

## EL DESPRENDIMIENTO DE AGUA POR EL NIQUEL ACTIVO

**L**A patente alemana 544 291, de la cual yo soy el inventor, es una patente exploradora. Ha pronunciado la primera vez el pensamiento de que el níquel activo no solamente tiene la facultad de gestionar la hidrogenación, sino puede desprender el agua de los compuestos orgánicos. Según este entendimiento se han sacado una serie de patentes de mi parte y por parte de otros, p.e. la patente de los EE. UU. 1 982 985, la que me menciona como inventor. El pensamiento de invención ha facilitado fabricar técnicamente y sin dificultad las aminas primarias puras y baratas, lo que no es posible usando otros métodos.

Tendiendo el presente trabajo a la preparación de aminas alifáticas puras, se realiza previamente una revisión de los métodos más comúnmente empleados:

A. W. HOFMANN calienta amoníaco en solución acuosa o alcohólica con halogenuro de alcoholo y obtiene una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias y la sal de amonio correspondiente. La dificultad del método estriba en la separación de la amina primaria pura.

MERZ trata el alcohol con cloruro de zinc amoniacal con escaso rendimiento en amina primaria.

La metilamina se obtiene en forma de Clorhidrato como producto principal de la reacción entre el Cloruro de Amonio y el Formaldehido, con un rendimiento de alrededor del 50 % de amina primaria y teniendo como impurezas importantes cantidades de aminas secundarias y terciarias.

La etanolamina se prepara a partir de óxido de etileno y amoníaco, pero el método tampoco consigue un producto puro.

La ALCOHILACION REDUCTIVA emplea un aldehido al que trata con amoníaco en un medio reductor tal como Hidrógeno en presencia de níquel activo.



Los aldehidos que contienen menos de cinco átomos de Carbono son demasiado activos y rinden una mezcla de productos. Así por ejemplo, el for-

maldehido y el amoníaco reaccionan rápidamente formando hexametilenteeramina que se produce integrando una mezcla de metilamina y trimetilamina.

Teniendo en cuenta que los anteriores trabajos realizan una alcoholación progresiva, hemos ensayado un procedimiento por el camino inverso, efectuando la transformación de dialcoholaminas en monoalcoholaminas en presencia de exceso de Cloruro de Amonio y a una temperatura de 340°C:



La reacción se lleva a cabo en un autoclave de acero inoxidable calentando una mezcla de dicha amina secundaria con cloruro de amonio, obteniéndose rápidamente y con buen rendimiento la amina primaria.

Dentro de los métodos para obtención de aminas primarias únicamente, consideramos los siguientes:

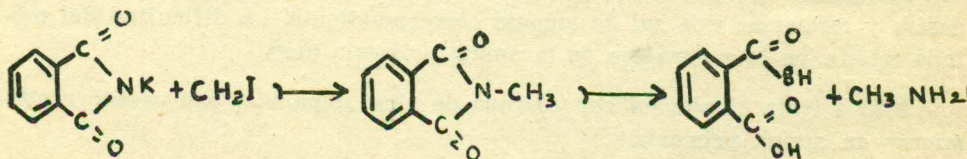
La reducción de nitroderivados, que tiene valor únicamente para la preparación de aminas aromáticas, ya que es difícil la preparación de nitroderivados alifáticos.

La adición de Hidrógeno a los nitrilos, método con el que se ha conseguido sintetizar numerosas aminas grasas superiores, utilizando el sodio y el alcohol para la reducción de los diferentes nitrilos.

La hidrolisis de los esteres isocianicos por saponificación alcalina



El Método de Gabriel de alcoholación de la Ftalimida potásica e hidrólisis en medio ácido:



El método de degradación de amidas de HOFMANN por tratamiento de éstas por Bromo en medio alcalino con formación intermedia de una amida monobromada que se traspone en un ester del ácido isocianico que se saponifica en medio alcalino generando la amina y anhídrido carbónico.

En la degradación de azidas de CURTIUS, se calienta ésta en solución alcohólica perdiendo una molécula de Nitrógeno; el radical así formado se traspone en un éster del ácido isocianico que instantáneamente fija alcohol y se transforma en un uretano o éster del ácido alcoholcarbámico. Los uretanos calentados con los ácidos o los álcalis, se saponifican dando aminas:

$$H_5C_2-O-O-C-NH-C_n H_{2n} + 1 + H_2O = C_2H_5OH + CO_2 + H_2N-C_n. H_{2n+1}$$

Las oximas e hidrazonas, que son fácilmente formadas a partir de los aldehidos y cetonas se pueden reducir electrolíticamente o con amalgama de

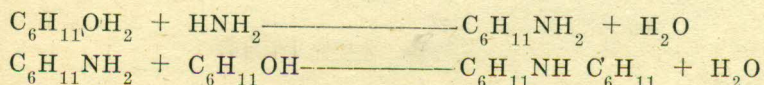
sodio y ácido acético a aminas, lo cual se realiza frecuentemente en forma cuantitativa.

Los métodos descritos conducen a la preparación de aminas alifáticas primarias en cantidades pequeñas y a un costo elevado lo que hace antieconómica su preparación en gran escala.

Habiendo observado en trabajos personales, que el níquel activo posee la propiedad de desprender agua en una reacción química, tratamos de aplicar esta propiedad a la preparación de aminas partiendo del amoníaco y de alcoholes primarios. Con tal propósito se realizó el procedimiento haciendo pasar vapores de alcohol y de amoníaco con una pequeña cantidad de Hidrógeno a través de un tubo conteniendo níquel activo y calentado a 180°. Se obtienen así buenos rendimientos de aminas primarias, que se separan fácilmente del alcohol y amoníaco utilizados, no formándose en la reacción ningún otro tipo de amina. El catalizador puede trabajar largo tiempo sin agotarse.

Las investigaciones que dieron origen a este método de preparación de aminas fueron realizados en los Laboratorios de la I. G. FARBENINDUSTRIE, fábrica de HOECHST, tratando de preparar la dicitclo hexilamina necesaria para la obtención de una nueva serie de colorantes, donde ya se había ensayado infructuosamente la hidrogenación de la difenilamina para tal fin.

Comenzamos los ensayos con la preparación de la dicitclohexilamina según el método de SABATIER, descrito en su libro "La catalisis", haciendo pasar vapores de ciclohexanol y de amoníaco sobre Oxido de Torio de reciente preparación, el cual reacciona como catalizador separando agua de la reacción



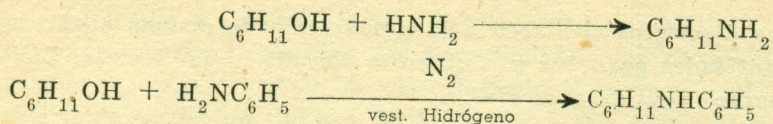
Relacionando este método con el procedimiento de hexahidrogenación del fenol para determinar la eficiencia de los catalizadores de níquel se pensó en su aplicación a una mezcla de anilina y fenol suponiendo que, una vez iniciada la reacción la energía desarrollada en la misma provocaría un desprendimiento de agua.



La operación se llevó a cabo haciendo evaporar el fenol y la anilina juntos en una corriente de Hidrógeno y conduciendo los gases sobre Níquel activo a una temperatura de 185°, recogiendo en el tubo de alargamiento los cristales típicos de un compuesto anexo de la dicitclohexilamina, con un rendimiento de casi el 60 % de producto puro, sin impureza de aminas secundarias ni terciarias.

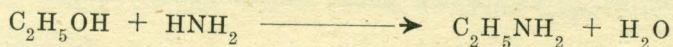
Se comprobaron así las propiedades del Níquel activo en lo referente al efecto de desprender agua en una reacción química, y se hizo extensivo el

método a la preparación de otros compuestos, tal como por ejemplo la ciclohexilamina y ciclohexilamina:



Por este método se prepararon en los Laboratorios de la I. G. FARBEN-INDUSTRIE varias toneladas de dicitohexilamina suspendiéndose cuando se descubrió que el mismo compuesto era obtenido como producto secundario de la fabricación de anilina por reducción del nitrobenzeno y en cantidades suficientes como para satisfacer la demanda de dicitohexilamina y a un costo más reducido.

Luego se ensayó la extensión del método a la preparación de aminas alifáticas a partir de alcoholes y amoníaco:



Se demostró en primer lugar, que se obtenían aminas primarias alifáticas puras y por otro lado, los rendimientos son mejores que los obtenidos por el procedimiento que utiliza el Oxido de Torio como catalizador.

La transformación ya mencionada de las aminas terciarias y secundarias en los grados menores de sustitución yo he depositado en la patente alemana 580 517, habiendo reconocido que, a temperaturas elevadas y en presencia de un exceso de sales de amoníaco, se efectúa tal reacción.