

Tesis de Posgrado

Preparación de la monoetilnilina

Jarach, Pía C. M.

1951

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Jarach, Pía C. M.. (1951). Preparación de la monoetilnilina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0707_Jarach.pdf

Cita tipo Chicago:

Jarach, Pía C. M.. "Preparación de la monoetilnilina". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0707_Jarach.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

PREPARACION DE LA MONOETILANILINA

Pia C.M. Jarach

Tesis presentada ante la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, para optar al título de Doctor en Química.

Bases: 707

BUENOS AIRES

1951

Quiero agradecer profundamente al Dr. Rafael Labriola, padrina de esta tesis, su constante consejo y ayuda, lo que ha permitido la realización del presente trabajo.

Asimismo agradezco a Atanor S.A.M. el haber puesto a mi disposición todo el tiempo y el material necesarios.

I N D I C E

ALQUILACION DE LA ANILINA	Pág.	1
GENERALIDADES	"	1
METODO ADOPTADO	"	8
DISCUSION GENERAL	"	9
TECNICA EMPLEADA	"	18
CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS	"	19
METODO ANALITICO	"	21
a. Parte experimental orientativa	"	23
b. Determinación de la anilina	"	25
c. Determinación de la monoetilánilina ..	"	31
d. Determinación de la dietilánilina	"	35
ACCION DEL TIEMPO	"	36
ACCION DE LA CONCENTRACION DE ALCOHOL.....	"	37
ACCION DEL CATALIZADOR.....	"	38
ACCION DE LA TEMPERATURA	"	39
CONCLUSIONES	"	40
APENDICE	"	41
BIBLIOGRAFIA		



ALQUILACION DE LA ANILINA

La alquilación de la anilina se efectúa sustituyendo hidrógenos del grupo amino por radicales alquilo, con formación de mono- y di-alquil derivados, produciéndose generalmente una mezcla de ambos, en cantidades variables según las condiciones de la experiencia, catalizador empleado, etc.

En el presente trabajo se han estudiado particularmente los métodos tendientes a la formación de la monoetil-anilina, habiéndose elegido el método y el tipo de catalizador que, por su disponibilidad y eficacia podrá considerarse más conveniente. Sobre esta base se han determinado las condiciones óptimas de reacción con vistas a una aplicación industrial.

Se ha efectuado asimismo un estudio sobre los diversos métodos de determinación de mezclas de aminas aromáticas primarias, secundarias y terciarias con el fin de tener un procedimiento seguro en la valoración cuantitativa de las mezclas obtenidas.

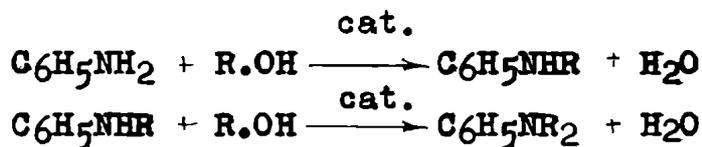
1. GENERALIDADES

Los principales métodos de preparación de las mono-alquil anilinas son los siguientes:

- a.) reacción entre la anilina y el alcohol correspondiente en presencia de catalizadores de deshidratación
- b.) reacción entre la anilina y un éter que contenga el radical a introducirse

c.) alquilación reductiva por reacción entre la anilina y un aldehído en presencia de un agente reductor

a.) Reacción entre la anilina y el alcohol correspondiente en presencia de catalizadores diversos.-



Entre los catalizadores ácidos de deshidratación el ácido sulfúrico es el más comunmente empleado. Según la literatura, calentando 1 p. de anilina, 3 p. de alcohol y 0.3 p. de ácido sulfúrico (relación anilina:alcohol = 1:6 aproximadamente; H_2SO_4 = 30 % sobre el peso de la anilina), durante 4 horas a 212° - 15° y 34-5 atmósferas, se obtiene una conversión del 88-90 % de la anilina, produciéndose una mezcla que contiene 60-2 % de dietilanilina, 35-40 % de monoetilánilina y 1.8-2.4 % de anilina (1). El porcentaje de dietilanilina no parece variar al aumentar la temperatura, la cantidad de catalizador, o agregando algo de dietilanilina. Calentando durante un tiempo más largo aumenta el porcentaje de dietilanilina a expensas del de la monoetil.

Según la U.S.P. 2.377.233 (2), calentando en autoclave de acero, con agitación, durante 3 horas a 210° , 744 g de anilina (8 moles), 368 g de alcohol anhidro (8 moles) y 41.2 g de ácido sulfúrico al 95 % (5.5 % sobre el peso de la anilina), se obtiene una mezcla que se destila y que contiene 49 % de anilina, 48 % de monoetilánilina y 3 % de dietilanilina. Para un buen rendimiento en monoetilánilina con poca formación del dietil-derivado, los autores

aconsejan emplear una relación anilina:alcohol que puede llegar hasta 5: 1.

La patente británica 553.448 (3) menciona un procedimiento semejante. Se calienta una mezcla de una parte de alcohol y 1-5 partes de anilina a una temperatura de 180-230° en presencia de ácido sulfúrico en cantidad suficiente para catalizar eficazmente la reacción. El tiempo de calentamiento no deberá ser mayor de dos horas para 230°, 4 horas para 220°, 8 horas para 210°, 16 horas para 200°, 32 horas para 190°, 64 horas para 180°. De esta patente se desprende que la velocidad de reacción parece duplicarse regularmente por cada 10 grados de aumento de temperatura.

Por su semejanza se consideran también los procedimientos de preparación de la monometil-anilina. Según Tsuipin (4), las condiciones óptimas de preparación de la monometil-anilina a partir de anilina, alcohol metílico y ácido sulfúrico son: exceso del 50 % de alcohol y calentamiento durante 10 horas a 180-200°. La cantidad de ácido sulfúrico es de secundaria importancia. Disminuyendo el exceso de alcohol metílico, aumenta la anilina sin reaccionar, no pudiéndose separar completamente los componentes de la mezcla por tratamiento con ácido sulfúrico.

El ácido sulfúrico puede reemplazarse por ácido clorhídrico; según Ullmann (5), calentando cantidades equimoleculares de clorhidrato de anilina y alcohol etílico a 180° y enfriando, cristaliza un 70 % de monoetilani lina en forma de clorhidrato. El rendimiento en monoetil-derivado es de los más

elevados, sin embargo, además de tener que poner luego en libertad la base a partir del clorhidrato, con el consiguiente consumo de álcali, el empleo de ácido clorhídrico está limitado por su fuerte acción corrosiva.

T.B. Johnson y otros autores (6) estudiaron las condiciones más favorables para la preparación de dietilanilina a partir de clorhidrato de anilina y alcohol etílico, en cuanto a proporción de reactivos, temperatura de reacción, tiempo de calentamiento, catalizadores a emplearse, etc. Trabajando con un exceso de alcohol, condición por lo tanto que hay que evitar en la preparación del monoetil-derivado, y calentando durante 8 horas a 175-180° (presión 19-22 atmósferas), obtuvieron un rendimiento del 87-91 % en dietilanilina. Las proporciones de los reactivos fueron las siguientes: clorhidrato de anilina 100 g, alcohol 360 g (aproximadamente una relación de 1 a 10), bromuro de sodio 10 g, cloruro de cobre 5 g, cloruro de calcio 10 g.

También los óxidos metálicos son catalizadores recomendados para la preparación de alquil-anilinas, especialmente el Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , etc. Se obtienen generalmente mezclas de mono- y di-alquilanilinas, variables según las proporciones de catalizador. El óxido férrico y los óxidos mixtos parecen actuar más suavemente, dando sólo monoalquilanilinas; por agregado de un 10 % de Fe_2O_3 al óxido de aluminio, se elimina la formación del dialquil-derivado (7). El rendimiento máximo en monoetil-anilina obtenido por Shuikin (7), partiendo de 1 mol de anilina y 2 moles de alcohol, con 60-70 % de Fe_2O_3 a 350° y 375°, fué del 59.7 y 57.5 % respectivamente.

El mismo Shuikin en un trabajo anterior (8) hizo un estudio comparativo de los diversos óxidos y mezclas de óxidos como catalizadores, estableciendo la temperatura de máxima conversión para cada caso. Empleó como recipiente de reacción un tubo de vidrio de 15 mm de diámetro y 30 cm de longitud, con el catalizador dispuesto en capas y secado a 150°. La solución de anilina-alcohol etílico en proporción de 2 a 2.9 moles se introdujo en el recipiente de reacción a una velocidad de 12 cm³/h. El cuadro siguiente resume los resultados obtenidos:

<u>Catalizador</u>	<u>temp. conversión maxima</u>	<u>anilina convertida</u> (%)	<u>monoetil- anilina</u> (%)	<u>dietil- anilina</u> (%)
Al ₂ O ₃	350°	67.5	64.4	3.2
Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ (10 %)	375°	52.9	52.2	0.7
Al ₂ O ₃ -SnO(10 %)	375°	50.2	48.7	1.5
Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ (20%)	375°	43.2	43.2	rastros
Al ₂ O ₃ -NiO(5 %)	350°	38.5	38.5	0.1
Al ₂ O ₃ -ZnO(10%)	350°	31.6	31.6	rastros

Según A. Mailhe y colaborador, haciendo pasar un volumen de anilina con dos volúmenes de alcohol 95 % sobre alúmina calentada a 350-380°, se obtienen dos capas líquidas; la inferior contiene agua, alcohol y éter formado por deshidratación del alcohol, y la superior es un líquido amarillo, mezcla de anilina, etil- y especialmente dietil-anilina, que se separan por fraccionamiento (9). En todos estos casos hay pérdidas, que pueden llegar a ser considerables, pues parte del alcohol etílico se convierte en etileno y éter etílico.

Para la preparación de la mono- y di-metilanilina, se usa como catalizador metálico, además de la alúmina, el ThO₂

u ZrO_2 a $400-500^\circ$. La alúmina después de largo uso se pone par-
da, pudiéndose regenerar por ignición (10).

Una patente norteamericana (11) menciona el uso del trifluoruro de boro como catalizador para la introducción de radicales alquilo sobre el nitrógeno amínico. 2-3 Moles de anilina con 10-13 moles de alcohol y 0.75-2 moles de BF_3 gaseoso en autoclave a $180-215^\circ$ durante 15-24 horas, dan cantidades variables de mono- y di-etilanilina. La mezcla se lava con álcali diluido y se fracciona. La formación de monoetilanilina se ve favorecida por las temperaturas elevadas, una elevada proporción de alcohol y de BF_3 . 3 Moles de anilina, 13 moles de alcohol y 0.75 moles de BF_3 a 180° durante 17 horas dan 69 % de monoetilanilina y 26 % de anilina. Parece no haber formación de dietilanilina. El BF_3 no se envenena fácilmente, y puede recuperarse con facilidad.

Otros catalizadores empleados son los haluros de zinc o de cobalto (12), especialmente para la introducción de grupos alquilo de muchos átomos de carbono, además de níquel metálico, cobre, hierro, cobalto, etc. (13) y (14).

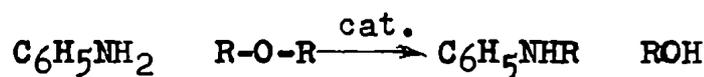
En presencia de asbesto purificado por digestión con ácido clorhídrico, embebido en nitrato de torio y calentado hasta descomposición completa del nitrato, la anilina y el alcohol dan 67 % de conversión a 390° . Con metanol la conversión alcanza el 75 % (15).

El gel de sílice es asimismo un catalizador eficaz para la alquilación de la anilina, pero su eficacia disminuye rápidamente después de la primera hora. Si el catalizador no se lleva nunca a altas temperaturas en presencia de los reactivos, esta

disminución será menos pronunciada. El porcentaje de los alquil-derivados encontrados a temperaturas aproximadamente óptimas, son los siguientes:

<u>relación anilina- alcohol</u>	<u>temperatura</u>	<u>conversión</u>	<u>relación monoetil- diétilanilina</u>
1 : 1.5	385°	41.5 %	5 : 1
1 : 2.05	385°	60 %	7 : 2

b.) Reacción entre la anilina y un éter que contenga el radical a introducirse.



La reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 150° y 450° y a presiones elevadas, entre 10 y 150 atmósferas, en presencia de catalizadores de eliminación de agua, tales como el gel de alúmina peptizada, gel de sílice, óxido de torio, etc. (17) y (18).

La anilina con éter dietílico a 320° y 150 atmósferas en presencia de alúmina peptizada, da un rendimiento de un tercio de etil- y dos tercios de dietil-anilina (18).

c.) Alquilación reductiva por reacción entre la anilina y un aldehído en presencia de un agente reductor.

Las reacciones de reducción y de alquilación son simultáneas; en lugar de anilina puede usarse nitrobenceno que va a su vez a ser reducido. Los agentes de reducción son el hidrógeno en presencia de PtO₂ (19) (rend. 41 % en monoetil-anilina); zinc y ácido sulfúrico (20); hidrógeno en presencia de níquel Raney (19). El acetato de sodio o cualquier sal al-

calina de un ácido orgánico débil sirve como agente de condensación (21). Con un mol de anilina, 2 moles de acetaldehído, 10-20 g de AcONa fundido, Ni Raney e hidrógeno a 3 atmósferas, se obtiene un 58 % de monoetilanilina (19).

Finalmente cabe mencionar dos procedimientos que dan buenos rendimientos en el monoalquil-derivado, si bien presuponen la preparación previa del agente de introducción de los radicales alquilo. El primero emplea el alcoholato de aluminio, $\text{Al}(\text{OEt})_3$ como agente alquilante de la anilina; al Al_2O_3 que es el subproducto, no reacciona con los otros productos de la reacción. A partir de 24 g de $\text{Al}(\text{OEt})_3$ y 36 g de anilina en tubo cerrado a 350° , se obtuvo un rendimiento del 91 % en monoetilanilina. (22) El segundo lleva a cabo la etilación por reacción entre la anilina y el p-toluensulfonato de etilo en presencia de KOH. 1 Mol de anilina, 2 moles de hidróxido de potasio y 0.5 moles de éster, dan 80 % de monoetilanilina (23).

Sin embargo, desde el punto de vista de una preparación industrial, ninguno de estos dos procesos, a pesar de sus buenos rendimientos, podría tener buenas aplicaciones, debido al elevado costo y a las dificultades de las preparaciones.

2. METODO ADOPTADO

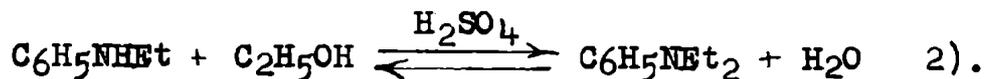
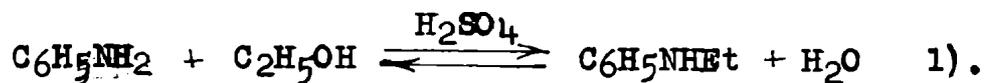
De los métodos generales expuestos, se ha adoptado el de alquilación directa de la anilina con alcohol etílico en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. Si bien este método es conocido, no se sabe de trabajos sistemáticos que señalen las condiciones óptimas de reacción con vista a una aplicación industrial. La dietilación es la operación más frecuentemente realizada en este sentido, y la mejor estudiada. Asi-

mismo existen trabajos similares, para la dimetilación.

Empleando como catalizador ácido sulfúrico por las múltiples ventajas prácticas que presenta con respecto a los demás catalizadores, se han estudiado las condiciones óptimas de reacción en cuanto a temperatura, tiempo de reacción, concentración de sustancias reaccionantes y concentración de catalizador con vistas a una formación preferencial de etil-anilina.

3. DISCUSION GENERAL.

Las ecuaciones:



que normalmente se emplean para formular la alquilación de la anilina, se suelen considerar como representativas de dos equilibrios químicos, pues, partiendo de determinadas concentraciones de sus componentes, se alcanzan estados estacionarios de la reacción, que no se modifican por acción del tiempo en condiciones adecuadas de reacción, pero que son susceptibles de variar al modificarse la masa de los componentes y del catalizador. Si se parte de una mezcla equimolecular de anilina alcohol con una concentración de ácido sulfúrico correspondiente al 6.5 % del peso de la anilina, y se calienta durante 3 horas a 220-22° y 22-23 atmósferas de presión, se llega a un producto de etilación cuya composición está representado por los siguientes valores:

Anilina : 28-32 %

Etilanilina : 54-59 %

Dietilanilina : 10-12 %

los que no se modifican por más prolongados tiempos de reacción.

Evidentemente se trata de dos reacciones sucesivas que se cumplen en igualdad de condiciones, lo que complica extraordinariamente el estudio cinético de esta reacción. Las dos reacciones se comportan aparentemente como sistemas reversibles, lo que ocurre, como es sabido, cuando ambas velocidades de formación y de descomposición, se igualan.

Si consideramos la reacción 1), haciendo caso omiso por el momento de la reacción simultánea representada por 2), debemos inferir que la velocidad de hidrólisis de la monoetilánilina, si existe, es inferior a la de su formación; se llega a tener un 69 % como valor máximo de monoetilánilina (12 % de dietilanilina corresponden a 10 % de monoetil), o sea que la velocidad de hidrólisis de la monoetilánilina sería aproximadamente un tercio de la de formación de ésta según 1).

Si se parte por lo tanto de una mezcla de etilánilina y agua en relación molar bajo las mismas condiciones experimentales anteriores, se debería alcanzar aproximadamente un 30 % de hidrólisis. Dicha experiencia tuvo que efectuarse en presencia de alcohol, debido a la insolubilidad de la anilina en agua. En estas condiciones parte de la etilánilina indefectiblemente pasa a dietil, disminuyendo su masa y por lo tanto su acción. Debe entonces presumirse que la cantidad de anilina formada será menor. A continuación se detalla la experiencia efectuada:

EXPERIENCIA Nº 9Carga

PhNH ₂ t	H ₂ O	Relación mojar	H ₂ SO ₄	EtOH	Tiempo	Temp.	Presión
(g)	(g)	-	(g)	(g)	(h)	(°C)	(atm.)
242	36	1:1	12.2 (")	40	3	216-22	24-28

(") 6.5 % sobre la etilanilina considerada como anilina

Composición final

PhNH ₂	PhNH ₂ t	PhNH ₂ t ₂
3 %	73 %	24 %

La etilanilina prácticamente no se hidroliza (la anilina formada alcanza solamente el 3 %), produciéndose en cambio una apreciable cantidad del etil-derivado terciario.

A fin de evitar el efecto del alcohol se hizo otra experiencia partiendo de sulfato de etilanilina, o sea de una mezcla equimolecular etilanilina-ácido sulfúrico, con la cantidad de agua equivalente a la monoetil presente, obteniéndose así un sistema homogéneo:

EXPERIENCIA Nº 10 (")Carga

PhNH ₂ t	H ₂ O	H ₂ SO ₄	Relación molar et. : agua : sulf.	Tiempo	Temperatura
(g)	(g)	(g)	-	(h)	(°C)
40	6	32.6	1 : 1 : 1	4	210°-16°

(") Esta experiencia se llevó a cabo en ampollas de vidrio

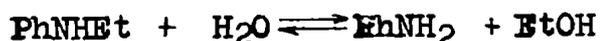
Se produce un líquido amarillo-verdoso espeso. Una vez neutralizado con soda alcohólica, destilado el alcohol y filtrado el precipitado, se lavó la base y se la extrajo con éter. La composición del producto obtenido fué la siguiente:

Composición final

PhNH ₂	PhNH ₂ Et	No acetilable
4 %	73 %	23 %

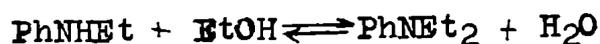
La elevada proporción de "no acetilable" no puede corresponder a dietilanilina; un ensayo para la identificación de difenilamina como supuesto producto secundario no acetilable dió resultado negativo. Sin embargo, en estos tipos de reacciones, son muchos los productos secundarios que pueden formarse; algunos autores (24) en un estudio realizado sobre la preparación de dimetilanilina a partir de etilanilina y alcohol en presencia de ácido sulfúrico en determinadas condiciones, señalan la formación de un 8 % de p,p'-tetrametildiaminodifenilmetano, y de un 0.6 % de dimetil-p-toluidina.

Aún con las condiciones extremas de reacción de la Experiencia Nº 10 no se consigue demostrar la existencia de una reacción de hidrólisis de la etilanilina según la ecuación:



reacción cuya velocidad debería ser bien apreciable, de tratarse de un equilibrio químico. Debemos señalar que en esta experiencia, como en la anterior, se ha dado como anilina formada toda amina primaria susceptible de reaccionar con el cloruro de picrilo (ver método analítico), mientras seguramente un cierto porcentaje de aminas primarias corresponderá a productos de reordenamiento, o sea etilados en el núcleo, con su función -NH₂ libre.

Considerando, de acuerdo a lo que se viene exponiendo, que la reacción:



debería tener también el carácter de un proceso reversible, se ha preparado una mezcla homogénea de dietilanilina-agua-ácido

sulfúrico-alcohol como sigue:

EXPERIENCIA Nº 11(")

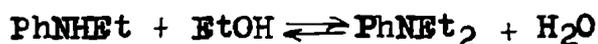
Carga

PhNEt ₂	H ₂ O	H ₂ SO ₄	Relación molar diel.-agua	EtOH	Tiempo	Temper.
(g)	(g)	(g)		(g)	(h)	(°C)
49.6	6	2.7	1 : 1	40	4	210-16

(") Esta experiencia se llevó a cabo en ampollas de vidrio

para examinar dicha propiedad. Se obtuvo solamente un 5 % de acetilable expresado como etilanolina.

Debemos deducir por lo tanto, que la reacción



tampoco conduce a un equilibrio, o, por lo menos, la velocidad de la reacción de hidrólisis de la amina terciaria es despreciable con respecto a la de su formación. Cabe esperar pues, que en la preparación de la dietilanolina se llegue a una conversión prácticamente total.

Partiendo de una mezcla de anilina-alcohol, la formación de dietilanolina está supeditada a la cantidad de alcohol presente. Efectivamente, según el gráfico Nº 2 que abarca las experiencias de 1 a 8, vemos que la dietilanolina va aumentando a medida que aumenta la concentración molar de alcohol, pero se mantiene constante luego. Al mismo tiempo se mantiene constante la conversión. La única variable de esta serie de experiencias ha sido la concentración de alcohol, habiéndose mantenido el catalizador ácido en una concentración constante del 6.5% sobre la anilina inicial. Puede suponerse que en cierto momento la cantidad de agua formada diluye el ácido de tal modo que su concentración ya no es suficiente para catalizar la transformación de la monoetil- en dietil-anilina. Se hizo entonces una ex-

perencia empleándose una cantidad de ácido calculada de tal modo que su dilución final por acción del alcohol y por acción del agua formada sea sensiblemente igual (en este caso ha de esperarse una mayor formación de agua) a la dilución final del ácido que se obtiene partiendo de una mezcla equimolecular de anilina-alcohol.

EXPERIENCIA Nº 7

Carga

PhNH ₂	EtOH	Relación molar anil.-alc.	H ₂ SO ₄	Tiempo	Temp.	Presión
(g)	(g)		(g)	(h)	(°C)	(atm.)
93	230	1 : 5	32.5 (¹¹)	3.5	210-17	34-36

(¹¹) 35 % sobre el peso de la anilina

Composición final

PhNH ₂	PhNH ₂ Et	PhNEt ₂
3 %	41 %	56 %

Volviendo al gráfico Nº 2, se ve que en estas condiciones la anilina prácticamente desaparece mientras la dietilanilina crece fuertemente en parte también a expensas del monoetil-derivado de tal modo que, a partir de un cierto instante, las únicas bases presentes en el sistema son la monoetil-y la dietil-anilina y la única reacción que tiene lugar es la de etilación de la base secundaria. Puede esperarse que un ulterior calentamiento lleve a una mayor formación de base terciaria; efectivamente, aumentando el tiempo de reacción de 3 a 6 horas se obtuvieron los siguientes resultados:

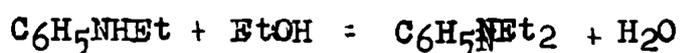
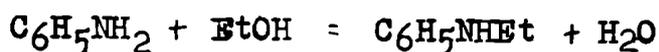
EXPERIENCIA Nº 8

Composición final

PhNH ₂	PhNH ₂ Et	PhNEt ₂
-	19 %	81 %

Cabe mencionar aquí el trabajo de N.G. Laptev (1), quien, calentando durante 4 horas a 212-15° y 34-35 atm. una mezcla de anilina-alcohol en relación molar 1 a 6, en presencia de un 30 % de ácido sulfúrico sobre el peso de anilina, obtiene un 60-2 % de dietil-anilina, 35-40 % de monoetilanilina y 1.8-2.4 % de anilina, datos que concuerdan bastante bien que los hallados en este trabajo.

De las experiencias expuestas debemos deducir que las reacciones;



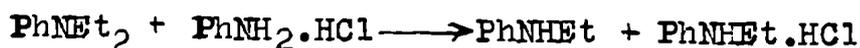
no pueden considerarse de equilibrio químico; deben considerarse en cambio, como dos reacciones simultáneas y sucesivas cuyas velocidades instantáneas relativas dependen de la concentración instantánea de las respectivas sustancias reaccionantes. Una vez alcanzada una cierta concentración de monoetilanilina, la velocidad de etilación de ésta es mayor que su velocidad de formación, siempre de hallarse en presencia de un exceso de alcohol, de tal suerte que la reacción de etilación del monoetil-derivado deba considerarse de primer orden. La etilación de la anilina deberá considerarse en cambio, como reacción de segundo orden o bimolecular.

Labilidad de los grupos $-\text{C}_2\text{H}_5$ de la dietilanilina.

En base a un trabajo de I. Gershizon y R.P. Lastovskii (15), según el cual la anilina y la dietilanilina en presencia de ácido clorhídrico o de ácidos toluensulfónicos reaccionan dando una mezcla que contiene una cantidad equivalente de monoetilanilina, tratamos de comprobar esta acción "etilante" de

la dietilanilina, en presencia de ácido sulfúrico.

La reacción debe, al parecer, ser la siguiente:



Según los autores, la presencia de anilina libre al comienzo, así como un exceso de dietilanilina, favorecen la formación del monoetil-derivado. Obtuvieron los mejores resultados (40 % de PhNHEt) partiendo de una mezcla de 0.33 moles de anilina, 1 mol de dietilanilina y 0.1 mol de ácido 2,4-toluendisulfónico, calentando durante 8 horas a 180-200°. Parte de los grupos -C₂H₅ se pierden como C₂H₄ y parte, en presencia de ácido clorhídrico, como cloruro de etilo.

Por nuestra parte, partiendo de una mezcla de la siguiente composición:

EXPERIENCIA Nº 12

PhNH ₂ (g)	PhNEt ₂ (g)	Relación molar	H ₂ SO ₄ (g)	Composición inicial		
				PhNH ₂ (%)	PhNHEt (%)	PhNEt ₂ (%)
47	112	0.5:0.75	25(")	29	7	64

(")15.5 % sobre la mezcla total

calentando durante 6 horas a 220° aproximadamente, obtuvimos un producto de reacción en parte resinoso, con fuerte olor a H₂S. De los 159 gramos iniciales de aceites, solamente 66 g pudieron arrastrarse con vapor de agua. La composición final del aceite arrastrado y lavado fué la siguiente:

PhNH ₂	PhNHEt	PhNEt ₂
26 %	7 %	67 %

Aumentando la concentración inicial de dietilanilina de acuerdo a la siguiente experiencia:

EXPERIENCIA Nº 13

(a la vuelta)

EXPERIENCIA Nº 13

PhNH ₂	PhNEt ₂	Relación molar	H ₂ SO ₄	Composición inicial		
				PhNH ₂	PhNH ₂ Et	PhNEt ₂
(g)	(g)		(g)	(%)	(%)	(%)
46	223	0.5-1.5	14.7 (")	17	-	83

(") 5.5 % sobre la mezcla total

al cabo de 6 horas de calentamiento a 210° (10 atm. de presión), se obtienen los siguientes valores:

Composición final

PhNH ₂	PhNH ₂ Et	PhNEt ₂
9 %	29 %	62 %

Como en la experiencia anterior, en ésta también se observa formación de ácido sulfhídrico, de productos resinosos no volátiles y olor que recuerda el de las carbilaminas.

Siendo la disminución total de la dietilanilina del 21 %, habiendo en cambio disminuído solamente en un 8 % la anilina, debe considerarse que un 16 % de monoetil proviene de la interreacción anilina-dietilanilina. Como analíticamente se ha encontrado un 29 % de monoetilanilina, la diferencia, o sea el 13 %, debe suponerse como proveniente de una reacción de transposición de los etilos del nitrógeno al núcleo, proceso que es conocido para esta clase de bases y en condiciones experimentales semejantes a las que se usan en estas experiencias.

Comparando estos resultados con los obtenidos por los dos autores mencionados, vemos que, en presencia de ácido sulfúrico, la acción "etilante" de la dietilanilina sobre la anilina es mucho menor, según ya lo expresaron los mismos.

4. TECNICA EMPLEADA.

Casi todas las experiencias se llevaron a cabo en un autoclave de hierro, de 500 cm³ de capacidad, con tapa a bridas, sumergido en un baño de aceite calentado eléctricamente y mantenido en la temperatura deseada por medio de un termoregulador. El autoclave estaba provisto de manómetro, vainas para termómetros y tubo de descarga.

Las experiencias sobre velocidad de reacción y otras que se especifican de modo especial, se efectuaron en ampollas de vidrio Jena, de aproximadamente 60-100 cm³ de capacidad, cerradas al soplete. Tanto el autoclave como las ampollas se llenaron hasta aproximadamente la mitad de su volumen, a fin de mantener un espacio libre constante. En el cálculo de las cargas se tuvo en cuenta la tensión de vapor del alcohol a las determinadas temperaturas.

Una vez terminada la reacción, se destiló a baño maría el exceso de alcohol, se neutralizó con solución de hidróxido de sodio diluída, se filtró cuando fué necesario, se lavó con la menor cantidad posible de agua a fin de evitar excesivas pérdidas por disolución de las bases, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se analizó. En algunos ensayos se efectuó la neutralización con alcoholato de sodio antes de proceder a destilar el exceso de alcohol. A veces, cuando fué necesario, separar pequeñas cantidades de aceites, se prefirió extraerlos con éter. En las experiencias que llevaron a la formación de muchos productos resinosos, se sometió el producto de reacción a un arrastre con vapor de agua, a fin de separar los aceites volátiles.

En los primeros ensayos se procedió a destilar

también los aceites antes del análisis, con lo cual la composición del etilado sufría cierta alteración: se abandonó este método en todos los ensayos sucesivos.

5. CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS.

	Peso Mol.	P.Eb. a 760mm	D_4^{20}	n_D^{20}	Fuente (2)
Anilina	93.06	184.4	1.022	1.5863	experimental
		184.2	1.022	1.5859	
Etilanilina	121.18	204.7	0.963	1.559	I.C.T.
		206.0	0.963	-	C.E.H.
		205.0	0.960	1.5541	experimental
Diethylanilina	149.23	216.3	0.934	1.5421	I.C.T.
		217.0	0.935	-	C.E.H.
		217.0	0.934	1.5415	experimental

I.C.T. - International Critical Tables

C.E.H. - Chemical Engineering Handbook

(2) B.C.Green y J.W. Spinks - "Equilibrium diagrams for binary mixtures of aniline, ethylaniline and diethylaniline" - Can. J. Research 23,629 (1945)

Tensión de vapor de la anilina

Temp. °C	mm Hg	Temp. °C	mm Hg
175	600	139	200
169	500	119	100
162	400	102	50
151	300	77	15

Solubilidades

Anilina en agua a 25°3,5 g/100 cm ³
Anilina en agua a 90°6,4 g/100 cm ³
Agua en anilina a 25°5.0 g/100 cm ³
Agua en anilina a 90°9.9 g/100 cm ³

Anilina en alcoholsolubilidad completa
Anilina en étersolubilidad completa

Etilanilina en aguaprácticamente insoluble
Etilanilina en alcoholsolubilidad completa
Etilanilina en étersolubilidad completa

Dietilanilina en agua a 12°1,44 g/100 cm³
Dietilanilina en alcoholmuy soluble
Dietilanilina en étermuy soluble

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

ANILINA - ETILANILINA

PRESION 76 CM

°C

205

200

195

190

185

80

20

60

40

40

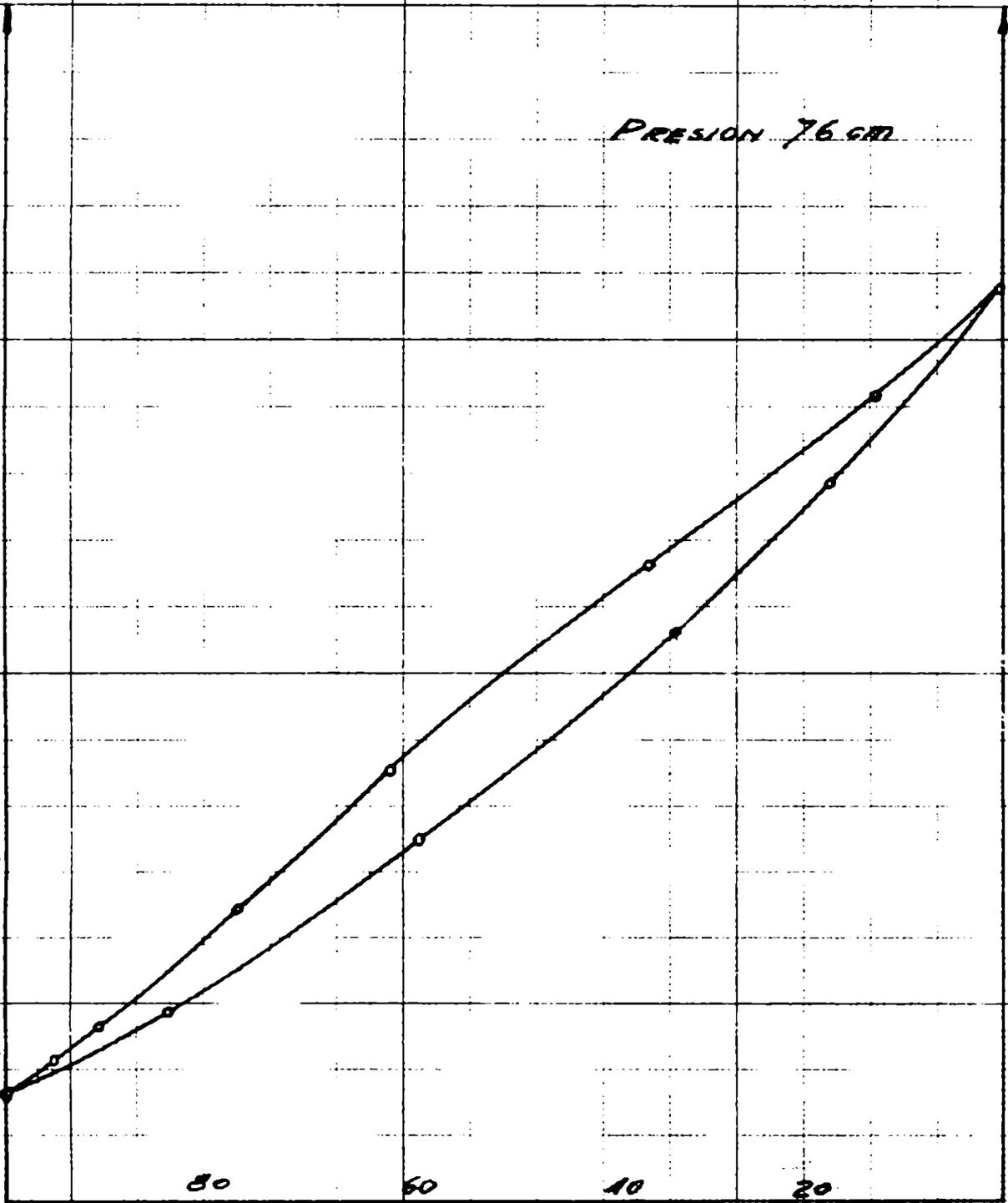
60

20

80

100
MOL %

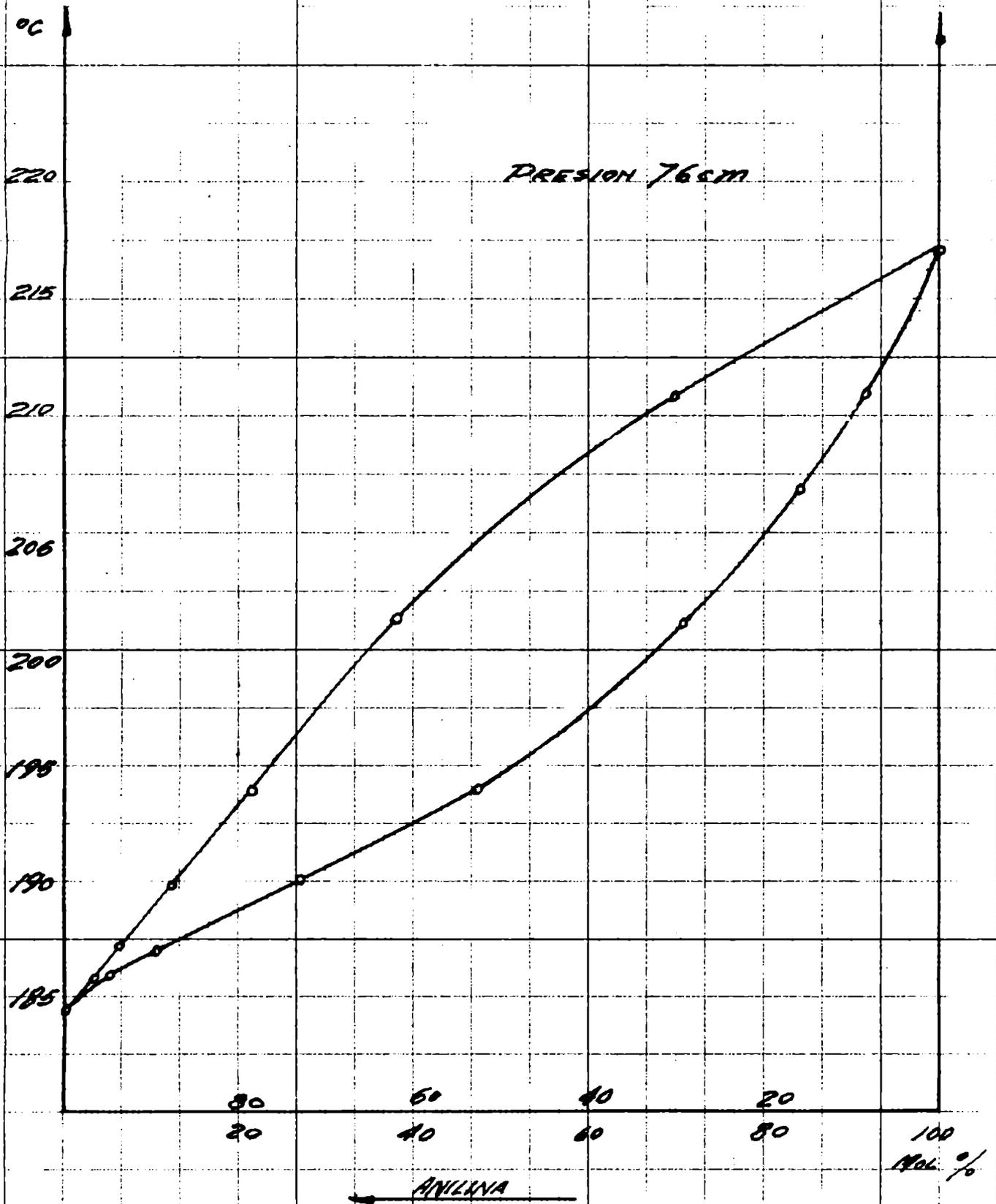
ANILINA



50

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

ANILINA - DIETILANILINA



1-A9

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

ÉTILANILINA - DIÉTILANILINA

PRESION 760 mm.

°C
220

215

210

205

80
20

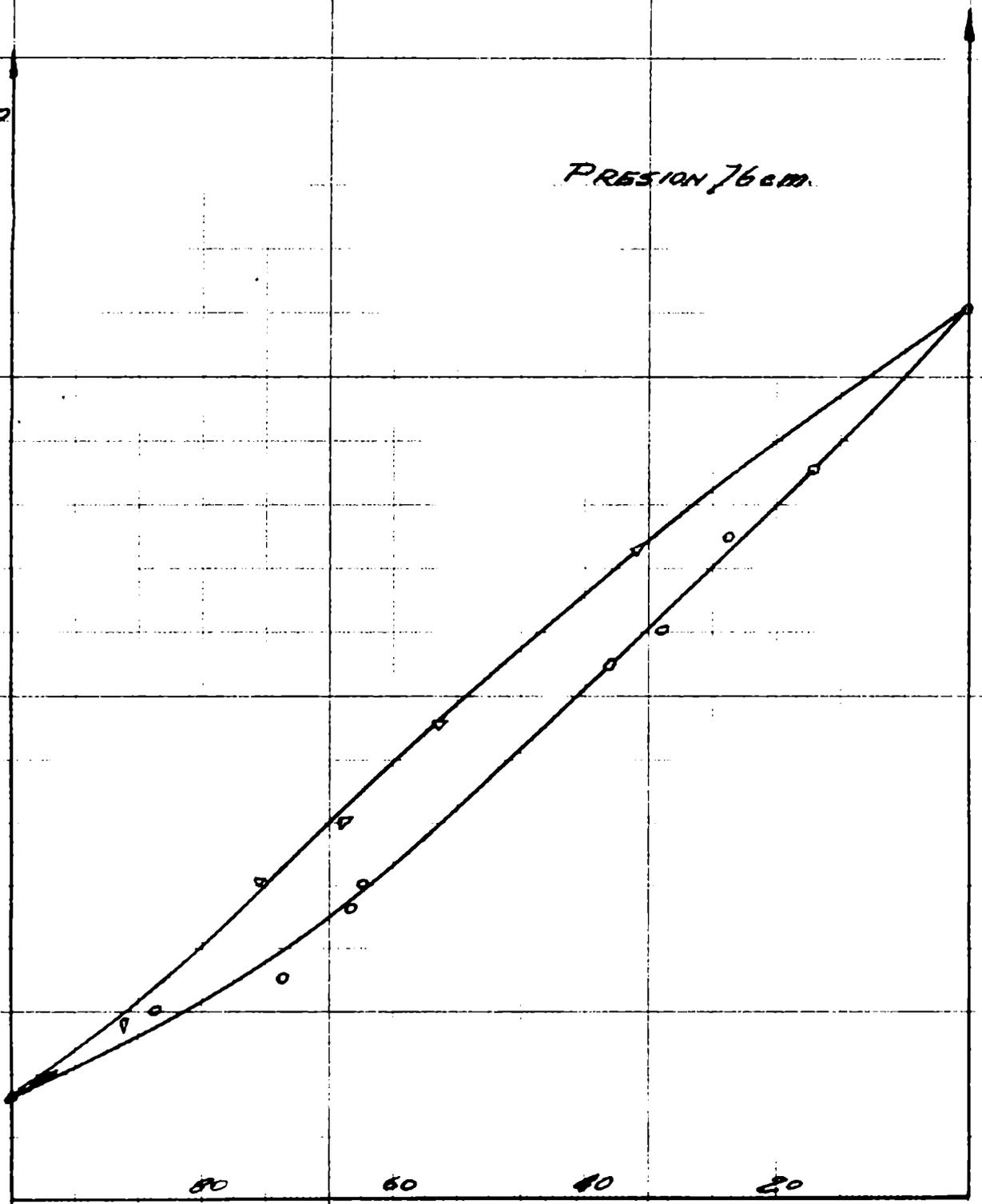
60
40

40
60

20
80

100
MOL %

ÉTILANILINA



6. METODO ANALITICO - RESOLUCION CUANTITATIVA DE UNA MEZCLA DE AMINAS AROMATICAS PRIMARIA, SECUNDARIA Y TERCIARIA.

La separación de los tres componentes en forma absoluta por fraccionamiento no es posible debido a la proximidad de sus respectivos puntos de ebullición, salvo que se usen columnas de destilación muy eficientes. Las mezclas se resuelven generalmente por valoración directa de dos de sus componentes (la amina primaria y la secundaria), deduciéndose el porcentaje del tercero ya sea por medio de una determinación global de la función amina presente, restándose los valores hallados para la primaria y la secundaria, o por simple diferencia de la pesada total.

Para una separación cuantitativa de la amina primaria se aprovecha la reactividad del grupo amino, capaz de diazotarse y, como tal, copularse con determinadas sales o ácidos orgánicos con formación de colorantes.

En base a este principio se ha creado un método de titulación directa con nitrito de sodio 0.5 N en solución ácida que contiene bromuro de potasio.(26). El KBr acelera la diazotación de la amina primaria y la formación de la nitrosoamina de la amina secundaria, pero no la nitrosación de la amina terciaria. Para valorar la amina primaria, se separa el diazo derivado de la mezcla y se copula con el ácido 2-amino-5-naftol-7-sulfónico, con formación del colorante correspondiente. Un método semejante aconseja la titulación de los clorhidratos de aminas a 0° C con NaNO_2 0.2 N (27).

Frente a los anhídridos de ácidos (acético, maleico, succínico, ftálico, etc.) un hidrógeno de la amina primaria y el de la secundaria, son igualmente sensibles, formándose los

correspondientes acil-derivados; la amina terciaria aceitosa, que no reacciona, puede separarse de la capa acuosa(28)(29)(30)(31)(32)(33)(34)(35)(36)(37).

Asimismo, con ácido toluensulfónico (38) se forman las toluensulfonamidas de las aminas primarias y secundarias en benceno y piridina (baño de hielo). La amina terciaria, inalterada, se destila con vapor y se extrae con HCl de una solución clorobencénica. De la mezcla de toluensulfonamidas se separa la de la amina primaria por extracción con NaOH 1 N. Ambas se hidrolizan hirviendo con HCl 6 N, durante 75-100 horas. Las aminas libres se titulan en medio ácido con álcalis standard (método potenciométrico).

Del mismo modo, tratando una mezcla de mono- y dietilnilina por debajo de 20° con ácido clorosulfónico, se forma el ácido sulfámico correspondiente a la amina secundaria, el cual, al agregar hidróxido de sodio acuoso, permanece en solución. Se separa la dietilnilina aceitosa que ha quedado inalterada, y el ácido sulfámico de la monoetil se hidroliza por largo calentamiento con ácido sulfúrico a reflujo. Agregando luego álcalis, puede separarse la etilnilina pura (39)(40)(41).

Otro método para la determinación directa de la amina primaria se basa en la diferente reactividad del hidrógeno del grupo $-NH_2$ frente al cloro del cloruro de picrilo, con respecto al hidrógeno del grupo $-NHR$, método del cual nos ocuparemos con más detalle luego.

Sobre los mismos principios enunciados han sido creados otros procedimientos, con algunas variantes; P. Grigoriev (42) diazota las aminas primarias con ácido nitroso y determina gasométricamente el nitrógeno que se desprende por descomposición del diazo-derivado; acetilación con anhídrido

acético y determinación del exceso de anhídrido por hidrólisis seguida de una titulación del exceso de agua por el reactivo de Karl Fisher (43); tratamiento con anhídrido 3-nitro ftálico (44).

Cabe mencionar un método que se basa en la medición del ascenso térmico que tiene lugar al reaccionar la anilina con el anhídrido acético (45); otro que se funda en la formación del tri-bromo derivado de la anilina por titulación con agua de bromo; la copulación de la anilina con aldehidos aromáticos; su precipitación como sulfato de anilina, etc.

En resumen, la resolución de una mezcla de aminas aromáticas, primaria, secundaria y terciaria, exige por lo menos dos determinaciones directas. A título de ejemplo, el Berl-Lunge aconseja la diazotación y copulación de la amina primaria por un lado, y, por otra parte, la medición del ascenso térmico al reaccionar la mezcla con anhídrido acético, en solución xilólica. A tal efecto trae una tabla de los ascensos térmicos en función de la composición de mezclas standard. Del ascenso total medido se resta el ascenso correspondiente a la anilina determinada según el método anterior. El ascenso restante corresponde a la monoetil-anilina, deduciéndose asimismo de la tabla el porcentaje de amina terciaria.

a. Parte experimental orientativa.

Se ensayó la determinación directa de la anilina por formación del diazoico correspondiente y su ulterior copulación para formar el colorante, usándose a tal efecto, diversos ácidos y sales (ácido naftil-amino disulfónico, ácido- β -naftalin amino disulfónico, β -naftol sulfonato de sodio).

Según la literatura (45) con mezclas de elevados porcenta-

jes de anilina, el método da resultados altos pues el cloruro de sodio, adicionado para precipitar el colorante, hace precipitar además el reactivo (sal copulante).

Aunque no se ensayó el método a fondo, la mayor dificultad hallada consistió en determinar con exactitud el punto final de la titulación con el ácido o la sal copulante sobre el diazoico de la anilina. Se trató de observar para eso el momento en que ya no precipita colorante, recurriéndose también a determinar el exceso de copulante en la reacción, por formación de un colorante externo, por medio de gotas sobre un papel de filtro. Se trató de que el colorante externo formado tuviera color diferente al de la solución. En ambos casos el punto final resultó ser muy dudoso.

Se hicieron ensayos para la titulación directa de la anilina y etilanilina con nitrito de sodio, con formación del diazoico de la amina primaria y del nitroso derivado aceitoso de la secundaria, y posterior separación de este último, como asimismo la determinación del ascenso térmico que tiene lugar al reaccionar la mezcla de las bases con anhídrido acético. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios.

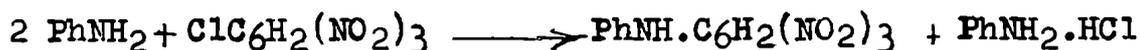
Por otra parte, una determinación acidimétrica total de la función amina presente no es sencilla, por el débil carácter básico de las aminas, no obstante haberse usado disolventes tales que aumentan su basicidad. Para eso se empleó una mezcla de alcohol isopropílico/glicol = 1/1, según S.R. Palit (46). El color obscuro de las mezclas que resultan de la etilación, dificulta más el viraje, no siendo eficaz el carbón para su decoloración a bajas temperaturas. En cuanto a una titulación potenciométrica, hay que disponer de un aparato muy sensible, capaz de acusar

pequeñas variaciones de pH correspondientes a la basicidad de las tres diferentes aminas, muy próximas entre sí.

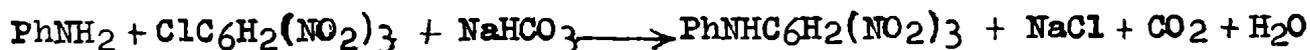
La resolución de la mezcla se encaró definitivamente determinando por un lado la anilina por medio de cloruro de picrilo, y acetilando por otro las aminas primaria y secundaria. Por diferencia se halla la terciaria, o sea la dietil-anilina

b. Determinación de la anilina por medio de cloruro de picrilo.

El método primitivo, descrito por Linke y colaboradores (47), consiste, en sus líneas generales, en lo siguiente: la anilina reacciona con el cloruro de picrilo según la ecuación:



A fin de neutralizar el H Cl que se fija a otra molécula de anilina, se alcaliniza el medio con bicarbonato de sodio, siendo ésta la ecuación resultante:



El NaCl formado se extrae con agua, y se determina ya sea gravimétrica, ya sea volumétricamente (Mohr).

La velocidad de reacción de la etilanilina, en las condiciones de la experiencia, según Linke, es tan lenta que aquella no llega a combinarse; por otra parte, la dietilanilina, carente de hidrógenos activos, no puede reaccionar.

Los resultados obtenidos por Linke y colaboradores sobre pequeñas muestras (del orden 10 a 200 mg) de anilina pura y en solución de acetato de etilo, presentan errores que varían

e-ntre el 0 y el 2 %. Posteriormente A. Nelyubina (48) aplica el método sobre mezclas de anilina, etil y dietil-anilina con una exactitud del 0.03 %, pero el artículo sobre su trabajo no estuvo a nuestro alcance.

Spencer y Brimley (49) adoptan el método, usando una solución bencénica de reactivo y, sin alcalinizar el medio, determinan el HCl formado por acidimetría. Para muestras de anilina pura los mismos autores aconsejan usar dietilanilina como aceptora de ácido clorhídrico, evitando así que éste se fije a la anilina precipitando el clorhidrato, en cuyo caso se obtendría la mitad del título, hecho que se ha comprobado en este trabajo.

Finalmente, Haslam y Sweeney(50), en su revisión del método, traen una comunicación privada de W.L.Main, según la cual éste obtuvo los siguientes resultados (determinación argentométrica del ión cloruro (Volhard)):

muestras con contenido menor del 5 % en anilina	error absoluto	0.10
muestras que contienen entre 5 y 50 % de anilina	error	2 %
muestras con contenido mayor del 50 % de anilina	error	5 %

(los errores son generalmente por defecto)

Los mismos autores adoptan el método, pero hacen una titulación final potenciométrica del ión cloruro, con buenos resultados. El mayor error (2 %) lo encuentran en muestras de anilina pura.

En el presente trabajo se decidió ensayar el método siguiendo las líneas generales propuestas por Linke(47). Después de repetidos ensayos de orientación, se adoptó el proce-

dimiento descrito en la parte experimental, que emplea pequeñas cantidades de muestra (0.020 g aproximadamente), lo cual exige el uso de microburetas para hacer mediciones correctas. Se prefirió la titulación de los cloruros según Mohr pues dió resultados más exactos que el método de Vohlard. Unos ensayos efectuados con cloro-dinitro-benceno en lugar de cloruro de picrilo, dieron resultados inaceptables.

Se halló algún inconveniente en la preparación de las aminas puras por destilación en aparatos simples de destilación, ya que sus tensiones de vapor son muy próximas, según puede verse en los diagramas de equilibrio (ver CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS).

Se recurrió, por lo tanto, a la preparación de los clorhidratos de la anilina y etilanilina, a partir de los cuales, previas cristalizaciones, se obtuvieron las bases libres con suficiente pureza. En cuanto a la dietilanilina pura, se obtuvo por tratamiento de la base con anhídrido ftálico y acético, a fin de separar los componentes acetilables, destilándola luego.

Desventajas halladas para el método.

La cantidad de reactivo a agregarse debe ser aproximadamente una vez y media la correspondiente a la anilina presente en la muestra; con mucho exceso los resultados obtenidos son altos. De ahí que sea necesario conocer la composición aproximada de la mezcla a analizarse.

No hay que excederse en el tiempo y en la temperatura de calentamiento para la disolución de los cloruros en agua, de lo contrario los resultados son altos, probablemente por reaccionar también la etilanilina, o por hidrolizarse el reactivo.

El color amarillo de la solución, tanto más intenso cuanto más se calienta, dificulta la determinación del punto final por medio del cromato, y una gota en exceso o en defecta lleva a un error considerable.

Resultados.

En las tablas que figuran a continuación se consignan los resultados obtenidos al ensayarse este método. De ellos se desprende:

- a.) la disolución de los cloruros en agua, efectuada en frío, da resultados muy bajos, especialmente en muestras de anilina pura. A medida que va aumentando el tiempo de calentamiento para la disolución, mejoran los valores, pero un calentamiento excesivo (cinco minutos en agua hirviendo) lleva a títulos muy altos, suponiéndose debidos a que el reactivo cede cloro titulable.
- b.) Al analizar una solución de anilina sólo y de mezclas de alto porcentaje en anilina, conviene agregar una cierta cantidad de dietilanilina pura que actúa como aceptora de clorhídrico, desplazando el equilibrio, y cediéndolo luego al bicarbonato. Los ensayos realizados con piridina como aceptora de clorhídrico dieron por lo general, resultados muy altos.
- c.) Para mezclas de anilina y monoetil (la dietil no reacciona), conviene asimismo efectuar la disolución en caliente durante 15 minutos. Los datos son mejores cuanto mayor es la cantidad de aminas aceptoras de ácido.

DETERMINACION DE ANILINA PURA

Peso de muestra (g)	AgNO ₃ 0.1 N (cm ³) (")	Anilina encontrada (g)	Anilina %	Error %	N O T A S
0.01989	2.0	0.01860	93.5	-6.5	Reacción 1/2 h. en frío. Disoluc. en frío
0.02049	2.05	0.01906	93.05	-6.95	Idem
0.01989	2.27	0.02111	106.0	6.0	Agregado de 0.05 cm ³ de piridina. Disoluc. en frío
0.01989	2.27	0.02111	106.0	6.0	Idem
0.02049	2.36	0.02195	107.3	7.3	Agregado de 0.05 cm ³ de PhNEt ₂ . Disol. en agua hirv. 5'
0.02049	2.335	0.02171	105.0	6.0	Idem
0.02049	2.26	0.02102	102.5	2.5	Disolución con agua hirviendo durante 5'
0.01989	2.1	0.01953	98.1	-1.9	Disolución durante 15' sobre baño maría
0.01989	2.1	0.01953	98.1	-1.9	Idem
0.02049	2.165	0.0201	98.2	-1.8	Agregado de 0.05 cm ³ de PhNEt ₂ . Disol. 5' sobre b.m.
0.02049	2.17	0.02018	98.5	-1.5	Idem

(") Previa deducción del blanco para el indicador

DETERMINACION DE ANILINA EN MEZCLAS

Peso de muestra (g)	% Anilina en la muestra	AgNO ₃ 0.1 N (cm ³) (")	Anilina encontrada (g)	Anilina %	Error %	N O T A S
0.07364	27.05	1.95	0.0181	24.66	-2.4	Disolución en frío
0.07364	27.05	1.89	0.01762	23.96	-3.1	Idem
0.07364	27.05	2.11	0.0196	26.62	-0.43	Agregado de 0.05 cm ³ piridina. Disol. en frío
0.07364	27.05	2.12	0.0197	26.81	-0.24	Disol. durante 15' sobre baño maría
0.07774	26.35	2.05	0.0196	24.5	-1.85	Disol. durante 5' sobre b.m.
0.07774	26.35	2.05	0.0196	24.5	-1.85	Idem
0.07774	26.35	2.15	0.020	25.7	-0.65	Disol. durante 10' sobre b.m.
0.07774	26.35	2.09	0.0194	25.01	-1.34	Idem
0.07774	26.35	2.12	0.0194	25.36	-0.99	Disol. durante 15' sobre b.m.
0.07774	26.35	2.16	0.0201	25.9	-0.45	Idem
0.03712	47.67	1.82	0.01697	45.7	-1.97	Disol. durante 15' sobre b.m.
0.03712	47.67	1.81	0.0168	45.34	-2.33	Disol. durante 15' sobre b.m.
0.03712	47.67	1.95	0.0182	48.9	1.23	Disol. durante 15' sobre b.m.

(") Previa deducción del blanco para el indicador

DETERMINACION DE MONOETILANILINA

Peso de muestra (PhNH ₂) (g)	AgNO ₃ 0.1 N (cm ³)(1)	Anilina en- contrada (g)	Anilina %	N O T A S
0.0572(2)	0.00	-----	-----	Extracción en frío
0.0572	0.06	0.00056	0.97 (3)	Disolución durante 5' sobre baño maría
0.0572	0.20	0.00186	3.1	Disolución durante 15' sobre baño maría

(1) Preevia deducción del blanco para el indicador

(2) Título hallado por acetilación: 98.5 %

(3) Valores expresados en anilina , aunque en este caso deba expresárselos en monoetilaminilina

d.) en muestras de etilanilina pura, la cantidad de ésta que reacciona es tanto mayor cuanto mayor es el tiempo de calentamiento para la disolución de los cloruros, pero en las mezclas se presume, por los datos generalmente bajos, que el cloruro de picri- lo reacciona tan rápidamente con la anilina presente, que no da tiempo a que se efectúe la combinación con la amina secundaria. De ahí también que sea perjudicial un exceso de reactivo.

Conclusiones.

De lo que precede, se deduce que el método es delicado y no es absolutamente riguroso (error máximo 2 %), según lo ya expresado por sus autores, pero se lo ha adoptado por la sencillez de su técnica y por ser relativamente rápido.

Por otra parte, todo error por defecto en la deter²minación de la anilina se repercute en un error por exceso sensiblemente igual en magnitud, en el valor de la etilanilina hallada por acetilación, y viceversa. Por ende, el valor de la dietil-anilina, o mejor del no acetilable (en la etilación pueden producirse otros productos secundarios), estará afectado sólo por un pequeño error.

Técnica.

Las muestras de anilina pura se analizaron directamente, sin tratamiento previo; en cuanto a las mezclas, productos de la etilación, se sometieron al tratamiento descrito en la técnica general.

A veces se procedió a un arrastre del aceite mediante vapor de agua, a fin de evitar que algunas sustancias resinosas no volátiles que acompañan generalmente los productos de etilación, resultaran estimadas como dietilanilina. La diferencia entre lo incorporado al arrastre y lo recogido, corresponde a esas resinas.

Algunas muestras, una vez arrastradas, se sometieron a una destilación, registrándose las temperaturas parciales cada 10 cm³ de destilado. Estos valores de la destilación orientan sobre la composición de la muestra, pero se hallaron algunas diferencias entre la composición de los productos destilados y la de los sin destilar, por lo que se procedió a analizar directamente una parte alícuota del aceite arrastrado.

Reactivos.

- 1.- Solución de cloruro de picrilo en acetato de etilo 95-99 %. Concentración 6 g/100 cm³
- 2.- Bicarbonato de sodio en polvo
- 3.- Solución de nitrato de plata 0.1 N
- 4.- Solución de cromato de potasio 1 N

Se pesa y se lleva a volumen con acetato de etilo 95-99 % en matraz de 100 cm³, una cantidad de muestra tal que 5 cm³ de la solución resultante contengan

aproximadamente 0.020 g de anilina.

Se miden 5 cm³ y se llevan a un erlenmeyer de 500 cm³ de boca angosta, enjuagado con acetato; se agrega 0.1 g de bicarbonato (punta de espátula) y 1.5 cm³ de solución de cloruro de picrilo. Se agita y deja en reposo 15 minutos a temperatura ambiente; se agregan entonces 350 cm³ de agua destilada, se agita fuertemente y calienta durante 15 minutos a 60-70° (puede apoyarse el erlenmeyer sobre la tapa de un baño maría hirviendo), con agitación esporádica.

Se deja enfriar y se procede a titular con solución de AgNO₃ 0.1 N en microbureta, agregándose 1 cm³ de solución de K₂CrO₄ 1 N como indicador. Sean a los cm³ gastados.

La cantidad de AgNO₃ 0.1 N necesaria para el viraje del indicador, se determina en idénticas condiciones de titulación (350 cm³ de agua destilada, 1 cm³ de K₂CrO₄ y aproximadamente la mitad del bicarbonato agregado anteriormente.) Sea b los cm³ gastados.

$$\text{Anilina } \% = \frac{(a - b) \times 0.93}{g}$$

donde g = gramos de muestra contenidos en los 5 cm³

c. Determinación de la monoetilánilina por acetilación.

De los diversos métodos descriptos para la determinación de las aminas primarias y secundarias por medio de anhídridos, en particular anhídrido acético, o sea titulación del exceso de reactivo, previa hidrólisis, determinación del agua formada por medio del reactivo de Karl Fischer, etc., se ha a-

doptado el primero, que no presenta dificultades.

Del valor total del acetilable se resta el dato de la anilina, obtenido por el método anterior, y se obtiene la cantidad de etilanilina presente en la mezcla, con un error del 0-1 %, suponiéndose exacto el valor de la anilina. El método es bien conocido, de ahí que se lo haya ensayado poco. Para una mezcla artificial de la siguiente composición:

Anilina : 47.67 % Monoetilanilina : 52.33 %

se halló para la monoetilanilina un título de 52.3 %.

Según se expresó más arriba, todo error por defecto en la determinación de la anilina por el método anterior, se repercute en un error por exceso sensiblemente igual en magnitud en el valor de la etilanilina hallado por este método.

Se siguió la técnica siguiente:

Reactivos:

1. - Anhídrido acético pro-análisis
2. - Solución de hidróxido de sodio 1 N

Sobre el fondo de un erlenmeyer de 250 cm³ con tapón esmerilado, se apoya, con la ayuda de una varilla, un tubo de ensayo de fondo achatado, cortado a una longitud de 3-4 cm, de tal modo que se mantenga parado.

Por fuera del tubito se agregan aproximadamente 2 cm³ de muestra, y se pesa. Una vez hecha la pesada, se vierte dentro del tubito, por medio de una pipeta, una cantidad de anhídrido acético aproximadamente igual al doble del peso de la muestra, cuidando de que el tubito no se vuelque en

ningún momento, y que ninguna gota de anhídrido caiga a contacto con la muestra. Se tapa el erlenmeyer, y se pesa. Terminada la pesada, se quita el tapón esmerilado y se aplica un tubo de acetilación (refrigerante a aire de una longitud de un metro aproximadamente), con el esmeril ligeramente untado con vaselina. Se provoca entonces la caída del tubito, se mezclan los contenidos, y se calienta durante media hora a 50-60° (puede apoyarse sobre la tapa de un baño maría hirviendo). Al cabo de este tiempo, desde el extremo del tubo de acetilación, se agregan 50 cm³ de agua destilada, se agita bien, y se calienta a baño maría otros 30 minutos, a fin de provocar la hidrólisis del exceso de anhídrido.

Terminado el calentamiento, se enfría, lava bien el tubo y el cuello del erlenmeyer con agua destilada, y se titula con NaOH 1 N en presencia de fenolftaleína.

Paralelamente, se pesan en erlenmeyer de 250 cm³ con tapón esmerilado, aproximadamente 2 g de anhídrido acético, se agregan 100 cm³ de agua destilada y se calienta media hora sobre baño maría, con tubo de acetilación. Terminada la hidrólisis se enfría, lava y titula con NaOH 1 N.

Cálculos:

A.- Equivalente en ácido acético del anhídrido acético agregado a la muestra

$$\frac{\text{anh.} \times \text{blanco} \times 0.060}{g}$$

donde:

anh. = anhídrido acético agregado
 blanco = cm³ de NaOH 1 N gastados por el blanco
 g = anhídrido acético pesado para el blanco

B.- Equivalente en ácido acético del NaOH 1 N gastado
 $\text{cm}^3 \times 0.060$

C.- Cantidad de ácido acético gastada por la anilina
contenida en la muestra (dato obtenido por el método
del cloruro de picrilo)

anilina contenida en la pesada $\times 0.645$

$$\text{Etilanilina } \% = \frac{A - (B + C) \times 201.6}{p}$$

p = peso de la muestra

Notas:

Conviene hacer un blanco para cada análisis. Si se quiere calcular el título del anhídrido acético, puede aplicarse la siguiente fórmula ("):

$$x + y = p \text{ (pesada)}$$

$$mx + y = q \text{ (ácido acético titulado)}$$

de donde:

$$x = \frac{1}{m - 1} (q - p) \text{ (anhídrido acético presente)}$$

$$y = p - x \text{ (ácido acético libre)}$$

siendo:

$$m = \frac{2 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3} = \frac{120.064}{102.048} = 1.17655$$

$$\frac{1}{m - 1} = 5.6641$$

(") F.P.Treadwell - Tratado de Química Analítica-
Análisis cuantitativo.

d. Determinación de la dietilanilina.

Se calcula restando de la pesada total los valores de anilina y monoetilánilina obtenidos según precede.

8. ACCION DEL TIEMPO. (Tabla y gráfico N° 1)

Todos los ensayos se efectuaron manteniendo una relación molar constante entre los reactivos, y una concentración del 6.5 % de ácido sulfúrico sobre el peso de anilina. Se hicieron 3 series de experiencias a distintas temperaturas; las primeras 2 series, a 206° y 210°, se efectuaron en ampollas de vidrio cerradas al soplete, la última serie en autoclave de hierro.

A 206° no hay formación de dietilanilina, ni al cabo de tres horas, mientras la conversión máxima alcanza el 30 %. A 210° se alcanza un estado estacionario al cabo de cinco horas aproximadamente, con un 55 % de conversión máxima (49 % de monoetilánilina y 6 % de dietilanilina).

A 220-224° la pendiente de las curvas es mucho menor, lo que indica que ya al cabo de una hora se alcanza una composición bastante próxima a la composición de equilibrio. Con respecto a las temperaturas inferiores a 220-224°, se tiene una mayor conversión en monoetilánilina, pero al mismo tiempo una mayor formación de dietil, teniéndose, al cabo de cuatro horas, una conversión máxima del 77 % (58 % de monoetil y 19 % de dietilanilina).

A C C I O N D E L T I E M P O

Exp. N°	Temp. °C	Tiempo h	PhNH ₂ :EtOH	H ₂ SO ₄ (¹¹) g	Composición del producto de etilación			
					PhNH ₂ %	PhNH ₂ %	PhNEt ₂ %	Conversión %
14	206	1	1 : 1	6.5	84	16	-	16
15	206	1	1 : 1	6.5	82	18	-	18
16	206	1½	1 : 1	6.5	74	26	-	26
17	206	2	1 : 1	6.5	72	28	-	28
18	206	2½	1 : 1	6.5	72	28	-	28
19	206	3	1 : 1	6.5	70	30	-	30
20	210	1	1 : 1	6.5	75	24	1	25
21	210	1½	1 : 1	6.5	60	35	5	40
22	210	3	1 : 1	6.5	57	39	4	43
23	210	4	1 : 1	6.5	46	45	9	54
24	210	4½	1 : 1	6.5	45	46	9	55
25	210	5	1 : 1	6.5	45	49	6	55
26	220-24	1	1 : 1	6.5	30	55	15	70
27	220-27	2	1 : 1	6.5	29	55	16	71
28	220-24	3	1 : 1	6.5	25	57	18	75
29	220-24	4	1 : 1	6.5	23	58	19	77

(¹¹) g % sobre el peso de la anilina

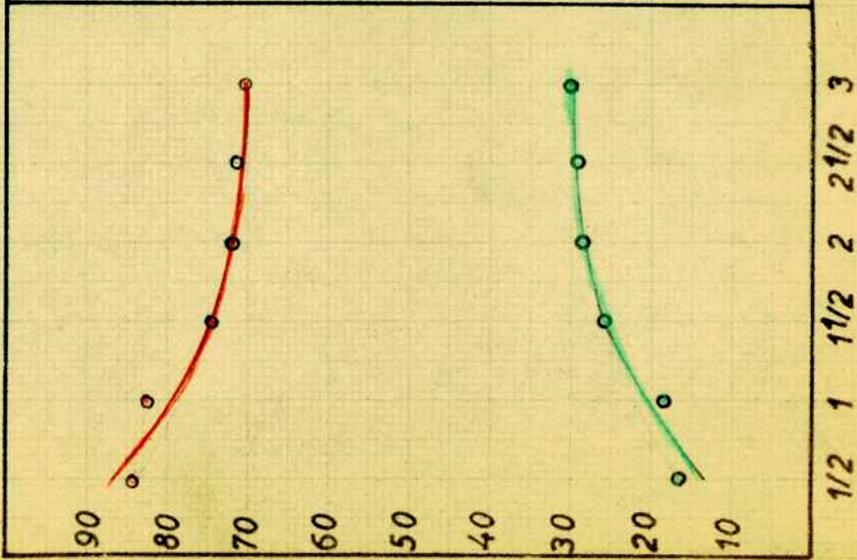
Nota: los ensayos de 14 a 25 se efectuaron en ampollas de vidrio

GRAFICO N°1

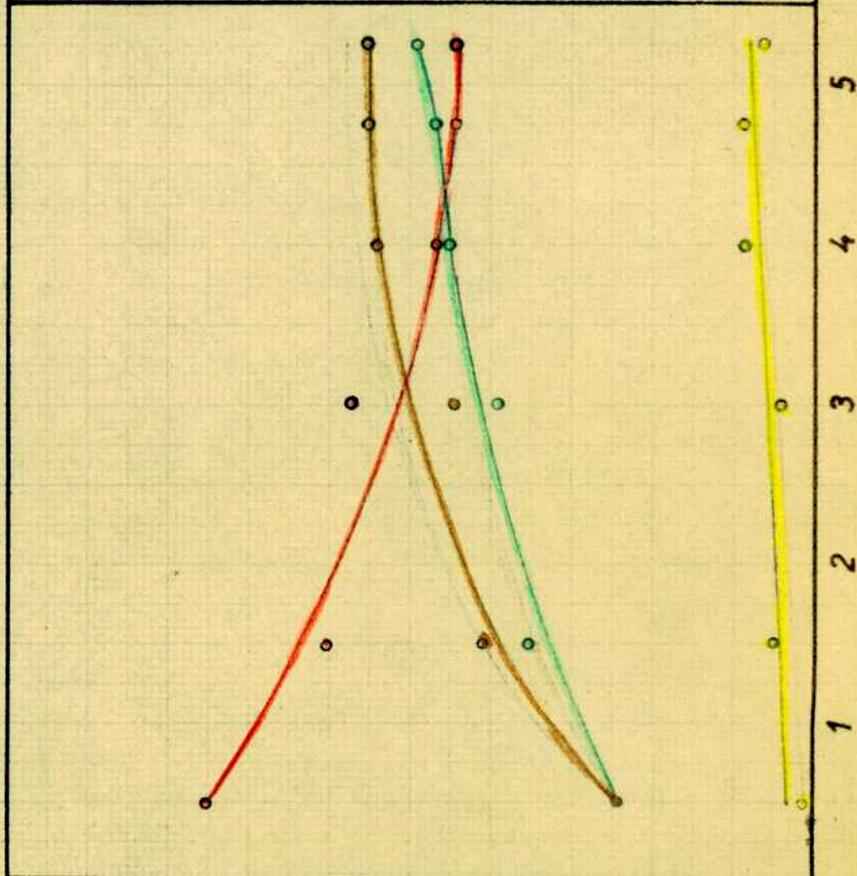
ACCION DEL TIEMPO SOBRE LA CONVERSION

- Anilina
- Etilanilina
- Dietilanilina
- Conversión

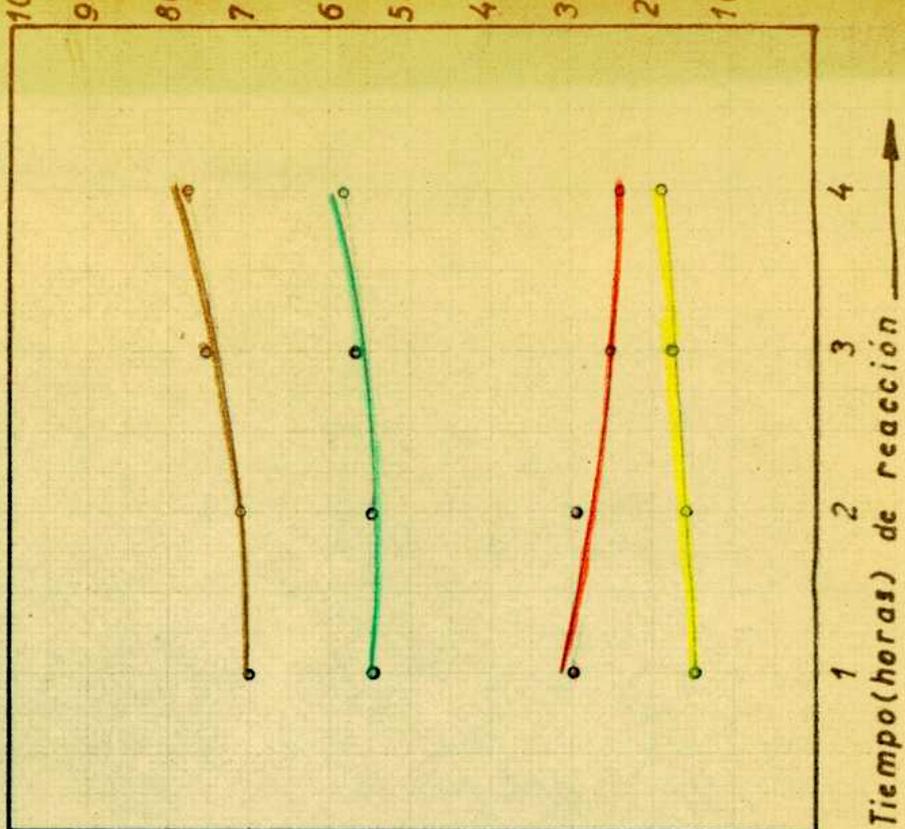
Temperatura: 206°C



Temperatura: 210°C



Temperatura: 220° - 224° C



9. ACCION DE LA CONCENTRACION DE ALCOHOL. (Tabla y gráfico N° 2)

Se hicieron las experiencias manteniendo en todas ellas una concentración constante de catalizador (6.5 % sobre el peso de la anilina), y variando la relación anilina-alcohol desde 1:0.5 a 1:5 moles.

Mientras la monoetilanilina, luego de alcanzar un valor máximo partiendo de una mezcla equimolecular de anilina-alcohol, sufre una pequeña disminución al aumentar la concentración de alcohol, la dietilanilina va en continuo aumento hasta alcanzar un valor máximo constante a partir de una relación anilina-alcohol = 1:3. En consecuencia, a partir de dicho punto se mantiene constante también la conversión (Experiencias de 1 a 6).

En la última columna de la Tabla N° 2 figura la dilución final de catalizador ($\text{g H}_2\text{SO}_4 / 100 \text{ g H}_2\text{O}$), por acción del agua formada durante la reacción. Con una dilución del 37 % el ácido ya no posee acción catalítica, de ahí que se mantenga invariable la conversión. Partiendo de un mol de anilina, 5 moles de alcohol y el 35 % de ácido sulfúrico sobre el peso de la anilina (experiencia N° 7), la dietilanilina acusa un brusco aumento al cabo de 3 y al cabo de 6 horas (Experiencia N° 8), a expensas de la anilina que se convierte totalmente, y de la monoetilanilina que pasa de un 55 a un 19 %.

De acuerdo con lo considerado en la discusión general, ha de presumirse que, con una mayor concentración de ácido sulfúrico, o con un mayor tiempo de reacción, toda la etilanilina se transforme en dietil, siempre en presencia de un exceso de alcohol.

TABLA N° 2

ACCION DE LA CONCENTRACION DE

ALCOHOL

Exp. N°	Temp. °C	Tiempo h	Presión atm.	PhNH ₂ :EtOH	H ₂ SO ₄ ("")	Dilución final nal H ₂ SO ₄	Comp. del producto de etilación			
							ε	g ác./100 g agüa	PhNH ₂ %	PhNHET %
1	220-22	3	18	1 : 0.5	6.5	61	13	50	7	57
2	220-22	3	-	1 : 1	6.5	49	32	59	9	68
3	218-20	3	27	1 : 1.5	6.5	41	30	53	17	70
4	220-22	3	30	1 : 2	6.5	37	25	57	18	75
5	220-22	3	36	1 : 3	6.5	37	22	55	23	78
6	220-22	3	42	1 : 5	6.5	124	21	57	22	79
7	210-17	3.5	34-36	1 : 5	35	99	3	41	56	97
8	214-20	3	35-39	1 : 5	35		0	19	81	100

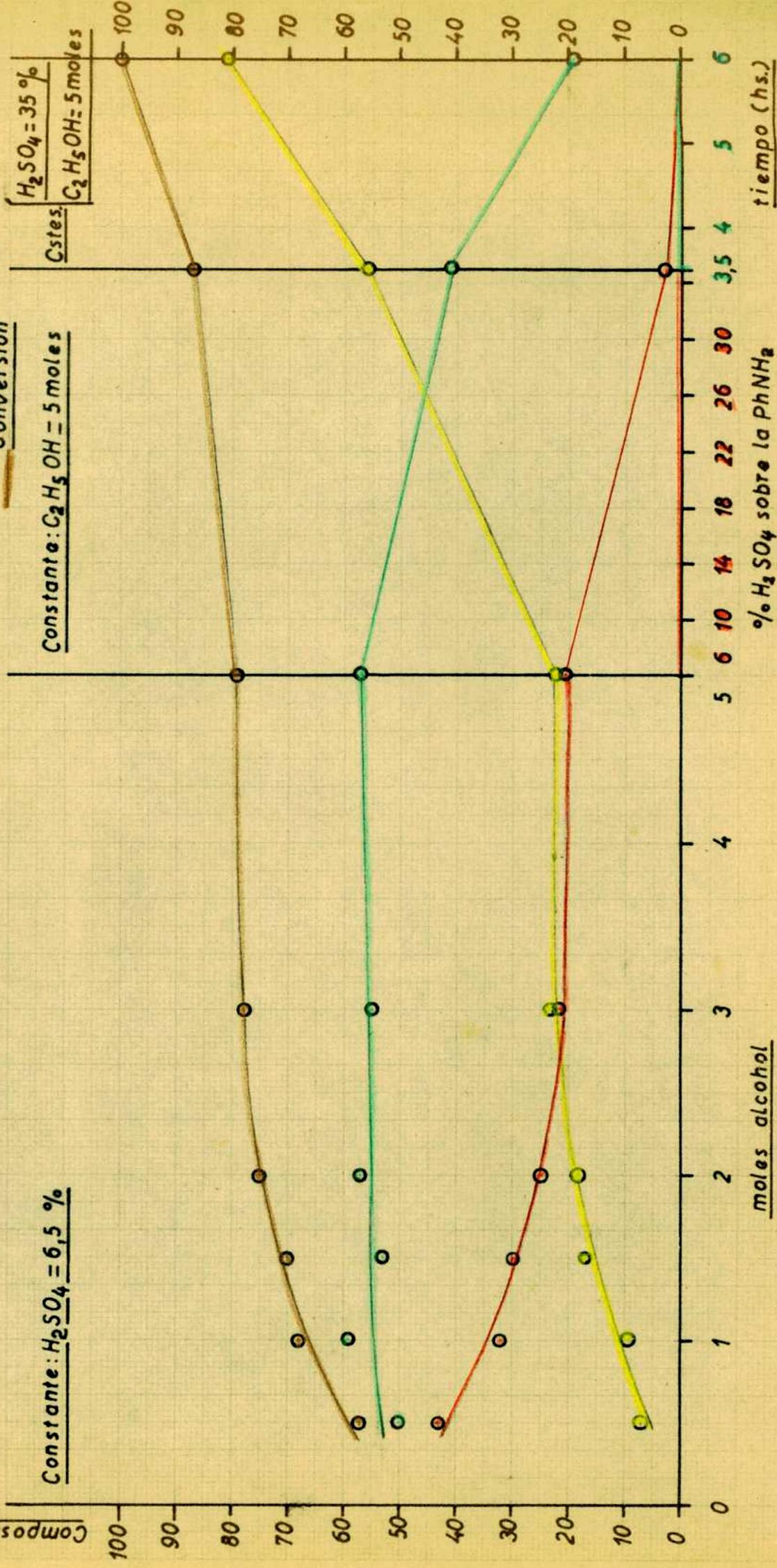
(2) g % sobre la anilina

— GRAFICO N° 2 —

— ACCION DE LA CONCENTRACION DE ALCOHOL SOBRE LA CONVERSION —

Constante: $H_2SO_4 = 6,5 \%$

Constante: $C_2H_5OH = 5 \text{ moles}$



- Amilina
- Etilanilina
- Dietilanilina
- Conversion

Compos. Porcentual mezl.

moles alcohol

% H_2SO_4 sobre la $PhNH_2$

tiempo (hs.)

10. ACCION DEL CATALIZADOR. (Tabla y gráfico Nº 3)

Manteniendo la anilina y el alcohol en relación molar, se fué variando la concentración de ácido sulfúrico del 3 al 10 % sobre el peso de la anilina inicial. El tiempo de reacción se mantuvo en 3 horas para todas las experiencias; la temperatura en 216-18°.

A medida que aumenta la concentración ácida, aumenta la conversión total, aunque algo más lentamente a partir de 6.5 %.

En la última columna figura la dilución final del catalizador (g H₂SO₄ / 100 g de H₂O), por acción del agua formada durante la experiencia.

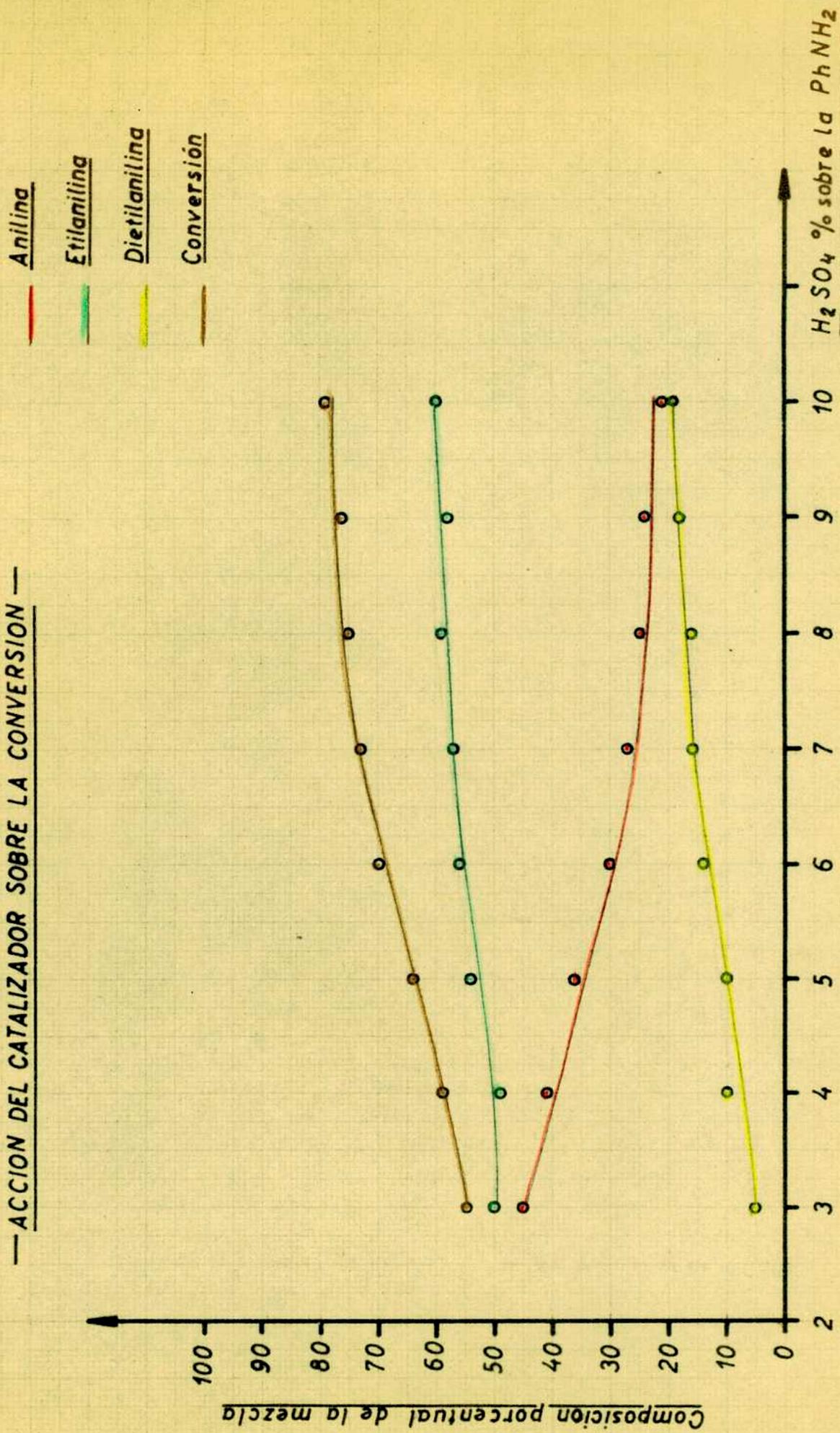
ACCION DEL CATALIZADOR

Exp. N°	Temp. °C	Tiempo h	Presión atm.	PhNH ₂ :EtOH	H ₂ SO ₄ g	Dilución final H ₂ SO ₄ g ac/100 g agua	Composición del prod. de etilación			
							PhNH ₂ %	PhNH ₂ Et %	PhNEt ₂ %	Conversión %
30	216	3	24	1 : 1	3	30	45	50	5	55
31	216	3	24	1 : 1	4	35	41	49	10	59
32	217-18	3	24	1 : 1	5	40	36	54	10	64
33	212-16	3	22-23	1 : 1	6	1:2	30	56	14	70
34	216-18	3		1 : 1	7	46	27	57	16	73
35	216-18	3		1 : 1	8	51	25	59	16	75
36	216-18	3		1 : 1	9	56	24	58	18	76
37	216-18	3		1 : 1	10	58	21	60	19	79

(¹) g % sobre la anilina

— GRAFICO N° 3 —

— ACCION DEL CATALIZADOR SOBRE LA CONVERSION —



11. ACCION DE LA TEMPERATURAS (Tabla y gráfico N° 4)

Hasta los 200° se forma solamente monoetilani-
lina, aumentando su concentración en algo más del 10 %
por cada 20° de aumento de temperatura. De los 200° a
los 220° aumenta la pendiente de la curva correspondiente
a la monoetil, pasándose del 36 al 53 %; al mismo tiem-
po va formándose dietilanilina a expensas de la anilina
que disminuye en forma constante. Pasados los 220° no
hay mejoras en la conversión en monoetilani-
lina, creciendo en cambio constantemente la dietil. Pueden por lo tan-
to, considerarse los 220° como temperatura óptima para una
buena conversión en monoetilani-
lina.

E F E C T O D E L A T E M P E R A T U R A

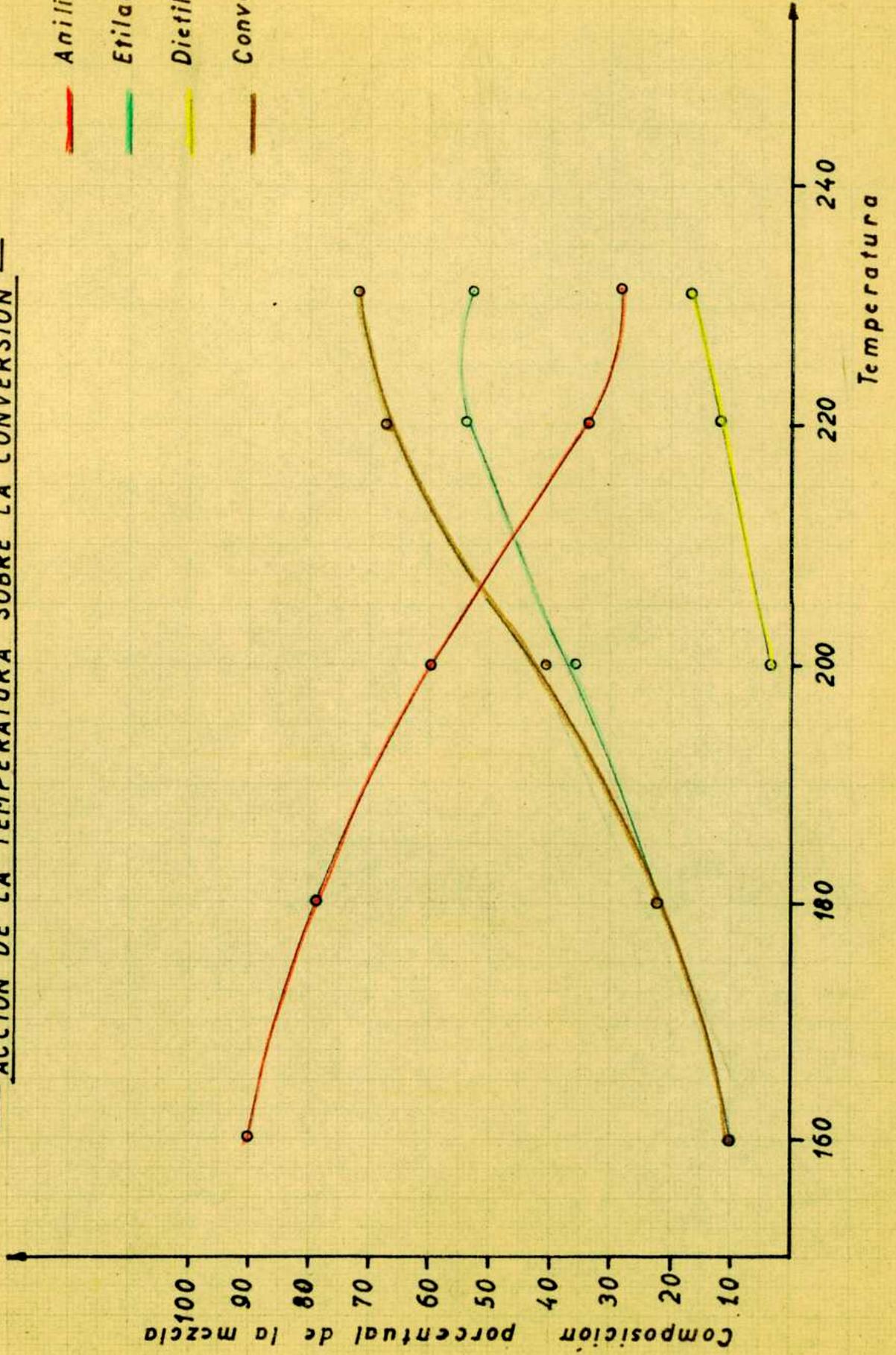
Exp. N°	Temp. °C	Tiempo h	PnNH ₂ :EtCH -	H ₂ SO ₄ (") g	Composición del producto de etilación			
					PhNH ₂ %	PhNHET %	PhNEt ₂ %	Conversión %
38	160	3	1 : 1	6.5	89	10	1	11
39	180	3	1 : 1	6.5	78	22	-	24
40	200	3	1 : 1	6.5	60	36	4	40
41	220	3	1 : 1	6.5	34	53	13	66
42	232	3	1 : 1	6.5	29	54	17	71

(") g % sobre la anilina

— GRAFICO Nº 4 —

— ACCION DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONVERSION —

- Anilina
- Etilanilina
- Diétilanilina
- Conversión



12. CONCLUSIONES.

Del estudio de la acción de las variables que intervienen en la reacción de etilación de la anilina en presencia de ácido sulfúrico, a saber, tiempo, relación molar de las sustancias reaccionantes, concentración de catalizador y temperatura, se concluye que las condiciones óptimas para una buena conversión en monoetilanilina compatible con un pequeño porcentaje de dietilanilina, son:

relación anilina-alcohol	: equimolecular
concentración de catal.	: 6.5 % sobre la anilina
temperatura	: 220° aprox.
tiempo	: 2-3 horas

De acuerdo con las experiencias detalladas anteriormente se deduce que la etilación de la anilina y de la monoetilanilina no pueden considerarse como reacciones de equilibrio químico; deben considerarse en cambio, como dos reacciones simultáneas y sucesivas cuyas velocidades instantáneas relativas dependen de la concentración instantánea de las respectivas sustancias reaccionantes. Una vez alcanzada una cierta concentración de monoetilanilina, la velocidad de etilación de ésta es mayor que su velocidad de formación, siempre de hallarse en presencia de un exceso de alcohol, de tal suerte que la reacción de etilación de la monoetilanilina deba considerarse de primer orden. La etilación de la anilina en cambio, deberá considerarse como reacción de segundo orden o bimolecular.

La determinación analítica de la mezcla de etilación mediante valoración de la anilina con cloruro de picrilo y posterior acetilación de las aminas primaria y secundaria, constituye un método suficientemente exacto y rápido para análisis de rutina.

A P E N D I C E

Preparación de cloruro de picrilo a partir de cloro-dinitro- benceno

Se siguió aproximadamente el método de preparación indicado por Frankland y Garner (51) y modificado posteriormente por M.Giua (52).

Se cargaron en balón de 3 lt. 200 g de cloro-dinitro-benceno, 250 g de HNO_3 (70-90 %) y 1500 g de H_2SO_4 al 100 %, más la cantidad de óleum necesaria para neutralizar el agua del nítrico.

Se adoptó un refrigerante a reflujo y se calentó 3 horas a 130° ; se levantó luego la temperatura a 140° en el espacio de media hora, calentándose 3 horas a $145-150^\circ$ y, finalmente, otras 3 horas a 150° . Se dejó hasta el día siguiente.

Se agregó entonces una gran cantidad de agua, a fin de hacer posible la filtración, precipitando el cloruro de picrilo formado y el cloro-dinitro-benceno sin reaccionar.

Se procedió entonces a filtrar, lavar y cristalizar en un disolvente Shell (punto de ebullición $80-120^\circ$), en el cual el cloruro de picrilo es poco soluble. Se formaron 2 tipos de cristales: unas agujas largas y finas, de color amarillo pálido, pertenecientes al cloruro de picrilo, y otros más amarillos y poco diferenciados, pertenecientes al derivado di-nitrado. Se separaron los primeros. P.fus.: 83°

Forat
W.A.C.

BIBLIOGRAFIA

- (1) N.G.Laptev - "Sulfuric acid as a catalyst in the ethylation of aromatic amines with alcohol" - Anilinokrasochnaya Prom. 4,551-4 (1934) - C.A. 29,2518 (1935)
- (2) A.G.Hill y R.E.Sayre (American Cyanamid Co.) U.S.P.2.377.233 (1945) - C.A. 39,4093 (1945) - "Monoethylaniline" -
- (3) A.G.Hill y R.E.Sayre (American Cyanamid Co.) P.Br. 553.448 (1943) - "Monoethylamine" - C.A. 38 5228 (1944)
- (4) G .S.Tuipsin - "Preparation of methylaniline" - Anilinokrasochnaya Prom. 2,Nº 12, 9-12 (1932) - CIA. 27,4782 (1933)
- (5) Ullmann - "Enzyklopädie der technischen Chemie - I,475
- (6) T.B. Johnson,A.J.Hill y J.J.Donleavy - "Amines. VII. Some catalysts which promote reaction between aniline and ethyl alcohol" - J.Ind.Eng.Chem. 12,636-43 (1920) - C.A. 14,2618 (1920)
- (7) N.I.Shuikin,A.N.Bitkova y A.F. Ermilina - "Alkylation of aniline in the presence of mixed catalysts.III.The catalytic production of methylaniline and ethylaniline" - J.Gen.Chem. (U.S.S.R.) 6,774-9 (1936) - C.A. 30,6346 (1936)
- (8) N.I.Shuikin, A.A.Balandin y F.T.Duimov - "The comparative action of mixed catalysts in the simultaneous dehydration of ethyl alcohol and aniline. The catalytic preparation of ethylaniline" -J.Gen.Chem.(U.S.S.R.) 4,1451-7 (1934) - C.A. 29,3585 (1935)
- (9) A.Mailhe y F.De Godon - "Preparation of the mixed secondary and tertiary phenolic amines" - Compt.rend.172,1417-9 (1921) C.A. 15,3988 (1921)
- (10) A.Mailhe y F.De Godon - "New catalytic method for the preparation of monomethylaniline and dimethylaniline" - Compt. rend. 166,467-9 (1918) - C.A. 12,1383 (1918)
- (11) J.B.Dickey y J.G.McNally (Eastman Kodak Co.) U.S.P.2.391.139 (1945) - "Alkylation of aryl amines" -C.A.40,1879(1946)
- (12) S.Coffey,M.H.Haddock (Imperial Chemical Industries Ltd.- P.Br. 468.226 (1937) - "Aniline derivatives" - C.A. 31,8945 (1937)
- (13) I.G.Farbenindustrie, P.Br . 334.579 (1928) - "Amines" -C .A. 25,964 (1931)
- (14) Comp. de Prod.chim. et electrometall. Alais,Foges et Camargue - P.Fr. 36.718 (1929) - "Amines" - C.A. 25,964 (1931)

- (15) Bankim Chandra Ray Univ.College of Science, Calcutta - "Catalytic preparation of alkylanilines. I." - J. Indian Chem.Soc. 5, 383-6 (1928) - C.A. 22, 4111 (1928)
- (16) A.B.Brown y N.F.Reid - "Catalytic alkylation of aniline" - J.Am.Chem.Soc. 46, 1836-9 (1924) - C.A. 18, 2875 (1924)
- (17) I.G.Farbenind.A.G. - P.Br. 42 1.596 (1934) - "Amines" - C.A. 29, 3687 (1935)
- (18) I.G.Farbenind.A.G. (Leonid Andrussow y E.Germann, inventors) - "N-Alkyl derivatives of ammonia" - P.Ger. 63 7-730 (1936) C.A. 31, 2615 (1937)
- (19) Wm.S. Emerson y P.M.Walters - "Reductive alkylation of aniline" - J.Am.Chem.Soc. 60, 2023-5 (1938) - C.A. 32, 8380 (1938)
- (20) G.Lockermann - P.Ger. 491.856 (1923) - "Amines" - C.A. 24, 2469 (1930)
- (21) Wm.S.Emerson - U.S.P. 2.298 .284 (1943) - "Reductive alkylation in the production of N-ethyl-aniline from a mixture of acetaldehyde and aniline" - C.A. 37, 1450 (1943)
- (22) W.A. Lazier y H.Adkins - "Alkylation of primary amines with aluminum alkoxides to give secondary amines free from tertiary amines" - J.Am.Chem.Soc. 46, 741-6 (1924) - C.A. 18, 1992 (1924)
- (23) K.H.Slotta y W.Franke - "Preparation and use of the higher esters of p-toluenesulfonic esters" - Ber. 63B, 678-91 (1930) - C.A. 24, 3499 (1930)
- (24) N.Shreve, G.N.Vriens y D.A.Vogel - "Preparation of dimethylaniline" - Ind.Eng.Chem. 42, 791 (1950)
- (25) I.Gershzon y R.P.Lastovskii - "The removal of ethyl groups from diethylaniline" - J.Applied Chem.(U.S.S.R.) 9, 502-4 (In German 504) (1936) - C.A. 30, 7549 (1936)
- (26) Shigezo Ueno, Shigeru Kanesaka y Haruo Sekiguchi - J.Soc.Chem. Ind.Japan 37, suppl. 236-7 (1934) - "A new method of estimating a mixture of aromatic primary, secondary and tertiary amines" - C.A. 28, 5368 (1934)
- (27) A.Nelyubina - Anilinokrasochnaya Prom. 4, 120-1 (1934) - "Determination of a secondary amine in a mixture with primary and tertiary" - C.A. 28, 4684 (1934)
- (28) J.Haslam y A.H.S.Guthrie - "Determination of diethylaniline in ~~xxxx~~ ethylaniline" - Analyst 68, 328-30 (1943) - C.A. 38, 700 (1944)
- (29) F.Zwilmeyer (E.I. du Pont de Nemours & Co.) - U.S.P. 1.992.111 - "Separating secondary and tertiary amines such as mono- and di-ethylanilines" - C.A. 29, 2175 (1935)

- (30) F.W.Carleton (E.I. du Pont de Nemours & Co.) U.S .P. 1.991.787 - "Amic acids" - C.A. 29,21 79 (1935)
- (31) I.G.Farbenind.A.G. - P.Br.333.349 (1929) - "Secondary and tertiary amines" - C.A. 25,522 (1931)
- (32) W.Flemming y H.Klein (Silesia Verein Chemischer Fabriken Ida- und Marienhuette) U.S.P. 1.695.372 - "Separating mono- and dialkyl derivatives of aromatic amines" - C.A. 23,846 (1929)
- (33) Silesia Verein Chemischer Fabriken - P.Br. 208.877(1926) "Separation of amines" - C.A. 22,3417 (1928)
- (34) B.A.Porai-Koshitz - "Separation of aromatic amines with the aid of phtalic anhydride - Anilinokrasochnaya Prom. 4, 295-303 (1934) - C.A. 29,131 (1935)
- (35) J.B.Cook, Jr y D.Hutton (E.I. du Pont de Nemours & Co). U.S.P. 1.991.790 - "Separating mono- and di-alkyl amines of the benzene series" - C.A. 29,2175 (1935)
- (36) I.G.Farbenind.A.G. (Wolfgang Ritter) - Ger. P. 523.603(1 928) - "Separating mixtures of secondary and tertiary amines" - C.A. 25, 3665 (1931)
- (37) B.A. Porai-Koshitz - P.Rusa 33.148 (1933) - "Separating primary from secondary and tertiary amines" - C.A. 28,3418 (1934)
- (38) Wm. Seaman, A.R.Norton, J.T.Woods, H.M.Bank - "Separation and determination of primary, secondary and tertiary alkaryl amines (ring-methylated and nitrogen-ethylated homologs of aniline) - J.Am. Chem.Soc. 67,1571-8 (1945) - C.A. 39,5210 (1945)
- (39) Chem.Centr. 1927,II,1307 - Ullmann - Enzyklopädie der Technischen Chemie, II,475
- (40) British Dyestuffs Corporation Ltd., E.H.Rodd y R.W .Everatt P.Br. 270.930 (1926) - "Amines" - C.A. 22,1594 (1928)
- (41) I.G.Farbenind.A.G. - P.Ger. 493.024 (1926) ver P.Fr.638.175 (C.A. 23,154) - "Sulfamic acids" - C.A. 24, 2759 (1930)
- (42) P.Gregoriev - "The gasometric determination of primary aromatic amines" - Z.Anal.Chem. 69,47-50 (1926) - C.A. 21,37 (1927)
- (43) J.Mitchell, Jr. W.Hawking y D.Milton Smith - "Analytical procedures employng the Karl Fisher reagent. XI. Determination of primary and secondary amines" - J.Am.Chem.Soc. 66,782-4 (1944) - C.A. 38,3567 (1944)
- (44) J.W.Alexander y S.M.McElvain - "Separation and identification of amines with 3-nitrophtalic anhydride" - J.Am.Chem.Soc. 60, 2285-7 (1938) - C.A. 33,153 (1939)

- (45) Berl-Lunge - "Chemisch-technische Untersuchungsmethoden" V,1233; ver también Ber. 22,1004
- (46) S.R. Palit - "Estimation of salts of weak acids by direct titration in a mixed solvent" - Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 18, 246 (1946)
- (47) B.Linke, H. Preisseecker y J. Stadler - "Über eine neue quantitative Bestimmung von Anilin mittel Pikrylchlorid" (I. Mitteil) - "Quantitative Bestimmung aromatischer Amine mit Pikrylchlorid (II. Mitteil)" - Ber. 2,1280 (1932)
- (48) A. Nelyubina - "Analysis of a mixture of amines" - Anilino-krasochnaya Prom. 3,355 (1933) - C.A. 28,3689 (1934)
- (49) G. Spencer y J.E. Brimley - "Determination of aniline in alkylanilines" - J.Soc.Chem.Ind. 64,53-5 (1945) - C.A. 39, 2712 (1945)
- (50) J. Haslam y F. Sweeney - "Notes on the determination of aniline in mixtures of aniline, methylaniline and dimethylaniline by the picryl chloride method" - The Analyst 70, 413 (1945)
- (51) F. Frankland y F.H. Garner - "Preparation of picryl chloride by nitration of 1-chloro-2,4-dinitrobenzene" - J.Soc.Chem.Ind. 39,257-60 (1920) - C.A. 14,3068 (1920)
- (52) M. Giua - "Industrial preparation of picryl sulfide" - Atti Congresso Naz. Chim. Ind. 1924,370-3 (C.A. 19,1561 (1925))

—//—