

Tesis de Posgrado

Degradación de aminas terciarias por acción del tetranitrometano

Verruno, Osvaldo P.

1948

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

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 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:

Verruno, Osvaldo P.. (1948). Degradación de aminas terciarias por acción del tetranitrometano. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0537_Verruno.pdf

Cita tipo Chicago:

Verruno, Osvaldo P.. "Degradación de aminas terciarias por acción del tetranitrometano". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0537_Verruno.pdf

FOFNA

Rs. Aires, 18 junio 1948. -

Verentada en la fecha. Cuento.


J. M. Parra
JUAN M. PARRA
PROSOCIETARIO

Rs. Aires, 18 junio 1948.

Para a la Comisión exami-
nadora del Grupo III, para que
se sirva verificar la presente tesis
del ex-alumno del Doctorado en
Química, señor Ernesto P. Navarro.

Ermete E. F. de Lorenzi

Er. ERMETE E. F. DE LORENZI
DELEGADO INTERVENTOR

Fesis 537



J. M. Parra
JUAN M. PARRA
PROSOCIETARIO

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

DEGRADACION DE AMINAS TERCIARIAS POR ACCION

DEL TETRANITROMETANO

por Osvaldo P. Verruno

para optar al título de Doctor en Química

CATEDRA DE QUIMICA ORGANICA

(INGENIERIA INDUSTRIAL Y CIENCIAS NATURALES)

- 1948 -

FCFBA

Dedico esta tesis a mis padres,
quienes con su esfuerzo y su oportuna
palabra de aliento, me permitieron
llevar a feliz término la
carrera.

FCFBA

Padrino de Tesis:

Profesor Doctor Rafael A. Labriola

Antes de comenzar, quiero recordar a todas aquellas personas que en una u otra forma han colaborado en la realización del presente trabajo.

Mis expresiones de agradecimiento al Dr. Venancio Deulofeu por haber puesto a mi disposición todo lo necesario para la ejecución de esta tesis.

Debo al Dr. Rafael A. Labriola la dirección de este trabajo, como así también la amplia colaboración prestada en la resolución de los múltiples problemas que se presentaron en el transcurso del mismo. Por esto, mi sincero y profundo agradecimiento para el profesor que es a la vez maestro y amigo.

Mi reconocimiento al Dr. Pedro Cattaneo por la ayuda facilitada para efectuar las rectificaciones a alto vacío y a la Dra. Sta. Blanca Berinzaghi por los microanálisis realizados.

DEGRADACION DE AMINAS TERCIARIAS POR ACCION

DEL TETRANITROMETANO

Se debe a Schmidt (1) el haber reconocido el valor importante que tiene el tetranitrometano como agente degradativo de aminas terciarias.

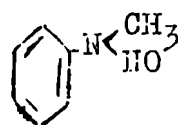
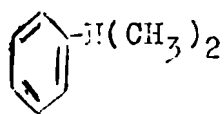
Dorronsoro (2) ha estudiado con mayor extensión el valor de ese reactivo y ha hecho resaltar las ventajas que el mismo ofrece.

Schmidt estudió la acción del tetranitrometano sobre las bases que se indican en el cuadro siguiente, con los resultados que pueden apreciarse:

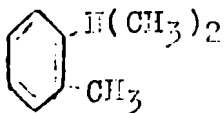
CUADRO I

BASE

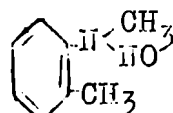
RENDIMIENTO EN NITROSO CUERPO



64 %



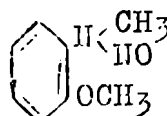
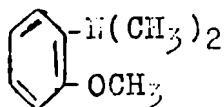
o, m, p.



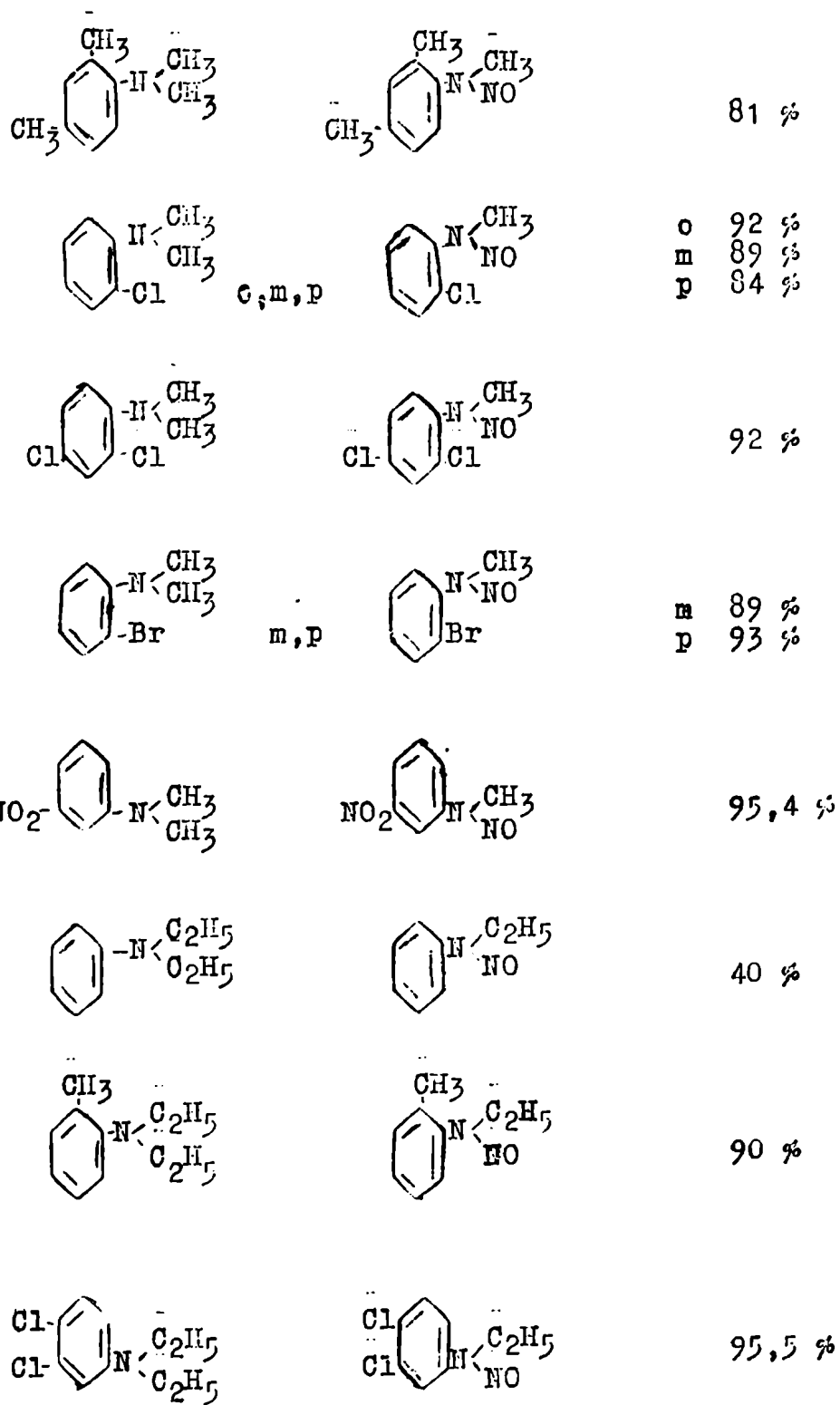
o 90 %

m 44 %

p 45 %



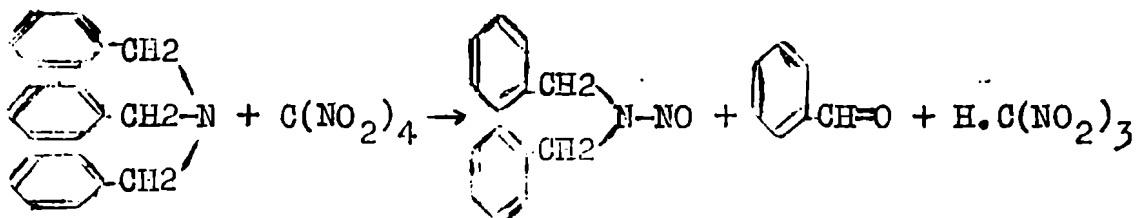
44 %



Además estudió Schmidt un grupo de cuatro aminas alifáticas, obteniendo resultados concordantes con los obtenidos con aminas aromáticas:

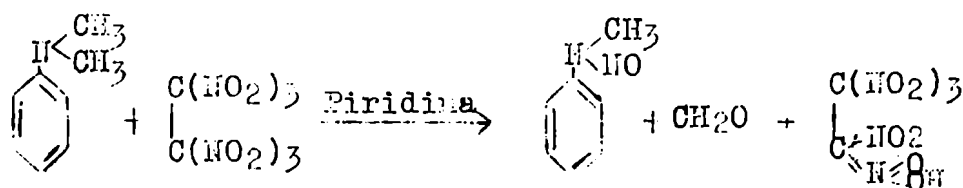
<u>BASE</u>	<u>RENDIMIENTO EN NITROSO CUERPO</u>	
$(C_2H_5)_3N$	$(C_2H_5)_2N-NO$	63 %
$(C_3H_7)_3.N$	$(C_3H_7)_2.N-NO$	92 %
iso $(C_4H_9)_3.N$	iso $(C_4H_9)_2.N-NO$	92 %
iso $(C_5H_{11})_3.N$	iso $(C_5H_{11})_2.N-NO$	92 %

Dorronsoro (loc. cit.) determinó la acción del reactivo sobre las siguientes bases: metil dibencilamina, etil dibencilamina, n-butil dibencilamina, sec-butil dibencilamina, ter-butil dibencilamina, tribencilamina, cicloexil dibencilamina, metil dipiperonilamina y tri-cicloexil amina. Estas bases poseen uniones del tipo C^I-N , $C^{II}-N$ y $C^{III}-N$ por cuyo motivo la acción del tetranitrometano sobre las mismas, permitió obtener datos interesantes para la interpretación del mecanismo de reacción. Con estos ensayos quedó demostrado que el reactivo actúa sobre las uniones C^I-N y $C^{II}-N$ y no ejerce acción sobre la unión $C^{III}-N$. La reacción significa la formación de nitroso-aminas y un aldehído:

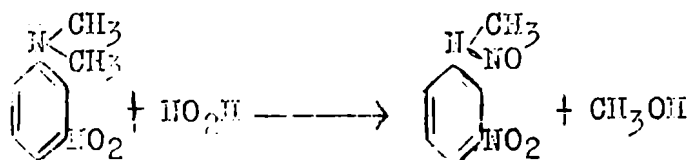


Por lo que se desprende de los trabajos de Schmidt, parece no haber sido aislado el aldehído formado en la reacción. En nuestras experiencias, siempre pudo ser caracterizado el benzaldehído, cuando el radical que se oxidaba era el bencilo. Los aldehídos derivados de otros radicales, no pudieron ser aislados.

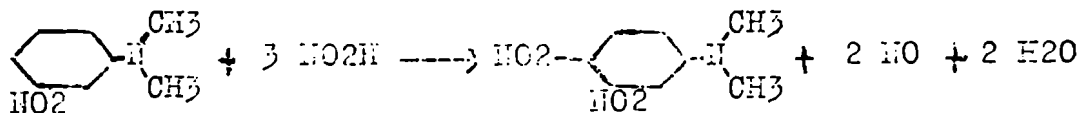
Allsop y Kenner (3) hallaron que el hexanitro etano reacciona de igual manera sobre las aminas terciarias, aunque la degradación no va acompañada de la misma intensidad registrada para el tetranitrometano, debido a la inestabilidad del reactivo en solución alcohólica.



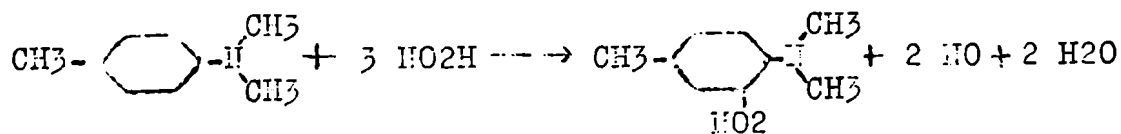
Degradaciones de un valor equivalente en sus resultados, aunque probablemente se producen por mecanismos distintos, se encuentran en los trabajos de Hodgson y Smith (4) quienes demuestran la acción degradante del ácido nitroso al actuar sobre aminas terciarias; degradación que frecuentemente va acompañada de una acción nitrante:



La m-nitro dimetilanilina, en otras condiciones que dependen del medio, es preferentemente nitrada:



Lo mismo ocurre con la dimetil p-toluidina:

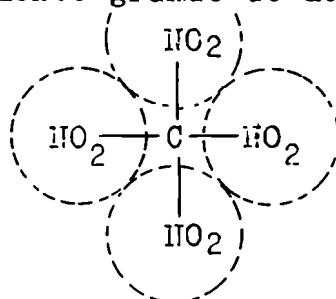


cuyo mecanismo es explicado por Hodgson diciendo que el C₃ y el N de la amina están ambos fuertemente activados produciendo un campo negativo, el cual atrae al ácido nitroso polarizado, que volviendo a su átomo de nitrógeno menos positivo, lo hace propenso a la oxidación.

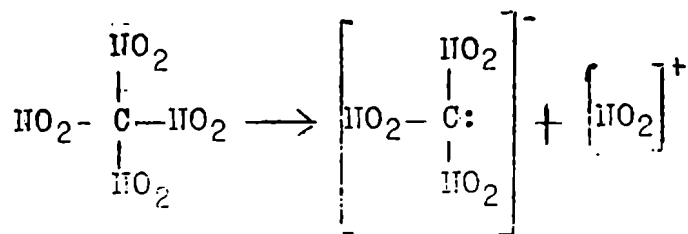
Para Allsop y Kenner (loc. cit.) la acción desalquilante del tetranitrometano va precedida de la formación de un complejo de adición entre el reactivo y la base terciaria, donde un nitro grupo parece actuar con una polaridad positiva.

Sin embargo, debemos recordar que los cuatro grupos nitro del tetranitrometano son equivalentes como ha sido demostrado por diversas determinaciones; no obstante, podemos suponer que el control que cada grupo nitro puede ejercer sobre el par electrónico que lo une al carbono metáni-

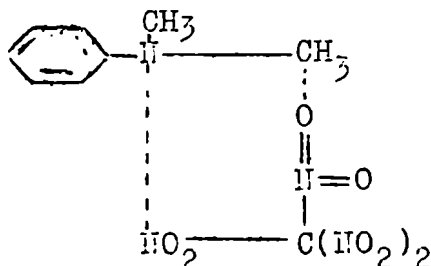
co, puede estar restringido por razones espaciales debido al volumen relativamente grande de los nitro grupos:



En situaciones favorables uno de los nitro grupos, tenderá a alejarse como agrupación positiva, cuando otro par electrónico se le ofrezca más cómodamente:



Esta situación es precisamente la que se presenta en las aminas, donde el par electrónico del nitrógeno es adecuado para establecer una unión coordinativa con el nitrogrupo y favorecer la formación del complejo de adición:



Si este punto de vista desempeña un papel importante en el mecanismo de la reacción, es evidente que la posibilidad de degradar, está coligada a la disponibilidad del par electrónico del nitrógeno amínico.

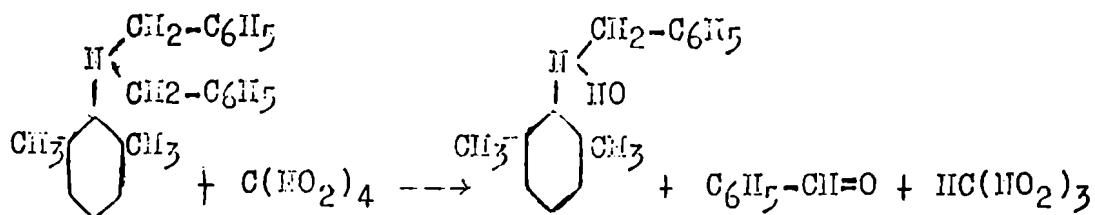
Si se trabaja con aminas derivadas de las dialquilanilinas, en las cuales se pueden efectuar sustituciones convenientes en el núcleo aromático, para que ejerzan su influencia en el par electrónico no apareado del nitrógeno amínico, se tendrá un medio de examinar la propiedad degradativa del tetranitrometano en relación con el mecanismo propuesto.

Un efecto análogo medido por la capacidad de formar iodometilato entre la dimetilanilina y el iodo-metano, ha sido estudiado por von Braum (5).

La formación de un compuesto de adición entre el iodo-metano y la base terciaria depende de la reactividad del par electrónico no apareado del nitrógeno, que puede estar relacionada con la naturaleza de orto sustituyentes capaces de formar una quelatación o de originar un impedimento espacial según términos de Meyer.

o-Dimetilos u o-Difenilos inhiben marcadamente la formación de iodo-metilatos; de la misma manera nitro-grupos en posición orto o para disminuyen o anulan la formación de dichos compuestos. Además, es conocida la disminución de la basicidad de las nitro-anilinas por un efecto análogo de los nitro grupos presentes en la molécula.

Con el fin de examinar un efecto semejante, del carácter de los llamados de impedimento espacial, en la acción del tetranitrometano sobre las aminas terciarias, se estudió la dibencil xilidina.

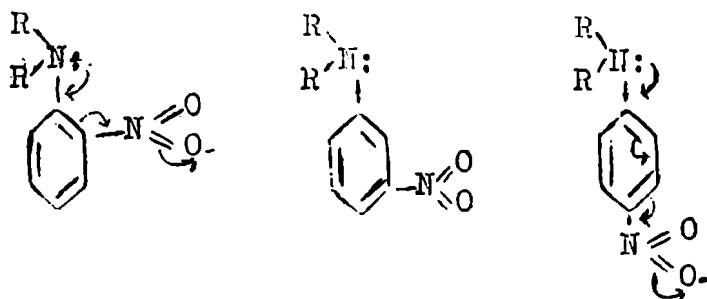


56 %

Si se tiene en cuenta que la dibencil anilina produce 41 % de nitroso bencil anilina, puede estimarse que el impedimento de los metilos a la degradación debe estar sumamente restringido, pues se obtuvo un 56 % de rendimiento en nitroso cuerpo.

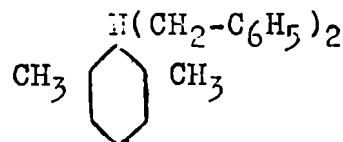
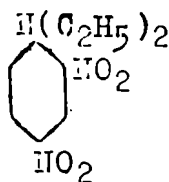
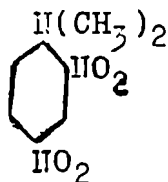
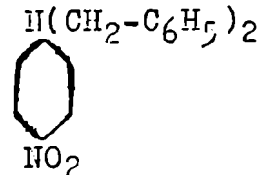
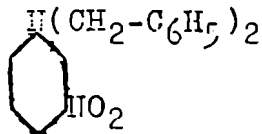
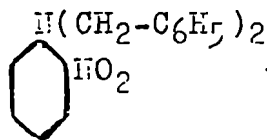
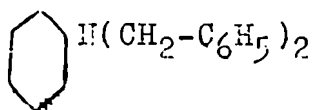
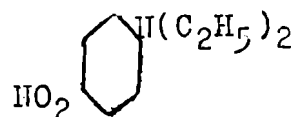
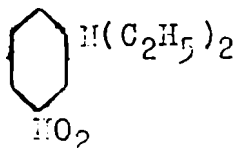
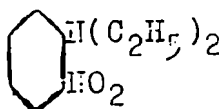
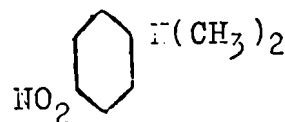
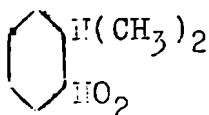
Si se estudian las orto, meta y para nitro dialquilanilinas y las 2-4 dinitro dialquilanilinas, teniendo en cuenta el efecto inductor - I de los nitro grupos, se puede preveer que las aminas con nitro grupos en posición orto y para, deben presentar menos tendencia a la degradación que sus isómeros meta, o pueden quedar inalteradas, desde luego operando siempre en condiciones análogas.

Los siguientes esquemas muestran que en las orto y para nitro dialquilanilinas el par electrónico del nitrógeno amínico está solicitado por el nitro grupo, según los desplazamientos mesoméricos que permiten las estructuras:




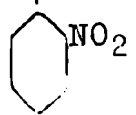
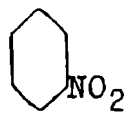

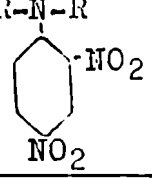
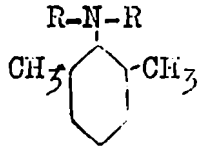
Por lo tanto es lógico esperar que los derivados orto y para nitro tengan una degradación menor o nula respecto de las bases libres y de los meta nitro compuestos.

Las bases estudiadas fueron:



Particularmente se incluyó la dibencilanilina por ser el radical bencilo el que demostró mayor labilidad según las experiencias de Dorronsoro.

CUADRO II

R=	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -C ₆ H ₅
R-N-R 	(1) † † †	(1) † †	(2) † †
R-N-R 	† † †	† † † †	—
R-N-R 	(1) † † † † †	† † † †	† † † † †
R-N-R 	† † †	† † † †	No deg.
R-N-R 	No deg.	No deg.	No deg.
R-N-R 			† † †

(†). Representan valores relativos de la degradacion.

(1). Datos de E. Schmidt (1, b).

(2). Se produce tambien p-nitro dibencilalanilina.

Entre la dimetil o dietilanilina y sus respectivos isómeros nitrados no existen las marcadas diferencias esperadas.

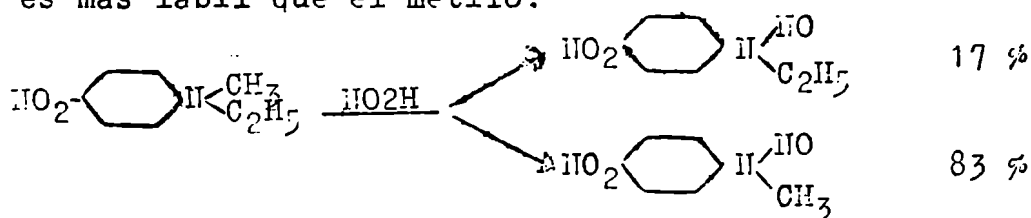
La m-nitro dimetilaniлина se degradó más intensamente que sus isómeros; en cambio, en la serie de la dietilanilina, la degradación fué equivalente.

En la serie de la dibencilanilina, el efecto es bien marcado pues la p-nitro no degrada; la m-nitro degrada marcadamente y de la o-nitro no se pudieron obtener datos.

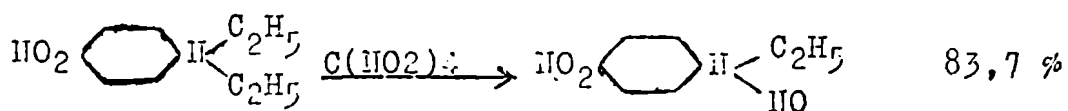
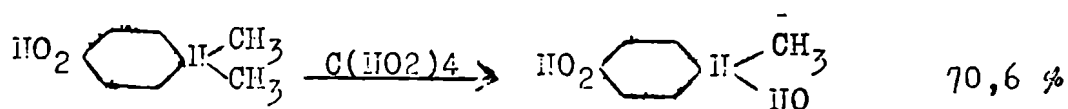
En todos los casos se degradan más las bases nitradas que las bases libres; no se observó degradación en los 2-4 dinitro derivados, recuperándose siempre los productos inalterados.

Es decir, que estamos frente a un grado de aproximación bastante grande con respecto a lo previsto y que la formación del complejo previo a la degradación, es una función de la densidad electrónica del nitrógeno amínico.

Algunos de los datos aquí obtenidos son coincidentes con los de Crowley, Milton, Tade y Todd (6) en lo referente a la labilidad relativa de los radicales metilo y etilo. Los autores citados estudiaron la degradación relativa de la p-nitro dimetilaniлина, p-nitro dietilanilina y p-nitro metil etil anilina con ácido nitroso y encontraron que el etilo es más labil que el metilo.



Nuestros ensayos sobre la p-nitro dimetilanilina y p-nitro dietilanilina también dejan deducir una mayor labilidad del radical etilo a juzgar por los rendimientos en las correspondientes N-nitrosoaminas.



Las nitroso bases obtenidas en el curso de este trabajo fueron degradadas a aminas secundarias, ya sea por reducción catalítica o por tratamiento clorhídrico.

En la reducción catalítica el nitro grupo se reduce paralelamente, lo que constituyó un inconveniente pues bases que poseen dichos grupos en posición orto se ciclan a triazoles. Por eso en ciertos casos se recurrió al tratamiento con clorhídrico concentrado.

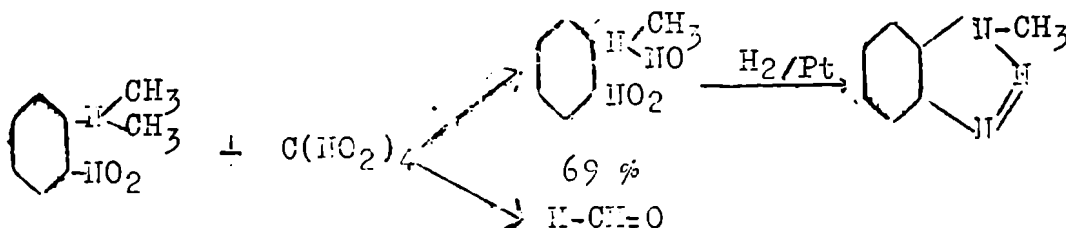
DEGRADACIONES

o-Nitro dimetilanilina

Esta base fué sometida a la acción del tetranitrometano en las condiciones que se indican más adelante.

El rendimiento en nitrosoamina fué muy alto de acuerdo a las predicciones teóricas; sin embargo, el hecho de que la 2-4 dinitro dimetilanilina permanezca inalterada por acción del mismo reactivo, al ser tratada en idénticas condiciones, hace pensar que los resultados obtenidos en este caso, sean atribuibles, más que a una diferencia cualitativa en el mecanismo de reacción respecto del previsto teóricamente, a la débil influencia que puede ejercer un solo grupo nitro en posición orto sobre el par electrónico no apareado del nitrógeno amínico, cuando a éste van unidos radicales alquílicos.

El nitroso cuerpo, obtenido con un punto de fusión algo inferior al indicado en la literatura química, fué sometido a la reducción catalítica sobre platino; la presencia del grupo nitro en posición orto y su rápida reducción favorece la ciclación a triazoles por cuyo motivo se obtuvieron mezclas imposibles de caracterizar:

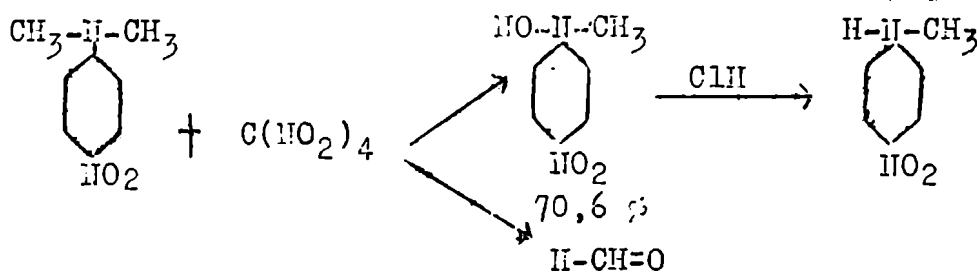


p-Nitro dimetilanilina

Tratada en las mismas condiciones que la anterior, esta base condujo a la obtención del nitroso cuerpo con alto ren-

dimiento que fué de 70,6 %, resultado que puede ser interpretado como en el caso anterior.

La nitrosoamina fundió constante a 99° y se analizó con buen resultado; del tratamiento clorhídrico de la misma se obtuvo la p-nitro metilanilina con buen punto de fusión.

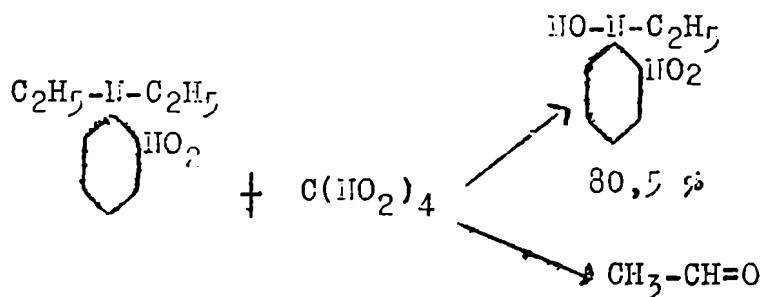


o-Nitro dietilanilina

La degradación de esta base produjo nitrosoamina con un rendimiento de 80,5 %.

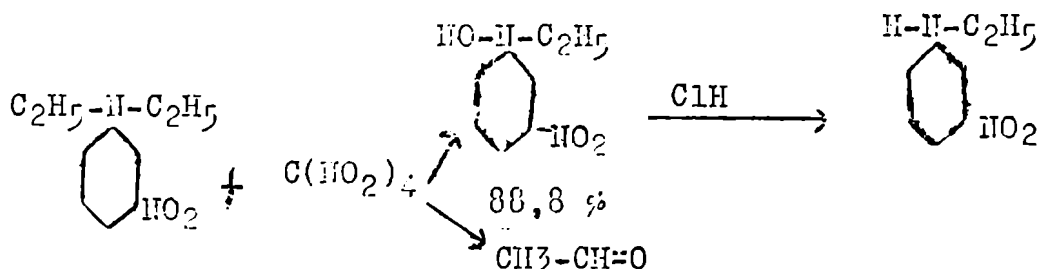
Los tres isómeros de esta serie se degradaron con alto rendimiento en nitroso cuerpo, superior aún al de la serie de las dimetilanilinas, confirmándose así la mayor labilidad del radical etilo respecto del metilo, según trabajos citados anteriormente.

Por enfriamiento del nitroso, de consistencia aceitosa, se aisló muy pequeña cantidad de un sólido cristalino que no se pudo identificar.



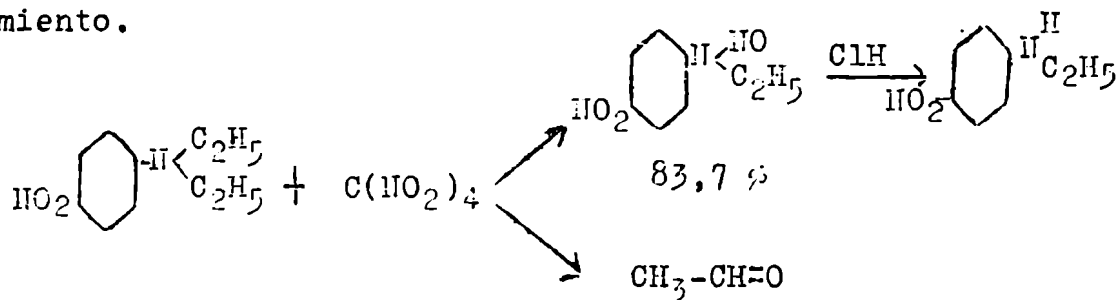
m-Nitro dietilanilina

La degradación de esta base no ofreció ninguna variante respecto de la anterior; la nitrosoamina se obtuvo con buen punto de fusión y un rendimiento de 88,8 %; sometida al tratamiento clorhídrico se formó la m-nitro etilanilina con las mismas características que se indican en la literatura. Juntamente con la base secundaria se formó un sólido extraño, de color amarillo verodoso, insoluble en agua e infusible a 300°.



p-Nitro dietilanilina

Esta base se degradó con las mismas características de sus otros dos isómeros; el rendimiento en nitroso fué de 83,7 %. El análisis de este último no fué satisfactorio; sin embargo, el tratamiento clorhídrico fué confirmatorio al permitir obtener la p-nitro etilanilina con buen rendimiento.



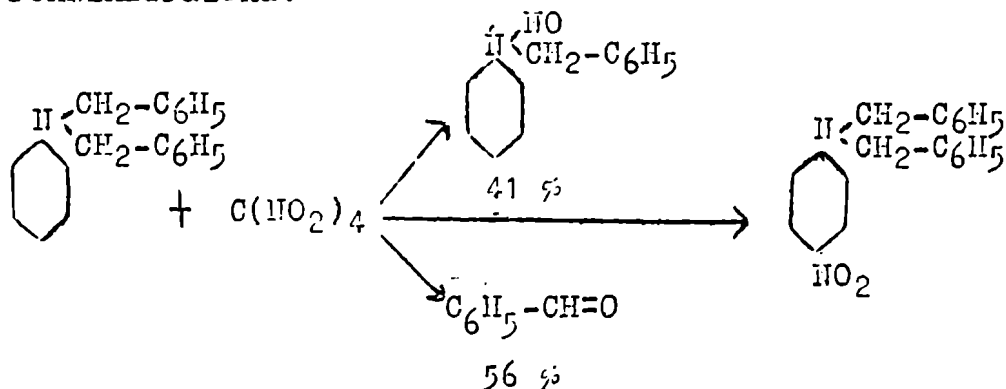
Dibencilanilina

La degradación de esta base, efectuada en las condiciones que se indican más adelante, condujo a la obtención de bencil fenil nitrosoamina con un rendimiento de 41 %, llegando el benzaldehido a 56 %. Como la formación de este último es paralela a la de nitroso cuerpo, debe suponerse que parte de éste se haya perdido a través de las distintas etapas del tratamiento.

Por otra parte llama la atención la pequeña labilidad del bencilo comparada con los datos consignados por Dorronsor. Como en esta degradación se formó también p-nitro dibencilanilina, lo que significa una acción nitrante del tetranitrometano, y teniendo en cuenta que esa base nitrada queda inalterada por acción de dicho reactivo, podría atribuirse a este hecho, por lo menos en parte, que el rendimiento de la degradación haya sido relativamente bajo.

La nitrosoamina se identificó por su punto de fusión y por el punto de fusión mezcla con una especie auténtica.

El benzaldehido se caracterizó a través de su 2-4 dinitro fenilhidrazona.

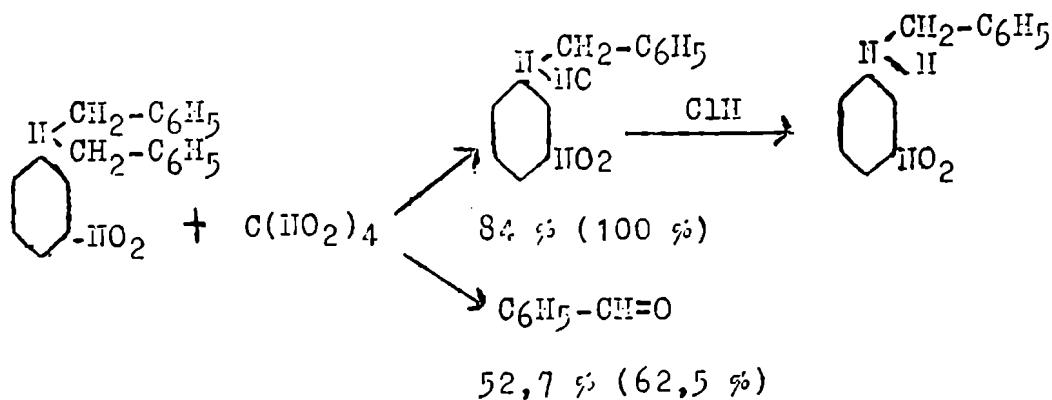


m-Nitro dibencilanilina

La m-nitro dibencilanilina sometida a la acción del tetranitrometano produjo 84 % de nitrosobase y 52,7 % de benzaldehído; en una segunda degradación el rendimiento fué superior, llegando el nitroso a 100 % y el benzaldehído a 62,5 %, resultados que están en completo acuerdo con lo previsto.

El nitroso es un aceite que se caracterizó por tratamiento clorhídrico, obteniendo así la m-nitro bencilanilina que fué confirmada por análisis.

El benzaldehído fué caracterizado como siempre por su 2-4 dinitro fenil hidrazona.



o y p-Nitro dibencilanilina

De la o-nitro dibencilanilina no se pudieron obtener datos de su degradación, por haber fracasado todos los intentos realizados para la obtención de dicha base.

La p-nitro dibencilanilina no se degrada por acción del tetranitrometano, habiendo sido recuperada totalmente después de ser sometida al tratamiento indicado.

Dimetil y dietil 2-4 dinitro anilina

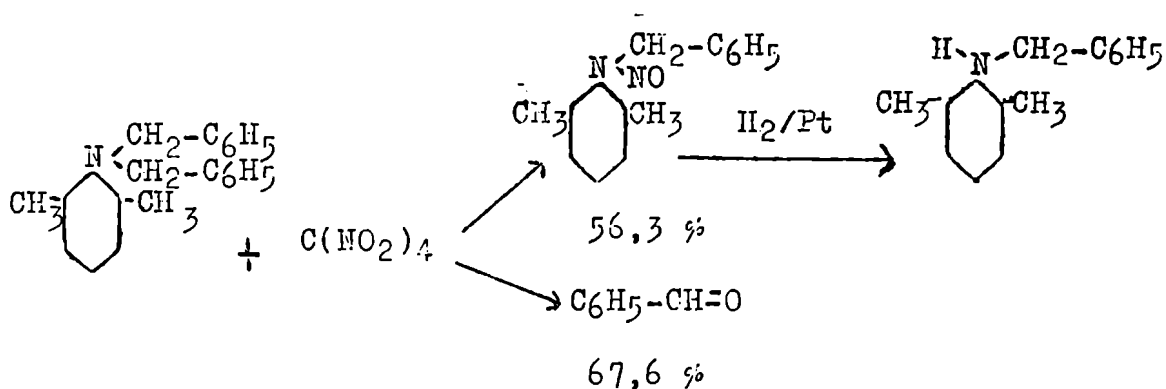
Estas bases tampoco sufren la acción degradante del tetranitrometano al ser sometidas a la acción del mismo en condiciones análogas a las otras bases estudiadas.

2-6 Dimetil dibencilanilina

Esta amina - como ya ha sido señalado - se degradó para estudiar la influencia de los metilos en posición orto, habiéndose comprobado que en este caso el impedimento estérico es nulo o muy pequeño.

El nitroso cuerpo, sólido cristalino que fué obtenido con un rendimiento de 56,3 %, se caracterizó por análisis y además reduciéndolo catalíticamente sobre platino; así se obtuvo el clorhidrato de la 2-6 dimetil bencilanilina que se confirmó por análisis.

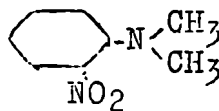
En la forma habitual fué caracterizado el benzaldehido.



PARTE EXPERIMENTAL

PREPARACION DE LAS ANINAS TERCIARIAS

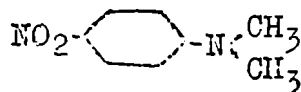
o-Nitro dimetilanilina



Esta base ha sido preparada por Weissenberger (7) calentando en tubo cerrado a 100° o-nitro clorobenceno con solución acuosa al 33% de dimetilamina en presencia de cobre-bronce como catalizador y en alcohol etílico de 95 %.

Para este trabajo, la o-nitro dimetilanilina se preparó a partir de 30 g. de o-nitro clorobenceno disuelto en 80 cc. de etanol, agregándose 84 cc. de dimetilamina (solución comercial al 33%). Se fraccionó el conjunto en tres ampollas que se calentaron durante cuatro horas al baño maría. Se obtuvieron 30 g. de la base terciaria con P.E.: 137-138° a 10 mm.

p-Nitro dimetilanilina



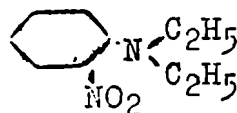
Leymann (8) preparó esta base calentando en tubo cerrado a 180° p-nitro clorobenceno con trimetilamina.

Por otro lado Senear, Rapport, Mead, Maynard y Koepfli (9) consiguieron esta base terciaria calentando cuatro horas a 160° en tubo cerrado, p-nitro clorobenceno

y dimetilamina en medio alcohólico.

En nuestro laboratorio se preparó agregando a 20 g. de p-nitro clorobenceno disuelto en 40 cc. de etanol, 35 g. de solución comercial de dimetilamina al 33%. Se fraccionó el total en tres ampollas que se calentaron 12 horas al baño-maría. Por enfriamiento apareció un precipitado cristalino, que recristalizado de alcohol fundió a 165°. Rendimiento 12 g. .

o-Nitro dietilanilina



Este compuesto también fué preparado por Weissenberger (loc. cit.) en condiciones análogas a las indicadas para la o-nitro dimetilanilina.

Muriel y Turner (10) la prepararon según el método de Weissenberger pero omitiendo el disolvente.

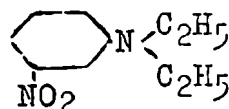
Nosotros encaramos la preparación de la base en cuestión, tratando 14,6 g. (0,2 moles) de dietilamina con 15,75 g. (0,1 mol) de o-nitro clorobenceno en tubo cerrado a 100° durante 12 horas.

El contenido del tubo se tomó con clorhídrico al medio lavando con éter la solución resultante y de la cual se liberó la base terciaria por alcalinización amoniaca. De esta manera se obtuvo 10,7 g. de un aceite que transformado

en picrato alcanzó a 20,2 g. con un punto de fusión de 121-122°. Weissenberger (loc. cit.) registró este compuesto con un punto de fusión de 119-120° y Muriel y Turner (idem.) dan 123-124°.

El picrato tratado con clorhídrico, permitió obtener el clohidrato de la base terciaria la cual se recuperó por alcalinización y extracción etérea.

m-Nitro dietilanilina



Se preparó según el método de Groll (11) que recomienda para la m-nitro dimetilanilina y m-nitro dietilanilina, teniendo en cuenta las observaciones de Bobranskii y Eker (12), resumidas en el Chemical Abstract de 1942 (13), para la separación de los isómeros meta y para en la preparación de la m-nitro dimetilanilina.

Se emplearon 150 g. de dietilanilina disuelta en 3 Kg. de ácido sulfúrico (D.: 1,84) que fueron nitrados con 125 g. de ácido nítrico (D.: 1,40) disuelto en 450 g. de ácido sulfúrico (D.: 1,84).

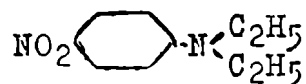
La temperatura se mantuvo por debajo de 5° y terminada la reacción se echó en 800 g. de agua, en donde por precipitaciones fraccionadas - por medio de neutralizaciones parciales del líquido - se separa la m-nitro dietilanilina en forma de aceite denso. La base se purificó transforman-

do este aceite en picrato, del cual se obtuvieron 59 g. con P.F.: 141°; el análisis del mismo dió el siguiente resultado:

Calculado para $C_{16}H_{17}O_2N_5$ N%: 16,5, hallado: 16,2.

Del picrato se recuperó la base por tratamiento clorhídrico seguido de alcalinización y extracción etérea.

p-Nitro dietilanilina



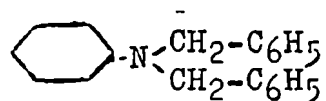
Ha sido preparada por Holleman y De Mooy (14) calentando p-nitro clorobenceno con solución metálica de dietilamina de normalidad 1,5 durante 10 días a 110°; obtuvieron así p-nitro dietilanilina con P.F.: 77-78°.

Para nuestro objetivo ha sido preparada según una experiencia de Muriel y Turner (loc. cit.) para la obtención de la o-nitro dietilanilina.

Se calentaron en tubo cerrado a 150-170° durante 7½ horas, 11 g. (0,15 moles) de dietilamina y 9,5 g. (0,06 moles) de p-nitro clorobenceno en presencia de 0,2 g. de cobre-bronce. El contenido del tubo, después de finalizada la reacción, se lavó con clorhídrico al 5% y se tomó con clorhídrico concentrado; de esta manera se consiguió separar por filtración el p-nitro clorobenceno inalterado y por alcalinización del líquido filtrado, se obtuvo la base ter-

ciaria impura; ésta, cristalizada tres veces de alcohol, permitió recuperar 7 g. de p-nitro dietilanilina pura.

Dibencilanilina



Esta amina fué preparada por R. D. Desai (15) según un trabajo aparecido en el Journal Indian Institute of Science de 1924, cuyo original no pudimos consultar, razón por la cual nos guiamos por las líneas generales del trabajo resumido en el Chemical Abstracts de 1925 (16).

Se preparó calentando a reflujo sobre bañomaría durante 20 horas, una mezcla constituida por 50 g. (0,54 moles) de anilina, 136,6 g. (1,08 moles) de cloruro de bencilo, 45 g. (90% sobre el peso de la anilina) de acetato de sodio anhidro y 0,5 g. (1% sobre el peso de la anilina) de iodo.

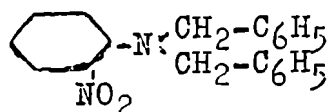
La masa reaccionante se arrastró con vapor de agua, se separó por filtración el sólido obtenido, y después de secado al aire se maceró cuatro veces con éter de petróleo; este semicrudo se cristalizó tres veces de alcohol resultando finalmente 70 g. con P.F.: 70°.

Previamente se había intentado este mismo método, usando anilina y cloruro de bencilo, mol a mol, calentando 6 horas a 100° con resultado infructuoso. Se repitió calentando 20 hs. con lo cual sólo se consiguió bencilanilina

y muy poca dibencilanilina.

Tampoco dió buen resultado la condensación de bencilanilina con cloruro de bencilo en medio alcohólico, mol a mol, en presencia de amoniaco como aceptor de clorhídrico.

o-Nitro dibencilanilina



Esta base, lo mismo que el meta y el para nitro derivado de la dibencilanilina, fueron preparados también por R. D. Desai (17) de acuerdo a un trabajo aparecido en el Journal of the Indian Chemical Society, habiéndose utilizado para este fin el resumen que del mismo se registra en el Chemical Zentralblatt de 1923 (18). El original no pudo ser consultado.

Refiriéndonos a la o-Nitro dibencilanilina, debemos decir que todos los ensayos realizados para lograr su obtención, ya sea siguiendo las instrucciones del autor citado o conforme a las variaciones que se resumen más abajo, solamente nos condujeron reiteradamente a la o-nitro bencilanilina.

I. o-Nitro anilina 14 g. (0,1 mol), cloruro de bencilo 36 cc. (0,3 moles), acetato de sodio anhidro 17 g. (0,2 moles) e iodo 0,15 g. (1% sobre el peso de la nitro anilina). La mezcla se calentó a reflujo a 130-135° durante 27

horas.

Se obtuvo o-nitro bencilanilina, confirmada por el punto de fusión y por análisis.

II. El producto obtenido en el primer ensayo se trató nuevamente con los reactivos indicados; en la misma relación molar, calentando a reflujo a unos 180° durante 17 horas.

Se recuperó el producto de partida.

III. o-Nitro anilina 7 g. (0,05 moles), cloruro de bencilo 26,4 g. (0,21 moles), acetato de sodio anhidro 10 g. (0,1 mol) e iodo 0,07 g. (1% sobre el peso de la nitro anilina). El conjunto se calentó a reflujo a 130-150° durante 43 horas.

Se obtuvo la correspondiente monobencil anilina.

IV. o-Nitro anilina 5 g. (0,036 moles), cloruro de bencilo 11,5 g. (0,090 moles), acetato de sodio fundido 5,94 g. (0,072 moles) e iodo 0,05 g. En tubo cerrado se calentó a 160° durante 4 horas. Se obtuvo o-nitro N bencil anilina y un producto secundario que funde a unos 300°.

V. o-Nitro anilina 7 g. (0,05 moles), cloruro de bencilo 18 cc. (0,15 moles), acetato de sodio anhidro 8,5 g. (0,1 mol) e iodo 0,07 g. Se calentó a reflujo a 100° durante 15 horas.

Se obtuvo la o-nitro monobencilanilina y se recuperó un poco de nitroanilina inalterada.

VI. Dibencilamina 5,7 g. (0,029 moles), o-nitro cloro-

benceno 3,97 g. (0,025 moles) y piridina 6 cc. En tubo cerrado se calentó a 100° durante 11 horas.

No se observó reacción.

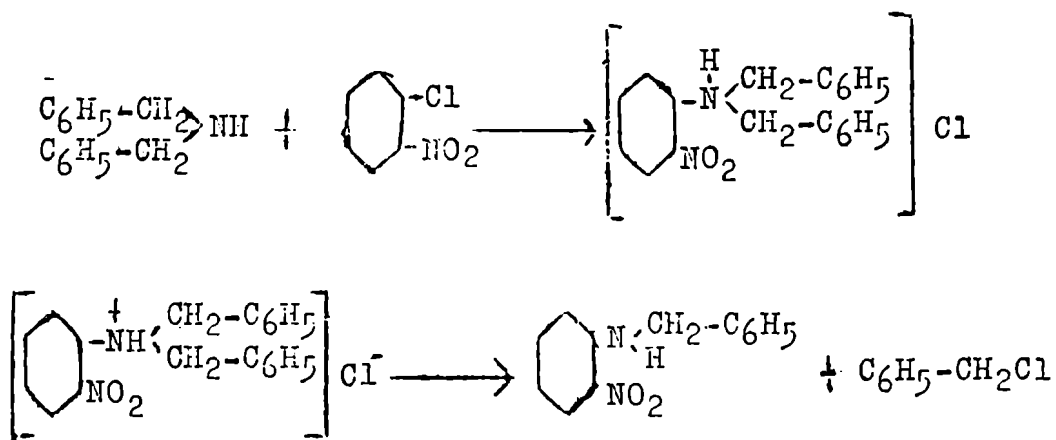
VII. Dibencilamina 5 g. (0,025 moles) y o-nitro clorobenceno 2 g. (0,013 moles). Se calentó en tubo cerrado a 100° durante 11 horas. Después de tratar la masa reaccionante, se llegó a un residuo etéreo no cristizable de alcohol.

VIII. o-Nitro N bencil anilina 2,5 g. (0,011 moles), cloruro de bencilo 0,7 g. (0,0055 moles) y cobre-bronce 0,1 g.

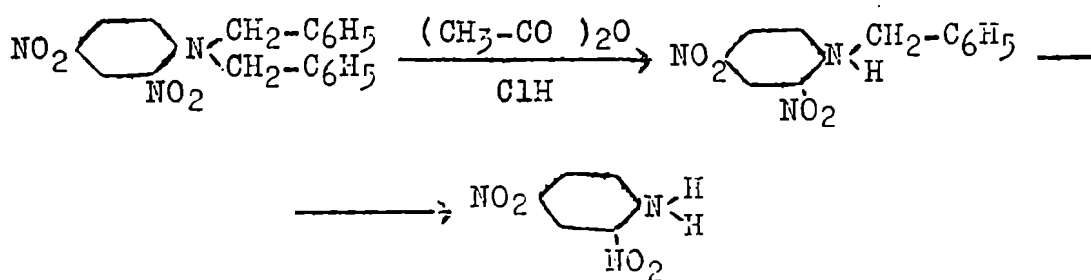
Se calentó el conjunto en tubo cerrado a 125-130° durante 3 horas. Solamente se obtuvo un aceite que no pudo cristalizarse de alcohol y que no solidificó dejándolo en la heladera.

IX. 3 g. (0,015 moles) de dibencilamina y 1,2 g. (0,0078 moles) de o-nitro clorobenceno se calentaron en tubo cerrado durante 5½ horas a 170-190°. Echado en agua el producto de la reacción, lavado con ácidos diluidos y recristalizado de alcohol o acético produjo o-nitro bencilanilina.

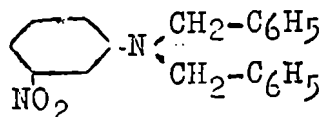
En la reacción indicada sólo se observó formación de o-nitro bencilanilina, lo que significa una debencilación de la o-nitro dibencilanilina.



Reacciones de debencilación son citadas por Desai (loc. cit.) pues tratando la 2-4 dinitro dibencilanilina en caliente con anhídrido acético y ácido clorhídrico se forma la 2-4 dinitro bencilanilina de P.F.: 116° que puede llegar hasta 2-4 dinitro anilina si la reacción se realiza en tubo cerrado.



m-Nitro dibencilanilina



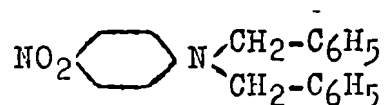
La m-nitro dibencilanilina, se preparó calentando a reflujo durante 15 horas a 130-135° una mezcla de 14 g. (0,1 mol) de m-nitro anilina, 32 g. (0,25 moles) de cloru-

ro de bencilo, 17 g. (0,2 moles) de acetato de sodio anhidro y 0,15 g. (1% sobre el peso de la nitroanilina) de iodo.

Se arrastró la mezcla de reacción con vapor de agua, obteniéndose un aceite que con una cristalización de acético dió 16,4 g. de la base esperada semipura. Cristalizada cuatro veces para análisis, se consiguió con fusión constante a 79° aunque Desai (loc. cit.) indica 73-74°.

Calculado para	$C_{20}H_{18}O_2N_2$	N%	: 8,8
Hallado		N%	: 8,91

p-Nitro dibencilanilina



Se mezclaron 13,8 g. (1 mol) de p-nitro anilina con 26 g. (2 moles) de cloruro de bencilo y 12,5 g. de acetato de sodio anhidro y se agregó 0,13 g. de iodo sublimado. Durante 12 horas se calentó en baño de aceite a 135-145°, se echó luego en agua caliente y manteniendo el producto fundido se lavó sucesivamente con álcali diluido y ácido diluido dejándose enfriar, con lo cual solidifica. Se cristalizó una vez de alcohol obteniéndose 22 g. de un producto crudo que fundió a 112-114°, mientras el punto de fusión indicado por Desai es 132-133°.

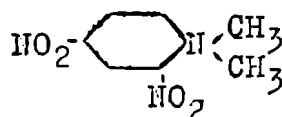
Este crudo es evidentemente una mezcla de p-nitro ben-

cilanilina y p-nitro dibencilanilina como pudo comprobarse por haberse aislado esos dos componentes. El ácido clorhídrico al medio disuelve la base monobencilada de donde se la recupera, mientras que el resto recristalizado de acético produce la p-nitro dibencilanilina.

Lo más razonable que se hizo fué tratar ese crudo formado ahora por 10 g., con 25 g. de cloruro de bencilo, 12 g. de acetato de sodio fundido y 0,1 g. de iodo durante otras 12 hs. a la misma temperatura anterior de reflujo. Echado el producto en agua y tratado en la misma forma anterior, dió 7 g. de un producto crudo que después de la primera y segunda cristalización de ácido acético, fundió constante a 133-134°. Desai indica 132-133°.

La p-nitro dibencilanilina también fué obtenida con ese mismo punto de fusión en un ensayo de oxidación directa de la dibencilanilina.

2-4 Dinitro dimetilanilina



P. Van Romburgh (19) consiguió este compuesto tratando dimetilamina con 2-4 dinitro bromobenceno.

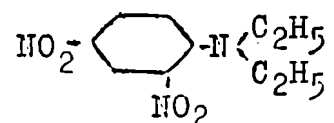
Leymann (8) preparó esta base, tratando una solución alcohólica de trimetilamina al 10% con 2-4 dinitro clorobenceno; la reacción, que es espontánea, conduce a la for-

mación de la 2-4 dinitro dimetilaminilina.

En nuestro caso hemos seguido una técnica semejante, sustituyendo la trimetilamina por la dimetilamina.

10,1 g. de 2-4 dinitro clorobenceno disuelto en alcohol y 4,5 g. de dimetilamina en solución acuosa comercial (título 33%), se calentaron a reflujo durante 1 hora. Se obtuvo 10,2 g. de base terciaria con P.F.: 86-87°.

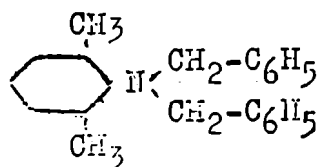
2-4 Dinitro dietilaminilina



P. Van Romburgh (loc. cit.) preparó la base en cuestión, haciendo reaccionar la dietilamina y el 2-4 dinitro bromobenceno en medio alcohólico. De la simple mezcla de ambos reactivos obtuvo, después de algunas horas de reposo, la base terciaria.

Para nuestro objetivo se utilizó dietilamina y 2-4 dinitro clorobenceno, procediendo como en la preparación anterior.

2-6 Dimetil N dibencil anilina



Se siguió el método utilizado para la obtención de las nitro dibencilanilinas indicadas anteriormente.

Se mezclaron 60 g. ($\frac{1}{2}$ mol) de 2-6 dimetil anilina con 130 g. (1 mol) de cloruro de bencilo. Se agregó 50 g. de acetato de sodio anhidro y 9,6 g. de iodo. Se calentó 8 horas a 160-165° produciéndose al comienzo una reacción muy viva.

El producto de la reacción se echó en agua reposando 16 g. de un sólido que fundió a 215°. Decantada el agua y separado totalmente el sólido por centrifugación, quedó un aceite que se destiló. Se obtuvieron 55 g. de un aceite que hirvió a 180-195° a 3 mm. La rectificación permitió recoger 45 g. de la base deseada que destiló con P.E. constante a 210°/3-4 mm. El índice de refracción es n_D^{19} : 1,5976.

Análisis

Calculado para	$C_{22}H_{23}N$	N% : 4,65
Hallado		N% : 4,90

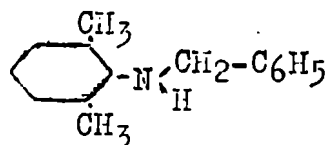
La base disuelta en acetona y tratada con clorhídrico concentrado, precipita un clorhidrato. Recristalizado de acetona alcohólica funde a 162-163°. Es poco estable en solución acuosa reposando la base libre.

Análisis

Calculado para $C_{22}H_{23}N.ClH$ N% : 4,14

Hallado N% : 4,45

2-6 Dimetil N bencil anilina



Se obtuvo en forma análoga a la preparación anterior. 11,5 g. (0,1 mol) de 2-6 dimetil anilina y 12 g. (0,1 mol) de cloruro de bencilo se calentaron a reflujo y a bañomaria durante 4 horas en presencia de 8,2 g. (0,1 mol) de acetato de sodio anhidro y 0,12 g. de iodo.

El producto de la reacción se echó en agua y se extrajo con éter; a esta solución etérea se le agregó la procedente de una segunda preparación en la cual se utilizaron reactivos en cantidades dobles respecto de la primera.

Evaporado el éter, el residuo se destiló a presión reducida (8 mm.), obteniéndose un aceite que después de dos rectificaciones a alto vacío, permitió separar únicamente 15 g. como fracción bien definida de la base esperada, la cual destiló a 120° en las condiciones indicadas.

El índice de refracción de la base secundaria es $n_d^{26,5}$: 1,5782.

La solución acetónica de la base, tratada con clorhídrico concentrado, precipita el clorhidrato; éste, recris-

talizado de alcohol-agua fundió constante a 206°.

Análisis

	C%	H%	N%
Calculado para $C_{16}H_{17}N.GlH$	72,72	7,27	5,66
Hallado	72,70	7,07	5,88

Tetranitrometano

Se preparó según Poe Liang (20).

DEGRADACION DE AMINAS TERCIARIAS

CON TETRANITROMETANO

Degradación de o-nitro dimetilaniлина

5 g. (0,03 moles) de base terciaria y 3,56 g. (0,045 moles) de piridina se disolvieron en 20 cc. de alcohol hirviente; manteniendo la temperatura de reflujo, se agregó en forma fraccionada y en un intervalo de media hora, 6,47 g. (0,033 moles) de tetranitrometano disuelto en 10 cc. de alcohol. Se prolongó el calentamiento durante $9\frac{1}{2}$ horas. La solución tomó color rojo oscuro.

La mezcla reaccionante se vertió en 100 cc. de agua salada (ClNa) 50% de saturación, apareciendo un poco de sólido pastoso que fué separado; se extrajo con éter, el cual fué lavado sucesivamente con clorhídrico 5%, clorhídrico al tercio, hidróxido de sodio aproximadamente 2N, clorhídrico 5% y agua; se secó con cloruro cálcico. La evaporación del éter dió 3,76 g. de nitroso cuerpo que representan el 69% del teórico. Después de cuatro cristalizaciones se consiguió el nitroso con punto de fusión bajo, 32-34°. Hempel indica 36° (21).

El clorhídrico al tercio usado para lavar la solución etérea no permitió recuperar base terciaria.

Degradación de p-nitro dimetilaniлина

2,5 g. (0,015 moles) de base terciaria y 1,8 g. (0,0225

moles) de piridina se disolvieron en 70 cc. de alcohol hirviente; mientras esta solución hervía se agregó 3,24 g. (0,0165 moles) de tetranitrometano disuelto en 5 cc. de alcohol, en forma fraccionada y en un intervalo de media hora. Después de este agregado la mezcla reaccionante se calentó a reflujo sobre bañomaría durante $9\frac{1}{2}$ horas. La solución tomó color rojo oscuro.

La solución fría dejó precipitar 1,245 g. de un sólido (I) que fundía mal entre 87° y 95° ; tratábase evidentemente de una mezcla de nitroso cuerpo y base terciaria como pudo comprobarse al aislar esos dos componentes. El clorhídrico al medio disolvió la base terciaria de donde fué recuperada alcanzándose a obtener 0,085 g.; el insoluble eran 1,03 g. de nitroso que después de tres cristalizaciones de alcohol se redujeron a 0,935 g. con fusión constante a 99° .

El filtrado obtenido al separar el sólido (I) se concentró hasta unos 30 cc.; se obtuvo de esta manera un segundo precipitado constituido por 0,75 g. de una mezcla (II) que resuelta como en el caso anterior permitió obtener 0,48 g. de nitroso base y 0,225 g. de una substancia que en bruto no fundió a 260° , la cual no pudo ser identificada.

Con el filtrado obtenido al separar la mezcla (II) se siguió el tratamiento de siempre, para lo cual se virtió

en 100 cc. de agua salada (ClNa) 60 % de saturación y se extrajo con éter; la solución etérea se lavó sucesivamente con agua ácida, clorhídrico al medio, hidróxido de sodio aproximadamente 2 N, agua ácida y finalmente con agua; se secó con cloruro de calcio y se evaporó el éter; obteniéndose 0,41 g. de nitroso cuerpo que después de tres cristalizaciones de alcohol fundió un poco más bajo que las fracciones anteriores, 98°.

Los nitrosos cuerpos de las distintas fracciones fueron identificados entre sí por los puntos de fusión mezcla.

El clorhídrico al medio usado para lavar la solución etérea permitió recuperar 0,09 g. de base terciaria bastante impura pues se necesitaron cuatro cristalizaciones de alcohol para conseguirla con buen punto de fusión, 163-164°; no registró depresión el punto de fusión mezcla con la base terciaria original.

Las aguas madres se decoloraron con carbón animal y se trataron con 2-4 dinitro fenilhidracina; después de unos días se obtuvo un pequeño precipitado que fundió a 130-140° y que llegó a 145-148° con dos cristalizaciones de alcohol; no se pudo identificar ni como hidrazona del metanal ni del etanal.

Se recuperaron en total 0,17 g. de base terciaria.

En conjunto se obtuvieron 1,92 g. de p-nitro-fenil me-

til nitroscamina que representan un 70,6 % del teórico.

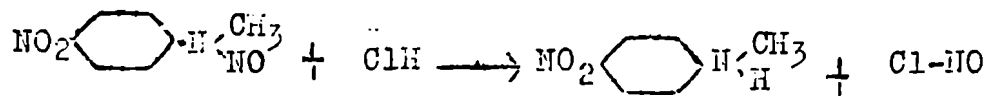
Conviene hacer notar que Hodgson y Nicholson (22) dan para el nitroso cuerpo un punto de fusión de 104°; en trabajos anteriores Hodgson y Smith (23) señalan 100° lo mismo que Mc. Kessar Davidson y T.H. Reade (24); J.C. Earl y A. Mackney (25) indican 99,5°.

El nitroso cuerpo se confirmó por análisis:

Calculado para $C_7H_7O_3N_3$ N % : 23,2

Encontrado N % : 23,4

Además, el nitroso fué sometido a la descomposición con clorhídrico según la conocida reacción:



0,63 g. de nitroso-base, 10 cc. de alcohol, 10 cc. de clorhídrico concentrado y todo saturado con clorhídrico gaseoso se calentó a bañomaría durante cuatro horas. El líquido resultante se llevó a sequedad obteniéndose un sólido que cristalizado de alcohol dió 0,43 g. (teórico 0,53) de la base secundaria esperada, color amarillo parduzco y fusión constante a 152°. Hodgson y Nicholson (26) también señalan 152°.

Degradación de o-nitro dietilanilina

5 g. (0,026 moles) de base terciaria y 3,05 g. (0,039

moles) de piridina se disolvieron en 20 cc. de alcohol hirviente; se adicionó de la manera habitual 5,56 g. (0,028 moles) de tetranitrometano disuelto en 10 cc. de alcohol.

La mezcla se mantuvo a reflujó durante $9\frac{1}{2}$ horas tomando la solución color rojo oscuro.

Terminada la reacción, la solución se virtió en 100 cc. de agua salada (ClNa) 50 % de saturación y se extrajo con éter, el cual fué lavado sucesivamente con agua ácida, clorhídrico al tercio, hidróxido de sodio aproximadamente 2 N, clorhídrico 5 % y agua. La solución etérea, secada y evaporada, dió 4,04 g. de nitroso-base con consistencia de aceite, los cuales representan el 80,5 % del teórico. El enfriamiento de este aceite permitió aislar muy pequeña cantidad de un sólido cristalino que fundió a 185-200°; en una nueva degradación este cuerpo fué otra vez obtenido sin haberse logrado su identificación.

Del clorhídrico al tercio usado en los lavados no se recuperó base libre.

Degradación de m-nitro dietilalanilina

5 g. (0,026 moles) de base terciaria y 3,06 g. (0,039 moles) de piridina disueltos en 20 cc. de alcohol hirviente, se trataron con 5,56 g. (0,028 moles) de tetranitrometano disuelto en 10 cc. de alcohol, en la forma habitual;

después de cada agregado de reactivo la solución tomaba color oscuro que desaparecía a los pocos minutos; terminada la adición del tetranitrometano el color oscuro quedó permanente. Se calentó $9\frac{1}{2}$ hs.

Se continuó como siempre; por evaporación del éter se obtuvo 4,46 g. de nitrosamina que representa el 88,8 % del teórico. Después de tres cristalizaciones fundió a 42-43°; Meldola y Streatfeild (27) indican 41-42°.

No se recuperó base original del clorhídrico al tercio usado en los lavados.

El nitroso se confirmó degradándolo a amina secundaria mediante el ácido clorhídrico: 0,9 g. de nitroso, 5 cc. de alcohol, 10 cc. de clorhídrico concentrado y todo saturado con clorhídrico gaseoso se calentó manteniendo el reflujo durante cuatro horas; después de esto se diluyó el sistema con agua y se alcalinizó con amoníaco obteniéndose 0,64 g. (teórico 0,77) de la base esperada en forma de pequeñas agujas amarillo rojizas que con una recristalización de alcohol fundieron a 59°. Noelting y Stricker (28) indican 59-60°.

En esta degradación se aisló además 0,07 g. de una substancia amarillo verdosa, insoluble en agua e infusible a 300°.

Degradación de p-nitro dietilánilina

2,5 g. (0,013 moles) de p-nitro dietilánilina y 1,54 g. (0,020 moles) de piridina se disolvieron en 5 cc. de alcohol hirviente; a esta solución en ebullición se le adicionó fraccionadamente y en un intervalo de $\frac{1}{2}$ hora 2,80 g. (0,014 moles) de tetranitrometano disuelto en 5 cc. de etanol. El conjunto se mantuvo a reflujo $9\frac{1}{2}$ horas. La solución tomó el color oscuro habitual.

Terminado el calentamiento, el sistema se encontró parcialmente solidificado; por filtración se separó 2,01 g. de un sólido (I) que tratado con clorhídrico al medio permitió obtener 1,92 g. del nitroso cuerpo respectivo; este recristalizado de alcohol fundió a 118-119°, habiendo sido registrado por Baillie y Tafel (29) y por Baudisch (30) con 119-120°. Hodgson y Nicholson (26) señalan 120°. Del filtrado clorhídrico no se recuperó base terciaria.

El filtrado obtenido al separar el sólido (I) se virrió en 100 cc. de agua salada 50 % de saturación y se extrajo con éter; la solución etérea se lavó con clorhídrico al décimo, clorhídrico al medio, hidróxido de sodio 2 N, terminando con clorhídrico 5 % y agua. Se secó y se evaporó, obteniéndose 0,215 g. de nitroso-base más impura que la anterior, pues se consiguió con punto de fusión 117-118° después de cuatro cristalizaciones.

El clorhídrico al medio, usado para lavar la solución

etérea, permitió recuperar 0,045 g. de base terciaria muy impura.

Las aguas madres (saladas) tratadas con 2-4 dinitro fenil hidracina dieron pequeño precipitado que después de una cristalización de alcohol y una de acético fundió a 148-149°.

Como ocurrió en la degradación de la p-nitro dimetilaminilina, la escasez de material no permitió identificar dicho precipitado.

Se obtuvieron en total 2,1 g. de p-nitro-fenil etil nitrosamina que representan el 83,7 % del teórico. El análisis de este nitroso no fué muy satisfactorio como puede comprobarse por los datos que se consignan a continuación:

Calculado para $C_8H_9O_3N_3$ N% : 21,50 , hallado: 20,52. No obstante, se confirmó degradándolo a amina secundaria.

0,7 g. de nitroso, 5 cc. de alcohol, 10 cc. de clorhídrico concentrado y saturado todo con clorhídrico gaseoso se calentó durante cuatro horas. Se llevó a sequedad obteniéndose un sólido que después de una cristalización de alcohol dió 0,4 g. de p-nitro etilanilina (teórico 0,6) con fusión constante a 96°. Hodgson y Nicholson (23) también señalan 96°.

Degradación de dibencilanilina

5 g. (0,0183 moles) de dibencilanilina y 2,17 g. (0,0275 moles) de piridina se disolvieron en 20 cc. de etanol hirviente; en la misma forma que en los casos anteriores se adicionó 3,95 g. (0,020 moles) de tetranitrometano disuelto en 10 cc. de alcohol. Se calentó $9\frac{1}{2}$ horas, tomando la solución color verde.

La solución se echó en agua salada y se extrajo con éter; éste, se lavó sucesivamente con clorhídrico al tercio, hidróxido de sodio 2 N, clorhídrico 5 % y se decoloró con carbón animal, obteniéndose un líquido amarillo límpido que se agitó tres horas con solución saturada de bisulfito de sodio. De la solución etérea se obtuvo 1,6 g. de nitroso derivado (41 % del teórico) y de la porción bisulfítica se recuperaron 1,16 g. de benzaldehído (59 % del teórico).

El benzaldehído se caracterizó a través de su 2-4 dinitro fenil hidrazona; de las aguas madres no se recuperó benzaldehído.

El nitroso cuerpo después de varias cristalizaciones fué identificado por su punto de fusión y por el punto de fusión mezcla con el nitroso preparado sintéticamente.

Degradación de m-nitro dibencilanilina

5 g. (0,016 moles) de base terciaria con 1,86 g.

(0,024 moles) de piridina se disolvieron en 20 cc. de alcohol hirviente; manteniendo el reflujo se adicionó 3,38 g. (0,017 moles) de tetranitrometano disuelto en 10 cc. de alcohol. Se calentó $9\frac{1}{2}$ hs. tomando la solución el color oscuro de siempre.

Al terminar la reacción se había formado un aceite denso que representa el nitroso cuerpo. Se dejó en la heladera, se decantó la capa alcohólica superior y se lavó con alcohol obteniéndose 2,11 g. de nitrosamina. Este aceite que representa la m-nitro N nitroso bencilanilina, preparado por Meldola y Streatfeild (31) a partir de nitrato de sodio y solución acética de m-nitro bencilanilina como aceite no solidificable con el tiempo, pudo ser caracterizado, no obstante, mediante degradación a m-nitro bencilanilina por ebullición con ácido clorhídrico concentrado. La base obtenida recristalizada de alcohol fundió a $105,5-106^{\circ}$; siendo 107°C el valor indicado por Meldola y Streatfeild (31).

El análisis de la base resultó satisfactorio:

Calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$	N% : 12,28
Hallado	N% : 12,45

Los líquidos madres alcohólicos se vertieron en 100 cc. de salmuera media saturación y se extrajeron con éter. El extracto etéreo fué lavado sucesivamente con agua ácida, agua alcalina y agua; se agitó con bisulfito de sodio

para extraer el benzaldehído, alcanzándose a obtener 0,88 g. del mismo o sea el 52,7 %. Fué caracterizado mediante su 2-4 dinitro fenil hidrazona que fundió a 238-239°.

El rendimiento en nitroso cuerpo representa el 84 %.

La m-nitro dibencilanilina fué degradada por segunda vez, alcanzándose un rendimiento de 100 % en nitroso-base y 62,5 % en benzaldehído.

Degradación de p-nitro dibencilanilina

2,5 g. (0,0079 moles) de base terciaria y 0,93 g. (0,012 moles) de piridina se disolvieron en 83 cc. de alcohol hirviente; estando la solución en ebullición, se adicionó 1,69 g. (0,087 moles) de tetranitrometano disuelto en 5 cc. de alcohol en forma fraccionada y en media hora. Se calentó a reflujo 9½ horas. La solución tomó color verde al agregar las primeras porciones de reactivo y luego el color rojo oscuro de siempre.

Terminado el calentamiento, la solución fría dejó reposar 2,28 g. de p-nitro dibencilanilina según se confirmó por el punto de fusión y por el punto de fusión mezcla con la base terciaria de partida.

El resto líquido se concentró hasta unos 30 cc. con lo cual se consiguió recuperar otros 0,21 g. de base terciaria, sumando en total 2,49 g., que es prácticamente el total empleado.

Degradación de 2-4 dinitro dimetilánilina

3 g. (0,014 moles) de la base indicada y 1,69 g. (0,021 moles) de piridina se disolvieron en 12 cc. de alcohol hirviente; se adicionó en la forma acostumbrada, 3,07 g. (0,016 moles) de tetranitrometano disuelto en 6 cc. de alcohol. Se calentó a reflujo ocho horas cincuenta minutos. La solución intensificó la coloración inicial.

Terminando el calentamiento, la solución dejó precipitar 2,47 g. de base original.

Degradación de 2-4 dinitro dietilánilina

3 g. (0,013 moles) de amina terciaria y 1,5 g. (0,019 moles) de piridina se disolvieron en 12 cc. de alcohol hirviente; manteniendo el reflujo se adicionó 2,71 g. (0,014 moles) de tetranitrometano disuelto en 6 cc. de alcohol, en la forma discontinua de siempre. Se calentó $9\frac{1}{2}$ horas sin observar cambio en el color del sistema reactivo.

En este caso el resultado también fué negativo; se recuperaron 2,46 g. de 2-4 dinitro dietilánilina.

Degradación de 2-6 dimetil N dibencil anilina

5 g. (0,0167 moles) de amina terciaria y 1,97 g. (0,025 moles) de piridina fueron tratados con 3,58 g. (0,0183 mo-

les) de tetranitrometano en las condiciones de siempre durante $9\frac{1}{2}$ hs.

La mezcla reaccionante se vertió en 100 cc. de salmueras 50 % de saturación, se extrajo con éter y se continuó lavando sucesivamente con clorhídrico 5 %, hidróxido de sodio 2 N, clorhídrico 5 %, decolorando finalmente con carbón animal; se siguió la marcha habitual obteniéndose 1,15 g. de benzaldehido (R.: 67,6 %) y 2,5 g. de nitrosoamina (R.: 56,3 %).

El benzaldehido se caracterizó por su 2-4 dinitro fenilhidrazona; de las aguas madres no se recuperó benzaldehido; pero sí, de las aguas de lavado, sumando las distintas fracciones, 0,04 g.

La N-nitroso N-bencil 2-6 dimetil anilina obtenida, con fusión constante a 30° C, se analizó:

	C%	H%	N%
Calculado para $C_{15}H_{16}ON_2$:	75	6,67	11,67
Hallado	74,91	6,71	11,99

La reducción catalítica del nitroso, sobre platino, permitió obtener el clorhidrato de la 2-6 dimetil N bencil anilina con punto de fusión constante a 206° ; el punto de fusión mezcla con el preparado sintético 206° .

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió la acción degradante del tetranitrometano sobre aminas terciarias del tipo de las dialquil y diaril anilinas, con miras a la comprobación experimental del mecanismo propuesto por Allsop y Kenner para estas reacciones.

Aceptando el mencionado mecanismo, se deduce que en las bases terciarias con grupos nitro en posición orto y para, la degradación debe ser nula o debe estar muy disminuída respecto a la degradación de bases con grupos nitro en posición meta.

Por los resultados obtenidos se deduce que el mencionado mecanismo se cumple en la serie de las nitro dibencilanilinas. Tal mecanismo no se ha revelado en las series de las nitro dimetilanilinas y nitro dietilanilinas; no obstante, se presume que las reacciones transcurren según el mismo camino que en las nitro dibencilanilinas, ya que la 2-4 dinitro dimetilanilina y la 2-4 dinitro dietilanilina han dado los resultados negativos que se esperaba.

El benzaldehído procedente de radicales bencilos siempre fué aislado.

BASES NO REGISTRADAS

Durante la realización de este trabajo se prepararon

las siguientes sustancias no registradas en la literatura química, las cuales fueron confirmadas por análisis de las mismas o de sus derivados funcionales:

2-6 Dimetil N dibencil anilina

2-6 Dimetil N bencil anilina

2-6 Dimetil N bencil N nitroso anilina.

Donald P. Verneer

BIBLIOGRAFIA

- (1) a) E. Schmidt y H. Fischer. Ber., 63-1537 (1920).
b) E. Schmidt y Schunacher. Ber., 54-1414 (1921).
c) E. Schmidt. Ber., 59-1830 (1926).
d) E. Schmidt. Ber., 52-400 (1919).
- (2) I.R. Dorronsoro. Tesis Facultad C.E.F. y N., Buenos Aires
- (3) F. Allsop y J. Kenner. J. Chem. Soc., 123-2296 (1923)
- (4) Hodgson y Smith. J. Chem. Soc., 1509 (1931)
- (5) Braum. Ber., 49-1101 (1916).
- (6) Crowley, Milton, Tade y Todd. J. Chem. Soc., 1286 (1940)
- (7) Weissenberger. Monatsch., 33 - 821/41.
- (8) Leymann. Ber., 15 1234 (1882).
- (9) Senear, Rapport, Mead, Maynard y Koepfly.
J. Org. Chem. 11. 380 (1946).
- (10) Muriel y Turner. J. Chem. Soc., 694 (1945).
- (11) Groll. Ber., 19-198 (1886),
- (12) Bobranskii y Eker. J. Applied Chem. U. S. S. R. 14-524 (1941)
- (13) Chemical Abstracts. 36 8139⁴ (1942)
- (14) Holleman y De Mooy. Rec. Trav. Chim., 35-32 (1915).
- (15) R. D. Desai. J. Ind. Inst. Sci., 7-235/51 (1924)
- (16) Chemical Abstracts. 19 2645 (1925).
- (17) R. D. Desai. J. Ind. Chem. Soc., 5-425/31.
- (18) Chem. Z., 2234 (1823).
- (19) P. Van Romburgh. Rec. Trav. Chim., 2-40
- (20) Poe Liang. Org. Syn., 21-105
- (21) Hempel. J. Prakt. Chemie., 41-168

- (22) Hodgson y Nicholson. J. Chem. Soc., 473 (1941).
- (23) Hodgson y Smith. J. Chem. Soc., 1510 (1931).
- (24) Mc. Kessar Davidson y T. H. Reade. J. Chem. Soc.,
1702 (1939)
- (25) J. C. Earl y A. Mackney. J. and Proc. Royal Soc.
N. S. Wales., 68-58/60 (1935)
- (26) Hodgson y Nicholson. J. Chem. Soc., 474 (1941).
- (27) Meldola y Streatfeild. J. Chem. Soc., 51-441 (1887)
- (28) Noelting y Stricker. Ber., 19-546 (1886).
- (29) Baillie y Tafel. Ber., 22-72 (1899).
- (30) Baudisch. Ber., 39-4297 (1906).
- (31) Meldola y Streatfeild. Ber., 12-2251 (1886).

I N D I C E

	Pág.
I - INTRODUCCION	1
II - DEGRADACIONES	12
III - PARTE EXPERIMENTAL	
a) Preparación de las aminas terciarias	19
b) Degradación de aminas terciarias con tetranitrometano	34
IV - CONCLUSIONES	47
V - BASES PREPARADAS NO REGISTRADAS EN LA LITERATURA ...	47