Tesis Doctoral

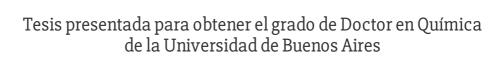


Hidrogenación a alta presión y con niquel de Raney de bases de Schiff



Adorni, María Juana

1944





Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.



Cita tipo APA:

Adorni, María Juana. (1944). Hidrogenación a alta presión y con niquel de Raney de bases de Schiff. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n0382_Adorni

Cita tipo Chicago:

Adorni, María Juana. "Hidrogenación a alta presión y con niquel de Raney de bases de Schiff". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944. http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n0382_Adorni



Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

FORFILLA

-HIDROGENACION A ALTA PRUSION Y CON

HIQUEL DE RANEY

DE PASES DE SCHIFF-

Tesis presentada por Taria Juana Adorni -

Elsis: 382

CATEDRA DE QUINICA ORGANICA

LEGERISRIA INDUSTRIAL Y CIENCIAS NATURALES

-1944-

FCEFN-BA.

Tadrino de Tesis

Profesor Doctor Venancio Deulofeu

FCEFA-BA.

someto respetuosamente a la consideración de mis profesores, este trabajo de tésis, pera optar al titulo de Doctora en Quimica: "Hidrogenación a alta presión yecon Niquel de Raney, de bases de Schiff".-

Terminada ya, la larga jornada estudiantil y llega de el momento de mi incorporación al sector profesional, deseo, como un inconmovible imperativo de conciencia, nacer un alto en la trayectoria para expresar mi reconocimiento hacia todos los que rueron mis maestros, de suienes me siento deudora de randes en edanzas y subios consejos, que serán normativos en mi vida.

En especial modo mi grat.tud va dirigida al Sedor crof. Dr. Venancio Deulofeu, bajo cuya autorizada dirección he realizado el presente trabajo y que al apadrinarmo en el mismo, compremete aún más mi reconocimiento.

al Sr. Frof. Dr. Bafsel le briola, que me ha guiado y aconsejado en el cuotidiano trabajo del laboratorio, la expresión de mi minoera gratitud.

A las Doctores Stas. Blanca Beringaghi y Angela Murugabal, por su cooperación, mi sincera simpatia y agradecimien to.-

FCEF N-BA

-HIDROGERACION A ALTA PRESION Y CON

NIQUEL DE BANKY

DE BASES DE SCHIFF-

ara la preparación de aminas terciarias del tipo:

cubatituídas en uno o en ambos núcleos bencénicos, es conveniente disponer de las bases secundarias de tipo:

nica, de disponer de una cierta cantidad de bases de la clase anterior, destinadas a la preparación de las bases terciarias del tipo ya mencionado, para el estudio de sus propiedades fisiólógicas o de su comportamiento en la oxidación, cosas ambas que han comenzado a ser estudiadas (Ishii.Tecis.Facultad de Giencias Exactas.Buenos Aires.1943.), se decidió realizar algunas preparaciones de ellas por reducción de bases de Schiff, aprovechando la posibilidad de disponer de un aparato de reducción con hídrogeno, a alta presión.

como catalizador se consideró oportuno emplear Míquel de Raney, por lo económico del mismo y por su comportamiento activo en las condiciones en que se iba a trabajar.

La reducción de bases de Schiff, para la preparación de aminas secundarias, ha sido empleada desde hace tiempo, usando procedimientos muy diversos. En general, estas reacciones pueden clasificarse en dos grupos:

A)Reacciones en las que se ha utilizado hidrógeno naciente.

B)Reacciones en las que se ha empleado hidrógeno con catalizadores.

A continuación se especifican brevemente, los trabajos efectuados sobre reducción de bases de Schiff.

Reacciones utilizando hidrógeno naciente

1) Sodio con alcohol: Andree (1902), ha reducido una serie de bases de Schiff formadas por condensación de aldehidos arómaticos con metil y etil aminas, disolviéndolas en alcohol y tratándolas con sodio. Shepard y Ticknor (1916) emplean la mismatécnica para la reducción de bases de Schiff obtenidas de fenil-

etil-amina y aldehidos aromáticos.

- 2) Zinc en medio alcohólico: Forster y Thornley(1909), redujeron bases de Schiff obtenidas por condensación de la canfoquinona y aminas aromáticas con zinc y solución de hidróxido de potasio al 10.
- 3) Amalgama de aluminio: ha sido empleada por Kaufmann (1917), en solución alcohólica, para la reducción de la piperoniliden-metil-amina, manifestando obtener rendimientos un poco superiores a los obtenidos por reducción directa con sodio.
- 4) Magnesio mas alcohol: Sechmeister y Truka(1930), disolvieron las bases de Schiff en alcohol metilico y redujeron
 por adición de un exceso de magnesio, obteniendo rendimientos de
 70 y de 90%.
- ron reducir electrolítica: Young y Robinson(1933)lograron reducir electrolíticamente una serie de bases de Schiff, obtenidas condensando metil y etil aminas con aldehidos benzoicos
 substituídos. Obtienen rendimientos del orden 70% del teórico.

Reacciones utilizando hidrógeno con catalizadores

- 1) Paladio: Kaufmann y Müller (1918) redujeron una base de Schiff empleando como catalizador paladio para la reducción con hidrógeno.
- 2) Riquel: Mailhe (1919) redujo las bases de Schiff en fase vapor, haciéndolas pasar, con hidrógeno, sobre niquel finamen-

te dividido y calentado a 220%-230%, y obtavo rinal pelmente, ami nas secundarias, y como subproductos, los resultantes de la hidro genación de los restos originados por la ruptura de la doble liga dura.

- 3) Platino coloidal: Skita y Keil, trabajando en presen cia de este catalizador y con hidrógeno a una presión de 2-3 atmósferas, redujeron bases de Schiff, cuyo aldehido era de alto pe so molecular, y obtuvieron aminas secundarias.
- 4) Oxido de platino: Los trabajos empleando como catali sador óxido de platino son más recientes. Buck (1931) describió la reducción de una larga serie de bases de Schiff, en medio acético y usando como catalizador óxido de platino, preparado según Adams. Fosteriormente, en 1941, el mismo autor en colaboración con Baltzly, presenta otro trabajo en el que usa el mismo método. para la obtención de aminas secundarias.
- 5) Diquel de Raney: El niquel de Raney, el mismo catalizador que hemos usado nosotros, ha sido utilizado por diversos autores para realizar la reducción de las bases de Schiff. Rupe y Hodel (1925) reduce la base de Schiff obtenida por condensación del aldehido fenil-etilico con la fenil-etil-amina, obteniendo un 58 % de aminas secundarias. Emerson y Walters (1938) encontraron que no era necesario siquiera preparar la base de Schiff, sino que empleando níquel de Raney e hidrógeno a una presión de 2-3 atmósferas, se podía trabajar sobre mezclas de aldehídos y anili-

na, en medio etanólico, aunque es verdad que si esas condiciones no sólo se obtuvo amina secundaria sino también terciaria. Magge y Henze (1940) condensan los aldehídos con las aminas alifáticas, y sin purificar el producto obtenido, lo reducen en presencia de níquel de Raney, con hidrógeno, a 3 atmósferas y 752, obteniendo a los treinta minutos aminas secundarias.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipo empleado

Como aparato para reducir las bases de Schiff, se usó un agitador de la Américan Instrument Cómpany, provisto de una bomba de reducción de un litro. En la figura (1)

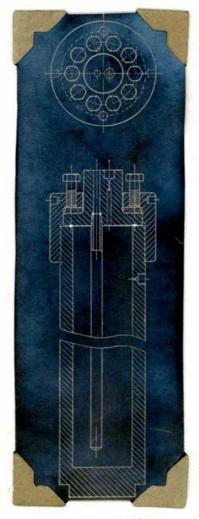


Figura (1)

se puede ver el detalle de la construcción de la bomba de reducción cuyas piezas constitutivas se pueden ver en la figura (2).

La bomba está constituída, esencialmente, por un cilindro de acero hueco (a), en el cual se coloca la solución de la substancia a reducir, junto con el catalizador, y se cierra por medio de un cabezal (b) que contiene un tubo que penetra dentro del cilindro sirviendo de camisa protectora al termómetro usado para registrar la temperatura, y cuyo cierre hermético está ase-gurado por otro cabezal (c), atornillado al cilindro. Dos orificios en el cabezal (b), permiten la llegada y calida del hidrógeno.

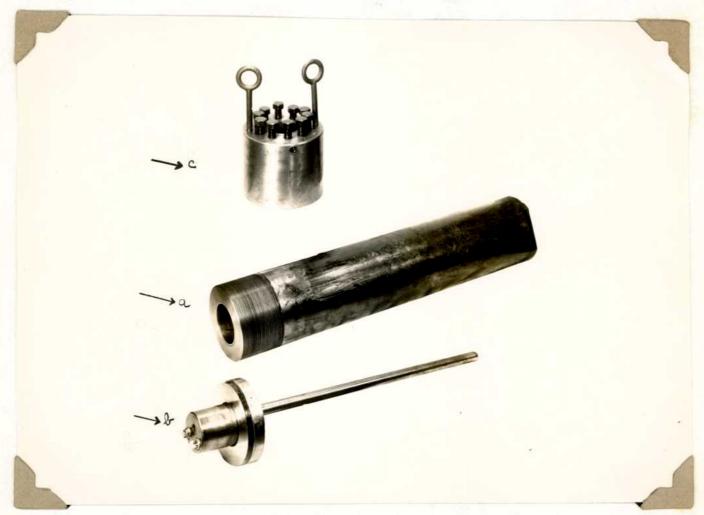


Figura (2)

La bomba se coloca dentro del agitador, y se lo conecta por medio de los dispositivos del mismo, a un cilindro de hidrógeno. El dispositivo completo puede observarse en la figura (3).

Procedemiento: La substancia a reducir, disuelta en al-

cohol etílico, se coloca en la bomba de reducción, se anade el catalizador, se cierra bien la bomba, se la coloca en el agitador y se hace llegar hidrógeno del tubo a presión. Las presiones máximas obtenidas por nosotros en la práctica, han sido de 121 atmósferas. Se comienza la agitación y simultáneamente el calentamiento, controlando periódicamente la temperatura para que se mantenga dentro de los límites de la zona en que se desea trabajar. Las cantidades de aminas empleadas en nuestro caso, no eran lo suficientemente grande como para dar una variación de la presión de hidrógeno acusable en nuestro manómetro. Terminado el tiempo de reducción y descargada la bomba, se sigue trabajando con la solución reaccionante, en la forma indicada en cada caso.

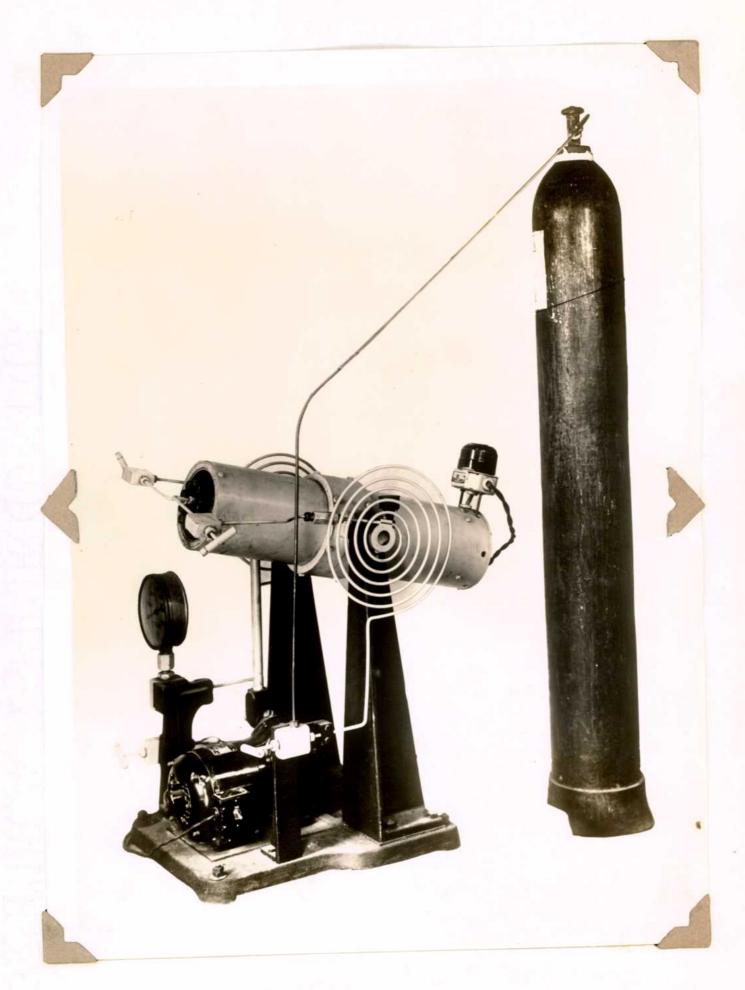


Figure (3)

Preparación del Catalizador

El cataligador fué preparado siguiendo las indicaciones de Mozingo (1941). Se prepara, en un vaso de precipitados, una solución de tres gramos de hidróxido de sodio en 150 co de agua destileda, y se lo sumerge en un ballo de hielo, hasta que la temperutura de la solución sea de 10%. Se le empieza a apregar entonces en pequeñas porciones, treinta gramos de aleación níquel-aluminio; pasadas aproximadamente dos horas, tiempo requerido para agregar toda la alcación, se saca el vaso del bado y se lo deja hasta notar que el desprendimiento de hidrógeno disminuye. Se lo cone entonces sobre un baño de vapor. lo que acelera la producción de hidrógeno y se lo deja allí hasta que, nuévamente, cese el desprendimiento de gos. Durante el transcurso de la operación. el volumen de la xxxxxxxx se mantiene constante por el agregado de agua destilada. Despues del calentariento, se deja sedimentar el níquel y se decanta el líquido; se lava el precipitado con a us destilada y luego con solución al 10 % de hidróxido de sodio en agua destilada. Depantado el álcali, se lava el níquel con a ua destilada las veces que sean necesarias, hasta que las aguas de lavado sean neutras al tornasol. El proceso de lavado es repetido otras tres veces con 20 cc de alcohol de 95 %, y luego tres veces was con alcohol absoluto. Considerando así al catalizador suficientemente puro como para poder ser usado, se lo guarda bajo alcohol absoluto, en botellas completamente llenas de alcohol

y cuidadosamente tapadas para evitar todo contacto con el aire.

Ensayo del Catalizador: Para ensayar el catalizador

preparado según el método ya descripto, se redujo benciliden-bencil

-amina y benzaldoxima.

Reducción de la benciliden-bencil-amina

11,04 gramos de benciliden-tencil-amina disveltos en 80 co de alcohol etílico, y con 3,88 gramos de níquel de Raney, fueron reducicos a 100% y 118 atmósferas, durante dos noras. Terminada la operación, se extrajo la solución, y luego de separar el Míquel por centrifugación, se evaporó el alcohol. El resíduo se humedeció con dos o tres co de acetona y acidificó con ácido cloradorico, precipitando el cloradorato de la amina recundaria, que lueco fue recristalizado de alcohol, ottenaéndose 10,58 gramos de cristales, de forma prismática, de punto de fusión 256%, coincidente con el punto de fusión que dá la literatura para el cloraidente con el punto de fusión que dá la literatura para el cloraidrato de dibencilamina. El rendimiento de esta reacción fué de

Reducción de la benzaldoxima:

Una solución de 10 gramos de belgaldoxima en 100 ce de alcohol, se redujo con hidrógeno a 69 atmós eras y 1202, usando 1,8 gramos

de Níquel de Raney. Luego de dos horas, se descargó el hidrogenador, se filtró el catalizador y se evaporó el alcohol. Acidificando el residuo con ácido clorhídrico, se obtuvo un precipitado
cristalino de punto de fusión 215%. Evidentemente se trata de una
mezcla de clorhidratos de bencilamina y dibencilamina, productos
obtenidos ya, en 1937, por Paul, al reducir benzaldoxima en las
mismas condiciones en que hemos trabajado nosotros.

Obtención de o-metoxi-benciliden-metil-amina

Se preparó calentando sobre baño maría, a reflujo y durante dos horas, 25 cc de o-metoxi-benzaldenido y 50 cc de solución de metil-amina al 33%. Se observó la formación de una capa aceitosa, que luego de separada del resto del líquido, fué destilada al vacción. Se obtuvieron 31 gramos de base de Schiff, de punto de ebullición 91%/2mm. (Ishii. Tesis, 1943)

Anélisis:

Calculado para: Colinon. N %: 9,39

Incontrado. N %: 9,17

Obtención de o-metoxi-bencil-metil-amina

Se redujeron 27,6 gramos de base de Schiff disueltos en 100 co de alcohol, bajo una presión de hidrógeno de 72 atmósferas, a 120 y durante dos horas en presencia de 8,1 gramos de híquel de Runey. Luego de separar el catalizador se evaporó el disolvente, dejando un residuo que fue acidificado con ácido clornídrico y disuelto en agua. Se lavó tres veces con éter y luego se alcalinizó la solución acuosa con nidróxido de potasio, para liberar

la base secundaria, que extrajo con éter y se secó con hidróxido de potssio. Evaporado el éter quedó un residuo de 17,5 gramos que fue destilado a 81,5%-84% a una presión de 3 mm. Se intentó preparar el clorhidrato de esta base, pero no se consiguió, A una parte de ese destilado se le añadió igual volumen de solución alcohólica concentrada de ácido píctico, precipitando, al cabo de unas horas, el picrato de la amina, que fue recristalizado de alcohol. Los cristales aparecen como prismas deformados, y funden a 131%.

Análisis:

Calculado para: C6H3O7N3.C9H13ON. . . N %: 14,73

Encontrado N %: 14,72

Ishii trató de reducir esta misma base de Schiff, pero usando bióxido de platino, como catalizador, no logrando obtener la amina secundaria correspondiente.

Nojaham y Erdelmeier obtuvieron esta amina secundaria, para la que dan un punto de ebullición de 2262, por hidrolisis de su derivado formico, que prepararon por condensación de metil-amina con o-metoxi-benzaldehido en presencia de formiato de sodio y acido formico anhidro.

Obtención de p-metoxi-benciliden-metil-amina

30 cc de p-metoxi-benzaldehido (aldehido anísico) y 60 cc de solución de metil-amina al 33 %, se calentaren a feflujo sobre bano maría a ebullición. Despues de dos horas se extrajo con éter
la base de Schiff obtenida y se secó la solución etérea con hidróxido de potasio. Evaporado el éter el residuo fue destilado
a presión reducida, obteniendo 31,4 gramos de p-metoxi-benzal-metil-amina, de punto de ebullición: 95%/4mm.

Obtención de p-metoxi-tencil-metil-amina

una solectión de 16,5 gramos de la base anteriormente preparada, en 80 cc de alcohol, fue introducida en el tubo del hidrogenador, y reducida curante dos horas con hidrógeno, a 100% y 118 atmósferas de presión, usando 1,8 gramos de Níquel Raney. Terminada la operación, se filtró el níquel y se evaporó el disolvente; el residuo fue tratado con acetona y acidificado con ácido clornídico. El cloratorato precipitado, fue luego recristalizado de alcohol y se obtuvieron cristales en forma de prismas grandes, de punto de fusión 172%. El rendimiento es 70,96 % del teórico, pues se obtuvieron 15,01 gramos.

Análisis:

Calculado para: ClH.C₉H₁₃ON... N%: 7,48

Encontrado...... N%: 7,26

En 1933, Young y Robinson redujeron electrólíticamente esta misma base de Schiff, obteniendo la amina secundaria de punto de ebullición 2282/755mm, y el clorhidrato, para el que dan un punto de fusión de 1682. Ishii redujo la misma base, en medio alcohólico y con bióxido de platino, obteniendo la amina secundaria correspondiente.

Obtención de piperoniliden-metil-amina

En una ampolla se introdujeron 3 cc de solución de metil-amina al 50 % y 6 gramos de piperonal disueltos en 10 cc de benceno. Se cerró la ampolla y se mantuvo durante dos horas sobre baño maría a ebullición. Transcurrido este tiempo se abrió la ampolla, se evaporó el disolvente y el residuo se destiló, hirviendo a 115%-120%/9mm. Por enfriamiento, este líquido cristalizó, obteniéndose 3,5 gramos de base (46 del rendimiento teório), de punto de fusióm 45%. Esta base fue preparada por Andree (1902), para la que él dá un punto de fusión de 46%.

Obtención de piperonil-metil-amina

oramos de la base anterior, disueltos en 15 cc de alcohol fueron reducidos con hidrógeno a 100 y 111 atmósferas, con 1,5 gms
de Ríquel de Raney. Pasadas dos horas, la solución alcohólica fue
extraída del hidrogenador y luego de filtrar el catalizador se
acidificó el residuo con ácido clorhídrico y se destiló el disolvente. Se obtuvieron cristales en forma de placas de punto de
fusión 1912. Peso de los cristales: 3,45 gramos (rendimiento 93,499)

Andree (1902) obtuvo esta amina por reducción de la base de Schiff correspondiente, pero usando sodio y alcohol para reducir. Para la amina secundaria dá un punto de ebullición de 1469/12mm, y para su cloraidrate un punto de fusión de 191 . Esta misma base de Schiff fue reducida por Kaufmann (1917) con hidrógeno naciente obtenido con amalgama de aluminio y alcohol, y posteriormente, em 1933, Young y Robinson la redujeron electrolíticamente, obteniéndose en ambos casos la correspondiente amina secundaria.

Obtención de m-metoxi-benciliden-bencil-amina

Una colución de 3,5 gramos de m-metoxi-benzaldenido en 10 cc de benceno y 10,8 gramos de becilamina, fueron calentados a reflujo sobre baño maría, durante dos horas. Separada por decantación el agua formada en la rescción, la solución bencénica se secó con carbonato de potasio anhidro y luego se evaporó el disolvente. El residuo fue destilado, obteniéndose 11,53 gramos de base de Schiff de nunto de ebullición 1158/20mm. El rendimiento fue de 64,7 %.

Andlisis:

Calculado para: C₁₅H₁₅ON. . . N#: 6,22

Obtención de m-metoxi-bencil-bencil-amina

ll,5 gramos de la base anteriormente obtenida, disuelta en 50 cc de alcohol, se redujeron con hidrógeno a 1002 y 105 atmósferas.

Se usó 1,95 gramos de Máquel Raney, como catalizador. Transcurridas dos horas, se dió por terminada la operación, se separó el calalizador por filtración y la solución, acidificada con ácido

clorhidrico y destilado su disolvente. Este clorhidrato funde mal a 95 %, punto de fusión que no pudo ser mejorado por cristalización de alconol o alcohol éter. Los análisis corresponden a la substancia esperada. Se obtiene 12,41 gramos de clorhidrato (rendimiento 92,9 %)

Análisis:

Shopee (1932) preparo la m-metoxi-benciliden-bencil-a_mina, que describe como un accite de punto de ebullizión 2069/15mm.

Obtención de piperoniliden-bencil-amina

7,43 gramos de piperonal disueltos en 15 co de benceno que contenían 5 gramos de bencilamina, se calentaron a ebullición sobre
baño maría, durante dos horas. Lentamente el líquido se va poniendo turbio debido a la separación del agua formada. Terminado el
calentamiento el agua fue separada por decantación y la capa bencénica se secó con carbonato de gotasio anhidro. Una vez seca,
el benceno fue evaporado, dejando un residuo cristalino de 10,12
gramos (rendimiento 88 %). El sólido, recristalizado de alcohol,
dió un producto cristalino, blanco, que fundía a 72%. Esta base
de Schiff fue preparada por Angeli, Rimini, que dan un punto de
fusión de 76%.

Andlisis:

Obtención de piperonil-bencil-amina

8,5 gramos de la base anterior se disolvieron en 100 co de alconol, se colocaron en el cilindro del aparato de reducción junto con 2,6 gramos de Níquel Raney y se redujeron a 75 atmósferas y 100%, durante dos horas. Terminada la operación y filtrado el níquel, el disolvente fue evaporado, dando 8,6 gramos de un jarabe que fue tratado con ácido clorhídrico concentrado, cristalizando inmediatamente el clorhidrato, que recristalizado de alcohol dió una substancia cristalina en forma de prismas largos, que fundían a 230%, y que pesaban 7,2 gramos. Rendimiento: 90,96 %.

Análisis:

Obtención de 3-4-dimetoxi-benciliden-bencil-amina

A una solución de 7,75 gramos de 3-4-dimetoxibenzaldehido (veratral) en 15 cc de benceno, se le agregaron 5 gramos de pencilamina y se calentó a reflujo, sobre bado maría etullición. Luego
de dos noras se interrumpió el calentamiento, y se separó, por
medio de una ampolla de decantación el agua formada en la reacción. La solución bencénica se secó con carbonato de potacio anmidro y evaporado el disolvente, se obtavieron 10 gramos de un
residuo cristalino (Sendialento de la reacción: 83,5 %). La substancia fue recristalizada de alcohol, dando cristales blancos de
punto de fusión: 55%.

Análisis:

Calculado para: CleH1702N. . . . No: 5.49

Obtención de 3-4-dimetoxi-bencil-benci-amina

de 9,5 gramos de la base anteriormente obtenida en 100 cc de al-

cohol y se adadieron 1,1 granos de Miquel Raney. Se redujo a 100% durante dos noras con una presión de hidrógeno de 118 atmósferas. Terminada la reducción, se separó el catalizador por centrifugación y el disolvente fue evaporado sobre baño maría, al residuo se le agregaron 3-4 cc de acetona y ácido clornídrico concentrado, hesta reacción ácida al tornasol, precipitando el ciorhidrato que luego se recristalizó de alcohol, obteniéndose 9,4 granos de cristales, en forma de piacas rómbicas, de punto de fusión 186°. El rendimiento fue de 97,3 %.

Análisie:

Calculado para: Cifi. C16H19O2N...N%: 4,77

Obtención de 3-4-5-trimetoxi-benciliden-bencil-amina

9.1 granos de 3-4-5-trimetoxi-benzaldenido, disueltos en 10 cc de benceno y 5 gramos de bencilamina, se calentaron a reflujo sobre baño maría durante dos horas. Separada el agua que se formó en la reacción, se secó la solución bencénica con carbonato de potasio y luego se evaporó el disolvente. El residuo se recristalizó de alcohol, obteniéndose cristales en forma de prismas grandes, que fundian a 87 -380. Se obtuvieron 11.90 gramos de page, es decir que el rendimiento de la reacción es de 90.2 %.

Andlisis:

Obtención de 3-4-5-trimetoxi-bencil-bencil-amina

$$H_3$$
CO CH_3
 CH_2
 CH_2
 H_3 CO

 CH_3
 CH_2
 CH_2
 H_3 CO

 CH_3

Se discivieron 11,5 gramos de la base anterior en 50 cc de alcohol y se introdujeron en la bomba de hidrogenación; con 1,57
gramos de cutalizador (líquel de Haney). Se redujo a 100% y 105
atmósferes durante dos horas. La solución alcohólica que contenía

el producto de la rescoión se acidificó con ácido cloraídrico y se destitó el disolvente. El residuo se trató con agua y se lavó con éter; se alcalinizó la solución acuosa con aidróxido de potasio y la amina que quedó libre se extrajo con éter y se secó con aidróxido de octasio. Se evaporó el éter y el residuo se acidificó con ácido cloraídrico, precipitando el cloraídrate de la base secundaria. Se recristalizó de acetona, outenléndose 8,72 gramos de cristales en forma de prisma. El punto de fusión es de 107 -1088. El rendiciento de la rescoión es de 77,1 #.

Análisis:

Calculado para: Cli.C16H19C3N....N%: 4,32

Obtención de m-metoxi-benciliden-3-4-5-trimetoxi-bencil-amina

$$CHO + H_2NH_2C \longrightarrow OCH_3 \longrightarrow CH=NH_2C \longrightarrow OCH_3 + H_2O$$

$$OCH_3 \longrightarrow OCH_3 \longrightarrow OCH_3$$

Una mercla de 5,2 gramos de clornidrato de 3-4-5-trimetoxibencilamina y 3 gramos de m-metoxibencaldenido, se calentó a 100 haciendo un ligero vacío (presión interna: 20mm), hasta eliminar
toda el agua producida en la reacción, lo que se consigue al caco de 30 minutos, aproximadamente. Quedó como residuo un aceite
que no pudo ser destilado.

Addlisis:

Obtención delm-metoxi-bencil-3-4-5-trimetoxi-bencil-amina

$$CH = NH_2C - OCH_3 + H_2 \rightarrow OCH_3 + H_2 \rightarrow OCH_3$$

$$OCH_3 \rightarrow OCH_3 \rightarrow OCH_3 \rightarrow OCH_3$$

$$OCH_3 \rightarrow OCH_3 \rightarrow OCH_3 \rightarrow OCH_3$$

3 gramos de la base anterior, disueltos en 20 cc de alcohol, se redujeron a 100% y 55 atmósferas con hidrógeno y en presencia de 0,26 gramos de Ríquel de Raney. Luego de dos horas se interrumpió la reducción y se extrajo la solución reaccionante, se le separó el catalizador por centrifugación y se evaporó el alcohol. El residuo se trató con 10 cc de agua acidificada con

ácido clorafárico y se lavó tres veces con éter; luego se alcalinizó la solución con aidróxido de potasio y se extrajo la amina
con éter. Se secó con aidróxido de potasio y luego de evaporado
el disolvente, se acidificó el residuo con ácido clorafárico precipitando 0,56 gramos de cloradorato. Recristalizado de alcohol,
se obtavieron cristales en forma de agujas de punto de fusión:
1879. El rendimiento fue de 33,5 %.

Analisis:

Calculado para: ClH.C18H23O4N. . :N%: 3,93

Encontrado. N%: 4,10

CONCLUSIONES

- 1). Se ha ensayado la reducción de bases de Schiff por medio del Niquel de Haney como catalizador, empleando alta presiones de hidrogeno, habiendose confirmado que son facilmente transformables en aminas secundarias, en esas condiciones.
- 2). Para realizar la experiencia anterior se han preparado las siguientes substancias no descriptas en la literatura:

m-metoxi-bencil-bencil-amina

piperonil-bencil-amina

3-4-dimetoxi-benciliden-bencil-amina

3-4-dimetoxi-bencil-bencil-amina

3-4-5-trimetoxi-benciliden-bencil-amina

3-4-5-trimetox1-benc11-bencil-amina

m-metoxi-benciliden-3-4-5-trimetoxi-bencil-amina

m-metoxi-bencil-3-4-5-trimetoxi-bencil-amina

BIBLIOGRAFIA

Andree. Ber. 35 , 424, (1912)

Angeli, Rimini. (G.26 I, 10).

Buck. J. A. Ch. S. 53, 2192 (1931)

Buck y Baltzly. J.A.Ch.S. 63, 1964 (1941)

Emerson y Walters. J.A.Ch.S. 60,2023, (1938)

Forster y Thornley. J.Ch.S. 95, 942 (1909)

Gilman. Organic Synthesis. Tomo 21. Ano 1941

Ishii. Tésis. Facultad de Ciencias Exactas. Euchos Aires. 1943.

Kaufmenn, Dürst. B. 50, 1634 (1917)

Raufmann y Müller. B. 51, 123 (1918)

Magee y Henze. J.A.Ch.S. 62,910 (1940)

Mailke. Bull. Soc. Chim. 25, 321 (1919)

Nojahm y Erdelmeter. Arch. Pharm. 280, 215 (1942)

Paul. Bull. Soc. Chim. 4, 1121 (1937)

Rupe y Hodel. Helv. Chem. Act. 6, 878 (1923)

Shopee. J. Ch. S. 696 (1932)

Skita y Keil. B. 61, 1452 (1928)

Young y Robinson. J.Ch. S. 277 (1933)

Zechmeister y Truka. B. 63, 2883 (1930)