

Síntesis de los Yoduros Trimetilbencilamónio y dibencilamónio

Jorge A. Pinzón* y Luis H. Blanco

Departamento de Química, Universidad Nacional, Bogotá, Colombia

SUMARIO

Se sintetizó el yoduro de trimetilbencilamónio por metilación exhaustiva de la amina primaria. La dimetilbencilamina se preparó mediante la reacción de la amina primaria con formaldehído y ácido acético. La reacción entre la dimetilbencilamina y el cloruro de bencilo produjo el cloruro de dimetilbencilamónio, cuyo ión cloruro fue intercambiado por el ión yoduro empleando una resina de intercambio iónico. Las sales fueron caracterizadas por espectroscopía de resonancia magnética nuclear, punto de fusión y titulación potenciométrica del ión yoduro con nitrato de plata.

ABSTRACT

Through exhaustive methylation of the primary amine, benzyltrimethylammonium iodide was synthesized. Dimethylbenzylamine was prepared from the primary amine, formaldehyde and acetic acid. Dimethylbenzylammonium chloride was obtained by reaction of dimethylbenzylamine with benzyl chloride. This chloride was converted to the corresponding iodide by ionic exchange. The products and their purity checked by NMR, melting point and potentiometric titration of the iodide ion with silver nitrate.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos y solventes empleados fueron de calidad R.A. Los puntos de fusión fueron determinados en un fusiómetro de tipo Koffler, marca Bristoline, con una velocidad de calentamiento de 0,5°C/min. aproximadamente. Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin-Elmer, R12B, 60 Mhz. Para las titulaciones potenciométricas, se utilizó un potenciómetro tipo MV 84, marca Clamann Grahnert Dresden, con electrodos de plata y calomel saturado. El índice de refracción fue determinado en un refractómetro tipo Abbe, marca Bausch and Lomb.

Yoduro de trimetilbencilamonio.

Se mezclaron 0,5 moles de bencilamina con 1,0 mol de tri-n-butilamina y 4,0 moles de yoduro de metilo en 250 ml de N,N-dimetilformamida. La mezcla se dejó en reposo durante seis días a temperatura ambiente. Luego, se añadieron 5 volúmenes de éter etílico. Se separaron dos fases: una densa de color rojo oscuro que contenía la sal y la etérea de color amarillo claro. Para recuperar la sal, se disolvió la fase más densa en acetona y luego se agregó éter. El precipitado amarillo así obtenido se recristalizó cuatro veces con los mismos solventes para dar finalmente un sólido de color blanco. El producto se secó a 54°C durante 48 horas en una pistola de Abderhalden, procedimiento recomendado para sales orgánicas (4). P.f: 179°C, RMN¹H (D₂O, TMS): δ 3,05 (s, 9H); 4,45 (s, 2H); 7,50 (s, 5H).

Dimetilbencilamina.

Se mezclaron, con agitación y enfriamiento, lentamente 5,0 moles de ácido fórmico al 98% con 1,0 mol de bencilamina y 2,2 moles de formaldehído (175 mL de solución al 30%). Esta mezcla se llevó a reflujo suave durante 16 horas (temperatura entre 65-70°C), se dejó enfriar y luego se adicionaron 90 ml de HCl (36,5% d = 1,19 g/ml). La mezcla se pasó a un rotavapor (temperatura 83°C) para eliminar el exceso de ácido fórmico y formaldehído, luego se neutralizó con una solución de KOH. La amina se separó por decantación y se sometió a calentamiento a 70°C (10 mmHg) para eliminar residuos de agua. $n_{16}^D = 1,5034$; RMN¹H (CCl₄, TMS) δ : 2,10 (s, 3H); 3,30 (s, 2H); 7,15 (s, 5H).

Yoduro de dimetildibencilamonio.

Se añadieron aproximadamente 0,4 moles de dimetilbencilamina y 0,54 moles de cloruro de bencilo a 200 mL de etanol absoluto. La mezcla se llevó a reflujo (74-75°C) durante 38 horas. Luego, se añadieron 5,0 volúmenes de éter, con lo cual se separaron dos capas. La inferior se dejó en una estufa a 30°C durante 4 días hasta que precipitó el cloruro de dimetilbencilamonio. Este se disolvió en agua y se pasó varias veces (hasta fin de cloruros) a través de una columna de intercambio iónico con lecho de Amberlita CG-400 (Cl), tipo I, previamente saturada con iones OH⁻, para dar el hidróxido de dimetildibencilamonio. Este hidróxido se neutralizó con HI. El agua se eliminó usando un rotavapor. El sólido amarillo rojizo obtenido se purificó por varias cristalizaciones con acetona-éter, para dar finalmente un sólido de color blanco. Teniendo en cuenta la facilidad con que se colorea esta sal, se envasó en un recipiente con paredes negras y se secó en una estufa al vacío durante 2 días a temperaturas entre 30 y 40°C. P.f: 191,5-192,5°C; RMN¹H (CDCl₂, TMS): δ 3,15 (s, 6H); 5,20 (s, 4H); 7,45-7,80 (m, 10H).

RESULTADOS Y DISCUSION

Los métodos descritos en la literatura para la síntesis de sales de amonio cuaternario (3) (6) (7) (15) indican que éstas precipitan mediante la

adición de 3 a 5 volúmenes de éter al líquido madre. Sin embargo, en las síntesis del yoduro de trimetilbencilamonio y del cloruro de dimetilbencilamonio, esto no sucedió, siendo necesario aplicar el procedimiento descrito anteriormente para la precipitación de estas sales.

El punto de fusión del yoduro de trimetilbencilamonio coincidió con el reportado en la literatura (8) (9). La pureza de este compuesto fue del $99,8 \pm 1,2\%$, calculada por el contenido de yoduro. El espectro de RMN (Fig. 1) muestra un singlete a δ : 3,05 que corresponde a los nueve protones alifáticos de los tres grupos metilo, el segundo singlete a δ : 4,45 integra para dos protones y corresponde al grupo metileno, el tercer singlete δ : 4,60 es debido al solvente y el cuarto singlete a δ 7,50 corresponde a los cinco protones aromáticos. El espectro de RMN corrido utilizando OD (sal disódica del ácido 2,2-dimetil-2-silapentano-5-sulfónico) como patrón mostró los mismos picos, pero ligeramente desplazados.

El índice de refracción encontrado para la dimetilbencilamina a 16°C fue de 1,5034. Empleando el coeficiente de temperatura de 0,00045 para el índice de refracción(12), se tiene 1,5016 a 20°C, valor que es comparable con 1,5011 reportado en la literatura(13).

El espectro de RMN para la dimetilbencilamina (Fig. 2) muestra señales a δ : 2,10; 3,30 y 7,15 correspondientes a los grupos $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ - y $-\text{C}_6\text{H}_5$. El punto de fusión del yoduro de dimetildibencilamonio observado fue de 191,5-192,5°C, mientras que el reportado en la literatura(14) es de 191°C y 186,0-187,5°C. La pureza calculada por el contenido de yoduro fue de $98,1 \pm 1,2\%$. El espectro de resonancia magnética nuclear para este compuesto (Fig. 3) muestra claramente las señales correspondientes a los grupos metilo, metileno y protones aromáticos (δ : 3,15; 5,20 y 7,45-7,80).

Observando los cristales de este yoduro al microscopio, se encontraron pequeñas incrustaciones dentro de la red cristalina, las cuales podrían ser de alguno de los solventes empleados en el proceso de cristalización. Los picos pequeños en δ : 1,85 y 2,15 en el espectro (Fig. 3) parecen confirmar esta apreciación. Los valores encontrados para el punto de fusión, 191°C y 186,0-187,5°C publicados en Beilstein(14), y los resultados de este trabajo demuestran la dificultad que existe para obtener una pureza cercana al 100%.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias la financiación parcial de este trabajo.

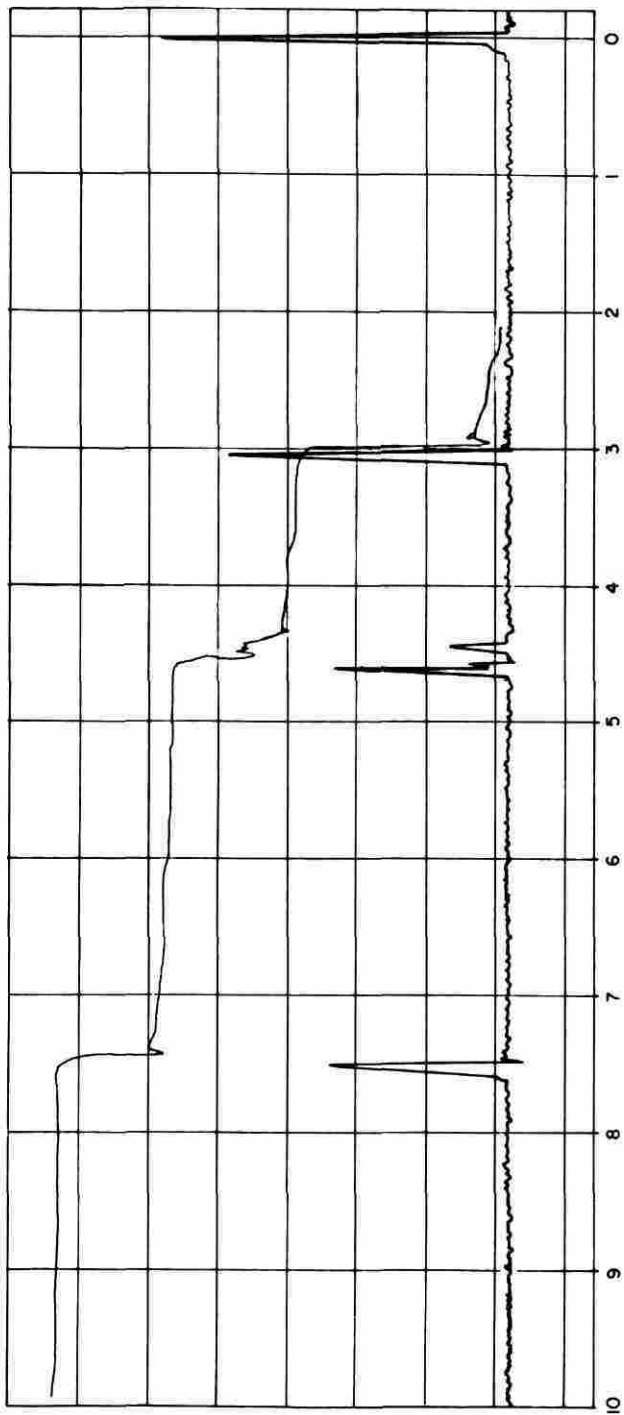


FIGURA No. 1 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DEL YODURO DE TRIMETILBENCILAMONIO.

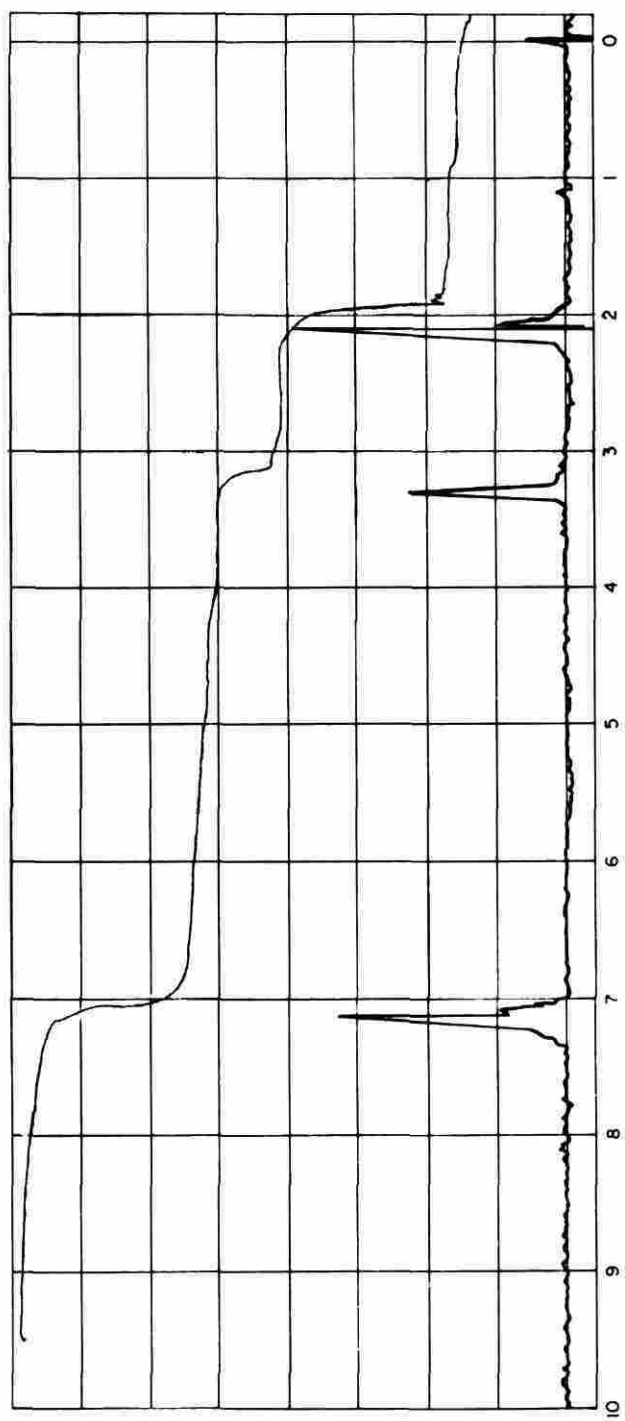


FIGURA No.2 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LA DIMETILBENCILAMINA.

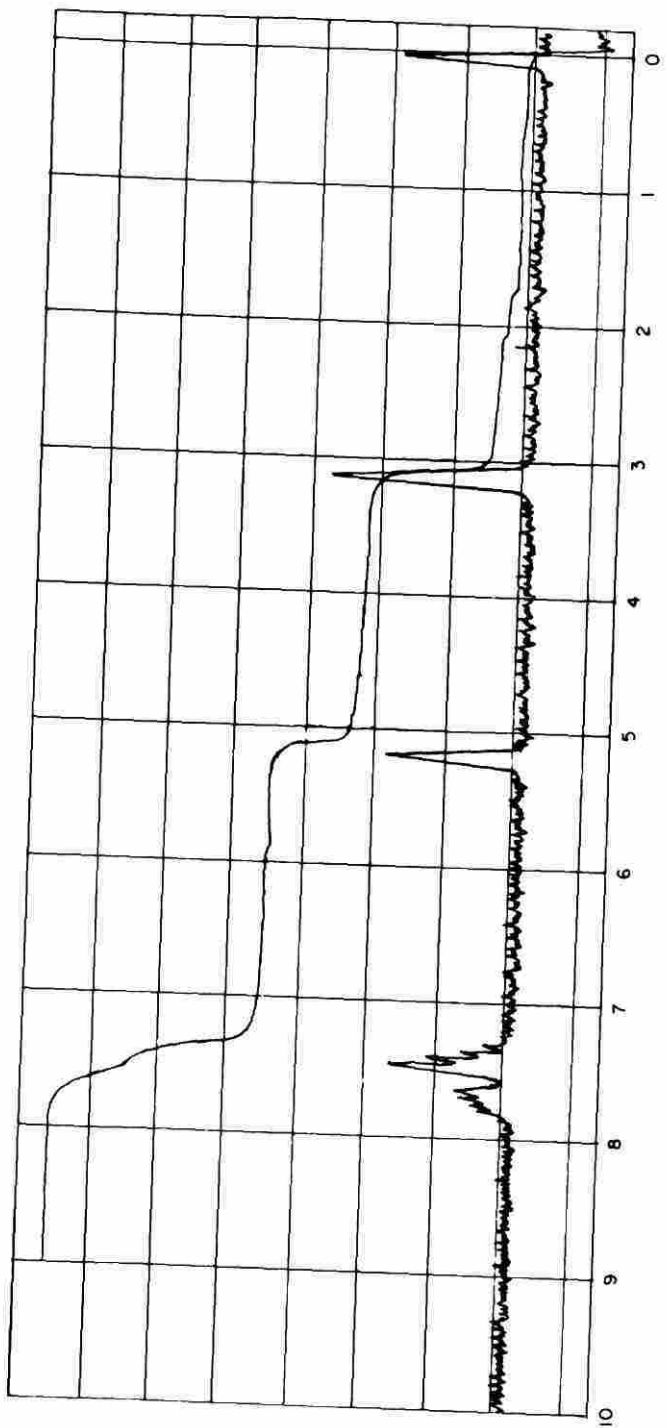


FIGURA No. 3 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DEL YODURO DE DIMETILDIBENCILAMONIO .

BIBLIOGRAFIA

1. Horne, R.A., (Ed) "Water and Aqueous Solutions" Wiley - Interscience, New York, 1972.
2. Pinzón J.A., "Estudio de los volúmenes parciales molares de sales de amonio cuaternario en soluciones acuosas diluidas" Tesis de Magister Scientiae, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1981.
3. Sommer H.Z., Lipp H.J. y Jackson L.L., *J. Org. Chem.*, **36**, 824, 1971.
4. Vogel A.I., "A textbook of practical organic Chemistry. Including qualitative organic analysis", English Language Book Society and Longman Group, 3a. Ed., London, 1975, pag. 139.
5. Clarke H.T., Gillespie H.B. y Weissman S.Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4571, 1933.
6. Kantor S.W. y Hauser C.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4122, 1951.
7. Thomson T. y Stevens T., *J. Chem. Soc.* 1932 (1932).
8. *Beilstein Handbuch Der Organischen Chemie. Band XII. Verlag Von Julius Springer, Berlin 1929, pag. 1020.*
9. Shriner R.L., Fuson R.C. y Curtin D., "The systematic identification of organic compound", John Wiley, New York 1964 pag. 335.
10. Martínez J.C. "Aspectos fundamentales de la resonancia magnética nuclear" Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1976.
11. Cuca L.E. Comunicación personal.
12. Riddick J.A. y Bunger W.B. "Organic Solvents" Weissberger A (Ed.) Vol II, Wiley - Interscience, 3a. Ed., New York 1971, pag. 26.
13. *Handbook of Chemistry and Physics*, 54a. Ed., C.R.C. Press, 1973-74, pag. C-518.
14. Referencia 8 pag. 1036.
15. Bermudez G., Blanco L.H. y Vargas N., *Revista Colombiana de Química*, **11**, 33, 1982.