

Estudio de la transposición de N-Alquilanilinas a
p-Aminoalquibenceno mediante ^{14}C .
III. N-n-Propilanilina

por

J. M. Molera, J. M. Gamboa, M. del Val Cob y N. Ortín

Trabajo publicado en Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química Serie B-QUIMICA. Tomo LIX (B). Pág. 379. Núm. 5 Mayo 1963.

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Biblioteca y publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Ciudad Universitaria, Madrid-3, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Las publicaciones señaladas con la signatura I/ pertenecen a la categoría a, "Memorias Científicas Originales"; las señaladas con la signatura /N pertenecen a la categoría b, "Publicaciones Provisionales o Notas Iniciales"; y los señalados con las signaturas /C, /CM, /B, /Conf pertenecen a la categoría c, "Estudios Recapitulativos" de acuerdo con la recomendación GC(VII)/RES/150 del OIEA, y la UNESCO/NS/177.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparacen en esta publicación.

I N D I C E

	P á g s.
PARTE EXPERIMENTAL	1
Síntesis N-n-propil-1- ^{14}C anilina	1
a) Obtención de n-propanol-1- ^{14}C	1
b) Obtención de yoduro de n-propilo-1- ^{14}C .	2
c) Obtención de N-n-propil-1- ^{14}C anilina	2
Degradación de N-n-propil-1- ^{14}C anilina	2
Condiciones experimentales	3
Reacción de transposición	5
Degradación del producto resultante de la transposición	6
Medidas de radiactividad	7
RESULTADOS	7
Reacción de transposición con N-n-propilanilina sin marcar	7
Reacción de transposición de N-n-propil-1- ^{14}C anilina	8
DISCUSION DE RESULTADOS	9
BIBLIOGRAFIA	14

ESTUDIO DE LA TRANSPOSICION DE
N-ALQUILANILINAS A p-AMINOALQUILBENCENO MEDIANTE ^{14}C

III. N-n-Propilanilina

Por

MOLERA, M.J., GAMBOA, J.M., DEL VAL COB, M., ORTIN, N.*

En las dos primeras partes de este trabajo (1) (2) se ha aplicado el método de trazadores para estudiar el mecanismo de la transposición de N-alquilanilinas a p-aminoalquilbenceno. Los resultados obtenidos en ellos han sido totalmente congruentes. El objeto del presente trabajo es determinar si el mecanismo es análogo para la N-n-propilanilina o si se presentan variaciones respecto al mismo. Con los resultados experimentales obtenidos para las tres anilinas se propone un mecanismo basado en la escisión y recombinación del grupo alquilo y un catión orgánico como intermediario.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de N-n-Propil-1- ^{14}C Anilina.

El punto de partida para la síntesis de este compuesto fue el propionato sódico-1- ^{14}C , que hubo de ser reducido a n-propanol-1- ^{14}C con objeto de preparar el ioduro de n-propilo-1- ^{14}C , que, al reaccionar con anilina, conduce a la N-n-propil-1- ^{14}C anilina.

a) Obtención de n-propanol-1- ^{14}C .

La reducción del propionato sódico a alcohol propílico se realizó según tres métodos diferentes:

El primero de ellos fue la preparación según Fries y Calvin (3) del éster propílico del ácido propiónico, que, posteriormente, fue reducido con hidruro de litio y aluminio. El bajo rendimiento de este método preparativo nos obligó a abandonar este primer camino de síntesis.

El segundo intento fué la preparación del cloruro de propionilo y su posterior reducción con hidruro de litio y aluminio. La facilidad de hidrólisis le hace poco apto para un trabajo con trazadores.

El camino definitivamente seguido por nosotros fue la reducción de una mezcla de propionato sódico-1- ^{14}C y ácido propiónico con hidruro de litio y aluminio, según Kummer y Emmet (4). Se colocan en un matraz cónico de 500 ml, 3,5 ml de la mezcla a reducir, con una actividad aproximada de 0,25 mC, disueltos en 250 ml de éter etílico previamente secado con sodio. En un

* Sección de Isotopos

cartucho de extracción se ponen 5 g de $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ y se calienta la solución etérea con una lámpara de infrarrojo. El éter, al refluir, disuelve al hidruro de litio y aluminio y la solución cae sobre la sustancia a reducir agitada mediante agitador magnético. La operación dura siete horas. Se deja reposar durante toda la noche y después de quitar el cartucho se añaden poco a poco, agitando sin cesar, 30 ml de agua destilada contenidos en un embudo de decantación. Se separan las capas etérea y acuosa y se disuelve el precipitado de hidróxidos añadiendo ácido sulfúrico diluido (12:100 v/v). El alcohol propílico formado se extrae con éter de la capa acuosa en un extractor continuo durante diez horas.

Reunidos los extractos etéreos y eliminado el éter, se obtienen 3 ml de n-propanol. La pureza química del producto se comprueba mediante su espectro en infrarrojo y su índice de refracción. $n_D^{22} = 1,3835$ (bibliografía $n_D^{22} = 1,3854$).

b) Obtención de yoduro de n-propilo-1- ^{14}C .

Se sigue la marcha general de halogenación de alcoholes utilizando 0,44 g de fósforo rojo, 5,2 g de yodo y 4 ml de n-propanol-1- ^{14}C . Se obtienen 7 gramos de yoduro de n-propilo-1- ^{14}C , cuya pureza química se comprueba por espectroscopía infrarroja.

c) Obtención de N-n-propil-1- ^{14}C anilina

La síntesis de N-n-propil-1- ^{14}C anilina se realiza de forma análoga a la descrita en (1) (2) y las cantidades utilizadas han sido 4 g de yoduro de n-propilo-1- ^{14}C y 7 ml de anilina. Se obtienen 3 ml del producto radiactivo. La pureza del producto se determinó 1) por medida de su índice de refracción 2) por espectroscopía infrarroja y 3) por microanálisis cuantitativo de su hidrocloruro (calculado para $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$: C, 80,00; H, 9,62; N, 10,37. Hallado: C, 79,7; H, 9,44; N, 10,66).

Degradación de N-propil-1- ^{14}C -anilina.

Para determinar sin ambigüedad la posición del átomo de carbono radiactivo en la N-n-propil-1- ^{14}C -anilina de síntesis, se ha ideado un procedimiento de degradación con arreglo al siguiente esquema:



Con la preparación de la 2,4 dinitrofenilhidrazona del propionaldehído producido en el primer paso de la reacción de degradación perseguimos dos fines principales. El primero de ellos es poder obtener perfectamente puro un derivado del propionaldehído y el segundo tener un derivado sólido que aumentase el peso de propionaldehído producido en la oxidación de N-n-propil- $-1-^{14}\text{C}$ anilina con objeto de trabajar en mejores condiciones experimentales.

El primer paso de la oxidación se realiza con trióxido de cromo por el método de Neumann y Gould (5) según el cual el propionaldehído producido por oxidación de la cadena se arrastra con nitrógeno y se recoge directamente sobre la solución de 2,4-dinitrofenilhidrazina, con el fin de que precipite la correspondiente hidrazona. La oxidación de esta última se lleva a cabo mediante solución de ácido crómico, el cual, en condiciones adecuadas, según Khun y L'Orsa (6), oxida al carbono unido a metilo hasta carboxilo formando se fundamentalmente ácido acético y CO_2 .

Condiciones experimentales.

A 1 ml de N-n-propil-anilina marcada se añaden 3,6 ml de agua destilada, 3,6 ml de H_2SO_4 2M, 16,6 ml de Na_2SO_4 3M y 14,8 ml de una solución, que contiene 10 g de CrO_3 disuelto en 100 ml de SO_4H_2 1,8 M. Estas cantidades conducen a los mejores rendimientos.

El matraz de reacción se calienta en baño de agua a 80-90 °C y el propionaldehído- 1^{14}C producido se arrastra, como se ha indicado, en corriente de N_2 , recogiendo sobre una solución de 2,4 dinitrofenilhidrazina. Esta solución se prepara disolviendo 0,5394 g de sustancia en 37,16 ml de ácido perclórico 1,64 M, agitando durante diez minutos, diluyendo posteriormente con 80 ml de agua destilada y dejando reposar durante la noche para favorecer la disolución. El reactivo así preparado se filtra antes de precipitar en él la 2,4 dinitrofenilhidrazona marcada.

La 2,4 dinitrofenilhidrazona obtenida por precipitación se filtra, se lava con agua para eliminar el exceso de reactivo y después con una solución de bicarbonato sódico caliente y nuevamente con agua. Se recrystaliza de alcohol absoluto y se seca en vacío. Se obtuvieron 162 mg de producto cuya pureza se comprobó: 1) por comparación de su espectro infrarrojo con el de la sustancia pura y 2) por su análisis cuantitativo que arrojó el siguiente resultado: Calculado para $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{H}_4\text{O}_4$: C, 45,38; H, 4,32; N, 23,52. Hallado: C, 45,13; H, 4,07; N, 23,29.

La oxidación de la 2,4 dinitrofenilhidrazona se llevó a cabo según (6) empleando para producir el ácido acético el dispositivo experimental descrito por E. Wiesenberger (7) y para el arrastre con vapor de agua de dicho ácido el aparato descrito en (8).

En un matraz limpio y seco se introducen 48,4 mg de la sustancia a oxidar de tal modo que quede en su mayor parte en la zona inferior del mismo. Se introducen también gérmenes de ebullición con objeto de garantizar que la solución hierva de modo regular y a continuación se añaden con una pipeta 4 ml de ácido crómico 4N en medio sulfúrico y 1 ml de ácido sulfúrico concentrado. La calefacción para conseguir el reflujo se realiza mediante un baño de ácido fosfórico ($d=1,7$) manteniendo una temperatura de 165-170 °C durante hora y media aproximadamente.

Una vez terminada la oxidación se retira el baño de calefacción y, con objeto de favorecer el arrastre del ácido acético producido, se añade solución saturada de sulfato sódico y se procede al arrastre con vapor de agua.

Todo el ácido producido se recogió en 100 ml de destilado. Se valoró con hidróxido bórico y el acetato bórico producido se quemó a CO_2 para determinar su actividad.

La determinación de la actividad correspondiente a los siete carbonos restantes de la molécula de 2,4 dinitrofenilhidrazona se ha realizado en una experiencia independiente en la cual, después de trabajar en análogas condiciones de oxidación, se ha arrastrado el CO_2 producido mediante N_2 en el aparato de Van Slyke.

Los resultados obtenidos para dos concentraciones diferentes de oxidante se encuentran en la tabla I. Los valores de la actividad corresponden a la medida de muestras de carbonato bórico.

Si el producto de oxidación obtenido fuese exclusivamente ácido, su radiactividad sería nula y aparecería toda la actividad en el CO_2 procedente de la combustión de los siete carbonos del resto de la molécula. El hecho de que no sea así en ninguna de las dos series de medidas, indica que el ácido acético está contaminado por otro producto radiactivo, muy probablemente $CH_3-CH_2-^{14}COOH$ que se formaría al hidrolizarse la 2,4 DNFH y oxidarse el propionaldehído producido a esta escala de oxidación, antes de dar ácido acético. La formación de ácido acético parece depender fundamentalmente de la concentración del oxidante empleado, pues, al aumentar ésta, la oxición en el segundo carbono de la cadena se produce en mayor proporción, tendiendo por consiguiente hacia cero la actividad específica, $\bar{A}$, correspondiente al ácido acético. No tiene, pues, nada de extraño que el ácido propionico aparezcan contaminando al ácido acético, ya que se produce aldehoido propiónico por hidrólisis de su 2,4 DNFH que luego se oxida al ácido correspondiente.

Por otra parte las medidas de la actividad específica correspondiente al resto de la molécula de la 2,4 DNFH dan valores por defecto ya que el aldehído propiónico producido por hidrólisis es arrastrado parcialmente por el N_2 en el aparato de Van Slyke, a la alta temperatura de la reacción de oxición.

T A B L A I

Concentración de oxidante (relativa)	Hidrocloruro de N-n-propil-1- ¹⁴ C anilina	2,4 DNFH	Acido acético	Resto molecula
	σ_{Cl}	σ_{FH}	σ_A	σ_R
	$\frac{c/m}{mg}$	$\frac{c/m}{mg}$	$\frac{c/m}{mg}$	$\frac{c/m}{mg}$
1	16,9	16,9	24,6	10,9
1,5	16,9	16,9	5,9	14,3
			$2 \sigma_A$	$7 \sigma_R$
1			49,2	76,3
1,5			11,8	100,1
$7 \sigma_R$ y $2 \sigma_A$ - Actividades proporcionales al resto de la molécula y ácido acético respectivamente.				

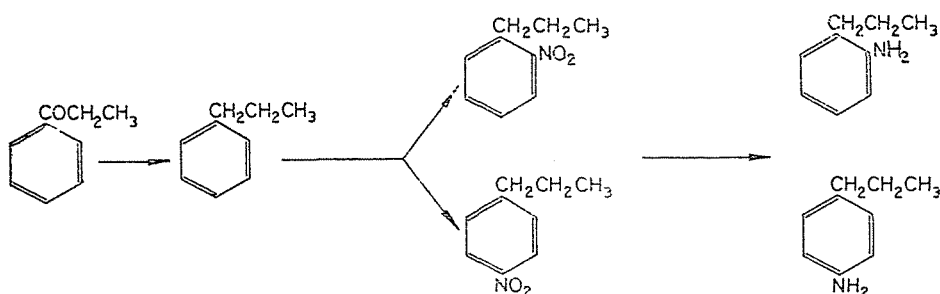
Parece, pues, lógico suponer que la aparición de actividad en el ácido acético es únicamente debida a que se encuentra contaminado por ácido propiónico y que, por tanto, el producto obtenido en la síntesis es ciertamente la N-n-propil-1¹⁴C anilina.

Reacción de transposición.

Todas las experiencias de transposición de N-n-propilanilina que se describen en este trabajo se han hecho empleando el mismo dispositivo experimental descrito en (1).

Degradación del Producto Resultante de la Transposición.

Con objeto de identificar el producto de la transposición de N-n-propil-anilina y de estudiar las condiciones óptimas de degradación de dicho producto, se ha procedido a sintetizar p-amino-n-propilbenceno con arreglo al siguiente esquema:



Los puntos de ebullición de las aminas en orto y para son muy próximos por lo que es difícil una separación perfecta por destilación. Para soslayar esta dificultad e identificar el producto de la transposición de N-n-propilanilina se procedió a obtener el espectro infrarrojo del mismo así como el de la mezcla de orto y para-amino-n-propilbenceno obtenido en la síntesis que acabamos de describir.

El espectro de la mezcla obtenida por síntesis presenta dos bandas en las frecuencias 820 y 752 cm^{-1} que corresponden a los derivados para y orto respectivamente (9). La banda en 820 cm^{-1} es bastante más intensa que la banda en 752 cm^{-1} lo cual parece indicar que la mezcla está constituida fundamentalmente por p-amino-n-propilbenceno.

En el espectro del producto de la transposición de N-n-propilanilina aparecen dos bandas en las frecuencias 828 y 753 cm^{-1} que a primera vista podrían interpretarse también como pertenecientes a una mezcla de orto y p-amino-n-propilbenceno. Sin embargo, la posibilidad de que se forme orto-amino-n-propilbenceno durante la transposición hay que desecharla ya que en la degradación del producto de la transposición se ha obtenido únicamente ácido p-yodo benzoico (identificado por espectroscopía infrarroja) sin que se haya observado la presencia del ácido o-yodo-benzoico compuesto que habría de formarse si el producto resultante de la transposición fuese una mezcla de derivados en orto y en para.

Por otra parte, en el espectro del p-aminoisopropil-benceno obtenido por síntesis directa en un trabajo anterior (2) aparece también una banda en 753 cm^{-1} que ha de considerarse como característica suya, ya que este compuesto se obtuvo puro.

La explicación más probable parece ser, por consiguiente, que el producto resultante de la transposición de N-n-propilanilina es una mezcla de p-amino-n-propilbenceno y p-amino-isopropilbenceno.

A la vista de esta interpretación, podría caber la duda de que la isomerización del grupo n-propilo a isopropilo no tuviese lugar durante la transposición sino durante la síntesis de N-n-propilanilina; sin embargo, esta posibilidad queda excluida si se tiene en cuenta que se identifica la N-n-propil-anilina obtenida por síntesis mediante su espectro infrarrojo y que, además, la degradación de dicha anilina da exclusivamente propionaldehído y no una mezcla de este compuesto y acetona, como cabría esperar si se hubiese formado durante la síntesis algo de N-isopropilanilina.

Con objeto de determinar por separado la actividad de los dos carbonos de la cadena lateral en el producto resultante de la transposición de N-propil-1- ^{14}C -anilina y la del carbono unido al anillo bencénico, se ha seguido el mismo procedimiento descrito en (2).

Medidas de Radiactividad.

La técnica de preparación de muestras de BaCO_3 y el método de conversión de la sustancia orgánica a CO_2 son análogos a los utilizados en la primera parte de este trabajo (1). El equipo de contaje consta de un contador Geiger-Müller de ventana delgada con su correspondiente equipo electrónico auxiliar.

RESULTADOS

Reacción de Transposición con N-n-propilanilina sin Marcar.

La transposición con N-n-propilanilina tiene lugar a temperaturas más bajas que la N-isopropilanilina y análogas a las de la N-etilanilina. En una experiencia realizada calentando durante nueve horas a 250°C 3 ml de N-n-propilanilina, empleando CoCl_2 como catalizador en concentración del 90 por ciento se obtuvo un rendimiento de transposición del 40 por ciento.

La transposición de N-n-propilanilina se ha llevado a cabo en presencia de varios catalizadores, CoCl_2 , ZnCl_2 y HBr , con el fin de comparar la eficacia relativa de los mismos, manteniendo las demás condiciones experimentales idénticas a las descritas. El rendimiento de la transposición es menor en presencia de ZnCl_2 y todavía menor en presencia de HBr . El desprendimiento gaseoso está constituido exclusivamente por propeno en los tres casos, habiéndose observado la presencia de cobalto metálico con el primero de los catalizadores citados.

Reacción de Transposición de N-n-propil-1- ^{14}C -Anilina

Las condiciones experimentales han sido análogas a las empleadas con producto no marcado, es decir, 3 ml de anilina se calentaron durante nueve horas a 250 °C en presencia de CoCl_2 anhidro en concentración del 90 por ciento. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla II, en la cual las actividades específicas se hallan referidas a un espesor constante de carbonato bórico.

T A B L A II

Hidrocloreuro de N-n-propil-1- ^{14}C - anilina	Acido p-yodo- benzoico-1- ^{14}C	Cadena lateral (producto transpuesto)
σ_A	σ_B	σ_C
$\frac{c/m}{\text{mg}}$	$\frac{c/m}{\text{mg}}$	$\frac{c/m}{\text{mg}}$
16,9	16,9	18,5
P_1	P_2	$P_1 + P_2$
$\frac{7 \sigma_B}{9 \sigma_A}$	$\frac{2 \sigma_C}{9 \sigma_A}$	
0,769	0,24	1,009

Los datos reunidos en la tabla II vienen a confirmar la suposición que hemos expuesto de acuerdo con los resultados hallados por espectroscopía infrarroja. El espectro obtenido con el producto de la transposición puede corresponder, como ya hemos indicado, a una mezcla de p-amino-n y p-amino-isopropilbenceno, y los resultados de la transposición llevada a cabo con anilina marcada con carbono 14 vienen a confirmar esta interpretación, pudiendo asimismo determinar el porcentaje de ambos productos en la mezcla obtenida. Parece ser, por consiguiente, que durante la transposición del grupo n-propilo a la posición para, este grupo experimenta parcialmente una isomerización interna a grupo isopropilo, de tal modo que el producto final

de la transposición resulta ser una mezcla de p-amino-n-propilbenceno y p-amino-isopropilbenceno. Los cocientes P_1 y P_2 en la tabla II indican que los porcentajes de ambos compuestos en la mezcla son 76 por ciento y 24 por ciento, respectivamente.

DISCUSION DE RESULTADOS

Se ha investigado experimentalmente el comportamiento de N-etil (1), N-propil, y N-isopropilanilina (2) al calentarlas con diferentes catalizadores ácidos a temperaturas variables comprendidas entre 250° y 360 °C. Con objeto de poder dilucidar el mecanismo de su transposición a p-aminoalquilbenceno se ha partido de N-alquilanilinas marcadas con C-14 en el grupo alquilo. Los resultados experimentales son muy análogos con las tres anilinas lo que hace suponer que la transposición se rige en todos los casos por el mismo mecanismo. Tanto en la N-etil como en la N-isopropilanilina el átomo radiactivo en principio unido al nitrógeno pasa, en la molécula transpuesta, a ocupar la posición contigua al anillo bencénico. En el caso de la N-propilnilina se encuentra parte de la actividad en los otros dos carbonos, lo que se explica admitiendo que parte del radical propilo se isomeriza a isopropilo durante la transposición.

En sustancias que poseen un anillo bencénico con grupos del tipo $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, OR , $-OH$, etc., se producen con frecuencia reacciones de transposición en las que un grupo de la molécula emigra a una de las posiciones de mayor densidad electrónica (posiciones orto y para) producida por los efectos mesómero e inductivo que dichos grupos crean en el anillo bencénico. Ejemplos son la transposición de Claisen de éteres alilarílicos, la transposición de los éteres alquilarílicos, la transposición de ésteres aromáticos a hidroxicetonas (reacción de Fries), la de Hoffman-Martius y la de N-alquilanilinas o transposición de Reilly-Hickinbottom objeto de estos trabajos.

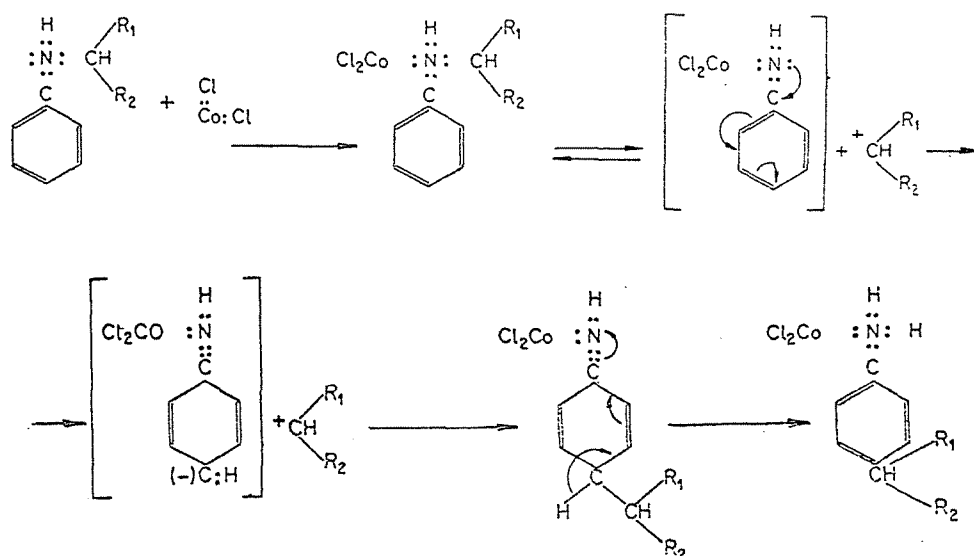
Entre los diferentes mecanismos propuestos para explicar estas transposiciones y a la vista de los resultados experimentales parece que el de disociación y recombinación es el más apropiado. Según este mecanismo, el grupo alquilo se separa en forma de ion o radical orgánico, que ataca posteriormente la posición orto o para del anillo bencénico. Esto viene apoyado por el hecho de que se hayan encontrado entre los productos fundamentales de la reacción además del producto de la transposición en para, anilina, la olefina correspondiente al grupo alquilo así como haluros de alquilo.

Además, el hecho de que estos productos encontrados en la transposición puedan usarse como agentes alquilantes en reacciones del tipo Friedel-Crafts, sugiere que existe una gran analogía entre el mecanismo de estas transposiciones y el de la misma reacción de Friedel-Crafts. Es muy posible que el verdadero agente alquilante sea algo semejante a un cation orgánico, cualquiera que sea la naturaleza del reactivo inicial añadido a la mezcla reaccionante. En el caso de la reacción de Friedel-Crafts, siendo el

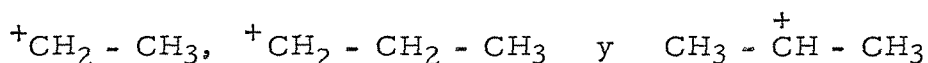
agente alquilante una olefina, se formaría dicho catión orgánico mientras que en la reacción de transposición que nos ocupa, la olefina y demás productos que se encuentran pueden ser resultado de una reacción secundaria de dicho catión y distinta de la primaria de transposición. En ambos casos el mecanismo es muy análogo. Los catalizadores son también análogos a los empleados en la reacción de Fiedel-Crafts, haluros de algunos metales (ácidos en el sentido generalizado de Lewis) y también ácidos que contienen protones como ácido bromhídrico, clorhídrico, fosfórico, etcétera. Ambos tipos de reacciones son ejemplos típicos de catálisis ácida en la cual, como es sabido, la aceleración es producida por un ácido que aparece como su base conjugada al final de la reacción. En la investigación que nos ocupa se ha observado que el p-aminoalquilbenceno producido durante la reacción da productos de adición, en ausencia de agua, con los catalizadores empleados, cloruros de cobalto, cinc y níquel. Así pues, estos compuestos desempeñarán un papel doble, catalizando la reacción y desplazando el equilibrio por su capacidad de formar un compuesto de adición. Refuerza esta idea el hecho de que tanto el cloruro de aluminio como el de cadmio no dan compuestos de adición con el p-aminoetilbenceno en las condiciones en que se ha realizado la reacción de transposición y a la vez no producen cantidades apreciables de dicho compuesto, aumentando sin embargo la cantidad de productos secundarios tales como la olefina (caso del AlCl_3).

El mecanismo que creemos está más de acuerdo con los resultados experimentales es, como decimos, el de escisión y recombinación con formación de un catión orgánico como producto intermedio. Dentro de este tipo de mecanismo se descarta la posibilidad de que la olefina correspondiente (etileno y propeno) sea un compuesto intermedio de la transposición, pues si lo fuera no se encontraría el carbono-14 en la posición contigua al benceno. La aparición de una cierta actividad en el carbono 2 en el caso de la N-propilanilina la interpretamos como una isomerización de dicho catión orgánico, propilo, a isopropilo durante su emigración a la posición para. Además, por otro lado, la máxima aparición de olefina coincide con un menor rendimiento de la transposición, interpretando su formación como veremos más adelante como una reacción secundaria. Igualmente tampoco puede admitirse como intermedia al radical etilo, propilo o isopropilo, ya que entre los productos de la reacción se encontrarían butano y hexanos respectivamente.

Admitimos el siguiente mecanismo que es algo diferente del propuesto por Hickinbottom (10). La sal metálica, por su carácter electrófilo, comparte los dos electrones libres del átomo de nitrógeno de la N-alquilanilina repeliendo al mismo tiempo el grupo alquilo en forma de ion. La cesión de electrones aumentará en razón del efecto inductivo del grupo alquilo de que se trate, que en nuestro caso será etil < propil < isopropil y de esta misma forma, para un mismo catalizador aumentará la proporción de ion formado. Así observamos que el rendimiento es mayor con N-propil que con N-etilanilina y que es mayor la cantidad de gases (olefina) que se forman con N-isopropil que con N-propil y que, a su vez, con N-etilanilina.



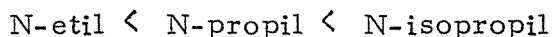
En el caso de la N-etil ($R_1 = H$, $R_2 = CH_3$), N-propil ($R_1 = H$, $R_2 = CH_2 - CH_3$) y N-isopropil (anilina) ($R_1 = R_2 = CH_3$) los cationes intermediarios serían :



A pesar de las dificultades que presenta el establecer una escala de acidez (11), parece desprenderse de los resultados experimentales que la acidez de los catalizadores empleados disminuye, en primera aproximación, de la siguiente forma:



Por otro lado, la escala de basicidad de las anilinas empleadas puede ser la siguiente:



La acción de unos sobre otros da lugar a las pequeñas variaciones encontradas experimentalmente como, por ejemplo, la temperatura y tiempo de reacción necesarios y la proporción de productos secundarios formados.

Considerando el poder oxidante y el poder ácido así como el reductor y básico como diferentes manifestaciones del carácter electrófilo de una sustancia, parece lógico suponer de consideraciones del sistema periódico que la electrofilia varía en la forma expuesta. Por otro lado, el hecho de que se encuentren cobalto y níquel metálicos cuando se emplean los cloruros de

estos metales como catalizadores, da idea de que el mecanismo de su actuación es debido a su carácter electrófilo. La estabilidad de los otros cationes exigiría para su reducción un reductor más enérgico que una amina aromática.

También es de interés notar que los resultados radioquímicos obtenidos son los mismos con los diferentes catalizadores probados, lo que permite pensar que el mecanismo es independiente del catalizador empleado, al menos con N-etilanilina y cloruros de cobalto, níquel y cinc. La única diferencia en su actuación es la que presentan sobre el rendimiento de la transposición que puede interpretarse de la siguiente manera:

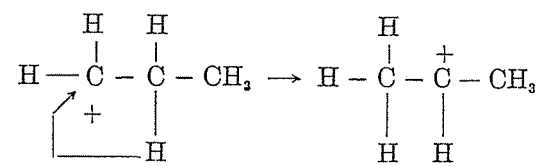
Cuando el poder electrófilo del catalizador es grande (HBr, AlCl_3), será menor la contribución de la estructura quinoidea en el peldaño de transición considerado que si el catalizador (CoCl_2 , NiCl_2) presenta menor electrofilia. Ello explicaría que, con aquéllos, el rendimiento en p-aminoalquilbenceno sea menor y que, además, en tales condiciones, el ion alquilo pueda experimentar reacciones secundarias de eliminación que conduzcan a la formación de olefina y haluro de alquilo encontrados entre los productos de la reacción.

A medida que el poder electrófilo del catalizador (CdCl_2) disminuye, las posibilidades de disociación del grupo alquilo se hacen menores y la reacción de transposición no tiene lugar.

Con el cloruro de cobalto y de níquel tiene lugar, además, otra reacción secundaria de reducción al estado metálico y oxidación de las aminas aromáticas lo que explicaría la disminución del rendimiento en p-aminoetilbenceno como un hecho paralelo al aumento de cobalto metálico y sustancias alquitranosas cuando se aumenta la temperatura y el tiempo de reacción así como un menor rendimiento con la N-isopropilanilina que transcurre a temperaturas más elevadas a pesar de que es más básica que la N-propilanilina y acompañada de un desprendimiento de gases mayor.

En este caso junto al propeno se ha detectado metano lo que se interpreta como una descomposición térmica de dicha olefina.

En la transposición de la N-propilanilina ocurre una isomerización parcial (24 por ciento) del grupo propilo a isopropilo encontrándose entre los productos de la transposición p-aminopropil y p-aminoisopropilbenceno. Esta isomerización ya se ha descrito (12) con anterioridad encontrándose que el paso inverso de isopropilo a propilo ocurre en cantidad despreciable lo que justifica que en la transposición de N-isopropilanilina no se haya encontrado p-aminopropilbenceno entre los productos resultantes. Esta isomerización parcial que nos ocupa puede explicarse admitiendo que el catión propilo se isomeriza durante la reacción y antes de ser fijado en la posición del anillo de la forma siguiente:



lo que está de acuerdo con la mayor estabilidad del ion carbonio secundario (13).

B I B L I O G R A F I A

1. M.J. MOLERA, J.M. GAMBOA y M. del VAL COB: Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím. 55-B, 493 (1959).
2. M.J. MOLERA, J.M. GAMBOA y N. ORTIN: Anales Real Soc. Españ. Fís. Quím. 57-B, 595 (1961).
3. B.A. FRIES y M. CALVIN: J. Am. Chem. Soc., 70, 2235 (1948).
4. J.T. KUMMER y P.H. EMMET: J. Am. Chem. Soc., 75, 5177 (1953).
5. F.W. NEUMANN y C.W. GOULD: Anal. Chem., 25, 751 (1953)
6. R. KUHN y F. L'ORSA: Zeit. Ang. Chem., 44, 847 (1931)
7. E. WIESENBERGER: Mikrochem, 32, 51 (1944)
8. M. SCHONIGER, H. LIEB y M.C. EL DIN IBRAHIM: Mikrochim. Acta (Wien) 96 (1954).
9. L.J. BELLAMY: "The Infrared Spectra of Complex Molecules". Methuen y Co. London (1954).
10. W.J. HICKINBOTTOM: J.C.S. 1700 (1934).
11. P. MOELLER: "Inorganic Chemistry". John Wiley and Sons, Inc, New York (1952)
12. J. MATHIEU y A. ALLAIS: "Principes de Synthese Organique". Masson et Cie, Editeurs, París, 130 (1957).
13. J.E. LEFFLER: "The reactive intermediates of organic chemistry". Interscience Publishers. New York. London, 110 (1956)

J.E.N. 140-SI/I 14

Junta de Energía Nuclear, Sección de Isótopos, Madrid.

"Estudio de la transposición de N-alquilanilinas a p-aminoalquilbenceno mediante ^{14}C ".

MOLERA, M.J., GAMBOA, J.M., DEL VAL COB, M. y ORTIN, N. (1964) 14 pp. 2 tabs. 13 refs.

Se ha estudiado el mecanismo de la transposición de N-n-propil anilina a una temperatura de 250 °C, utilizando diferentes catalizadores: Co Cl_2 , Zn Cl_2 y HBr . Se ha sintetizado la N-n-propil-1- ^{14}C anilina partiendo de propionato sódico-1- ^{14}C , convirtiendo éste a yoduro de n-propilo-1- ^{14}C y haciendolo reaccionar posteriormente con anilina.

Se ha comprobado, la posición del átomo radiactivo en los productos de síntesis y transposición mediante reacciones de degradación. La reacción de trans-

J.E.N. 140-SI/I 14

Junta de Energía Nuclear, Sección de Isótopos, Madrid.

"Estudio de la transposición de N-alquilanilinas a p-aminoalquilbenceno mediante ^{14}C ".

MOLERA, M.J., GAMBOA, J.M., DEL VAL COB, M. y ORTIN, N. (1964) 14 pp. 2 tabs. 13 refs.

Se ha estudiado el mecanismo de la transposición de N-n-propil anilina a una temperatura de 250 °C, utilizando diferentes catalizadores: Co Cl_2 , Zn Cl_2 y HBr . Se ha sintetizado la N-n-propil-1- ^{14}C anilina partiendo de propionato sódico-1- ^{14}C , convirtiendo éste a yoduro de n-propilo-1- ^{14}C y haciendolo reaccionar posteriormente con anilina.

Se ha comprobado, la posición del átomo radiactivo en los productos de síntesis y transposición mediante reacciones de degradación. La reacción de trans-

J.E.N. 140-SI/I 14

Junta de Energía Nuclear, Sección de Isótopos, Madrid.

"Estudio de la transposición de N-alquilanilinas a p-amonalquilbenceno mediante ^{14}C ".

MOLERA, M.J., GAMBOA, J.M., DEL VAL COB, M. y ORTIN, N. (1964) 14 pp. 2 tabs. 13 refs.

Se ha estudiado el mecanismo de la transposición de N-n-propil anilina a una temperatura de 250 °C, utilizando diferentes catalizadores: Co Cl_2 , Zn Cl_2 y HBr . Se ha sintetizado la N-n-propil-1- ^{14}C anilina partiendo de propionato sódico-1- ^{14}C , convirtiendo éste a yoduro de n-propilo-1- ^{14}C y haciendolo reaccionar posteriormente con anilina.

Se ha comprobado, la posición del átomo radiactivo en los productos de síntesis y transposición mediante reacciones de degradación. La reacción de trans-

J.E.N. 140-SI/I 14

Junta de Energía Nuclear, Sección de Isótopos, Madrid.

"Estudio de la transposición de N-alquilanilinas a p-amonalquilbenceno mediante ^{14}C ".

MOLERA, M.J., GAMBOA, J.M., DEL VAL COB, M. y ORTIN, N. (1964) 14 pp. 2 tabs. 13 refs.

Se ha estudiado el mecanismo de la transposición de N-n-propil anilina a una temperatura de 250 °C, utilizando diferentes catalizadores: Co Cl_2 , Zn Cl_2 y HBr . Se ha sintetizado la N-n-propil-1- ^{14}C anilina partiendo de propionato sódico-1- ^{14}C , convirtiendo éste a yoduro de n-propilo-1- ^{14}C y haciendolo reaccionar posteriormente con anilina.

Se ha comprobado, la posición del átomo radiactivo en los productos de síntesis

posición conduce a la formación de p-aminoisopropil y p-amino propil benceno.

A la vista de los resultados experimentales en este tipo de reacciones de transposición, se propone el mecanismo de reacción que está más de acuerdo con los mismos.

posición conduce a la formación de p-aminoisopropil y p-amino propil benceno.

A la vista de los resultados experimentales en este tipo de reacciones de transposición, se propone el mecanismo de reacción que está más de acuerdo con los mismos.

posición conduce a la formación de p-aminoisopropil y p-amino propil benceno.

A la vista de los resultados experimentales en este tipo de reacciones de transposición, se propone el mecanismo de reacción que está más de acuerdo con los mismos.

posición conduce a la formación de p-aminoisopropil y p-amino propil benceno.

A la vista de los resultados experimentales en este tipo de reacciones de transposición, se propone el mecanismo de reacción que está más de acuerdo con los mismos.