
- (7). P. RÂY - N. N. GHOSH.—J. Ind. Chem. Soc. 15, 350 (1938).
- (8). P. RÂY - H. P. BHATTACHANJA.—J. Ind. Chem. Soc. 16, 629 (1939).
- (9). D. BANYAPADHAYA - N. N. GHOSH - P. RÂY.—J. Ind. Chem. Soc. 29, 157 (1952).
- (10). A. L. LUMIERE - F. PERRÍN.—Bull. Soc. Ch. 3, 33, 205.
- (11). G. PELLIZARI.—Gaz. Chim. It. 53, 391.

Granada, Marzo 1967.