

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE DOS NUEVAS OXIMAS DERIVADAS DEL 4-DIMETILAMINO BENZILO

M. MONCADA, A. POVEDA*, C. VARGAS

RESUMEN

El presente artículo describe la síntesis de dos nuevos ligantes: la 4-Dimetilamino benzilmonoxima y la 4-Dimetilamino benzildioxima derivadas del 4-Dimetilamino benzilo; y su caracterización por métodos instrumentales. De acuerdo a nuestros resultados, la síntesis de la 4-Dimetilamino benzildioxima propuesta por Rense et al (9) no corresponde a este compuesto.

ABSTRACT

The present paper describes the synthesis of 4-Dimethylamine benzilmonoxime and Dimethylamine benzildioxime, derived from 4-Dimethylamine benzil. These compounds were characterized by instrumental techniques.

According to our results, the synthesis of 4-Dimethylamine benzildioxime proposed earlier by Rense et al(9) does not correspond to this compound.

INTRODUCCION

Se conoce un grupo de compuestos de coordinación "COMPLEJOS" cuadrados planares en los cuales el ión central es un elemento de transición con estructura electrónica d^8 como Ni(II), Pd(II), Pt(II), etc., y el Ligante es una Alfa-Dioxima. Algunos de estos compuestos de coordinación cristalizan en agujas debido a la superposición de los cuadrados planares como las cartas de una baraja (1) (2); formando así una columna cuyo eje central está constituido por los iones de los metales de transición que interactúan entre sí (3) (4).

* Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

En este trabajo se describe la Síntesis de Nuevos Ligantes del grupo de las Oximas que con los iones metálicos antes mencionados podrían formar compuestos de coordinación cuadrados planares.

Se parte de la 4-Dimetilamino benzoína (A) que por oxidación da origen al 4-Dimetilamino benzilo (B); ésta alfa-dicetona aromática se trata en condiciones diferentes con el clorhidrato de hidroxilamina (5) (6) para obtener la 4-Dimetilamino benzilmonoxima (C). Al incrementar la concentración del clorhidrato de hidroxilamina con miras a obtener la 4-Dimetilamino benzildioxima (D) se encuentra que no se forma este compuesto. La síntesis de la 4-Dimetilamino benzildioxima se logra finalmente adicionando al medio de reacción (4-Dimetilamino benzilo, clorhidrato de hidroxilamina) sulfato de níquel Ihexahidrato para obtener como compuesto intermedio el Bis (4-Dimetilamino benzildioximato)níquel(II) del cual se libera posteriormente el Lígante.

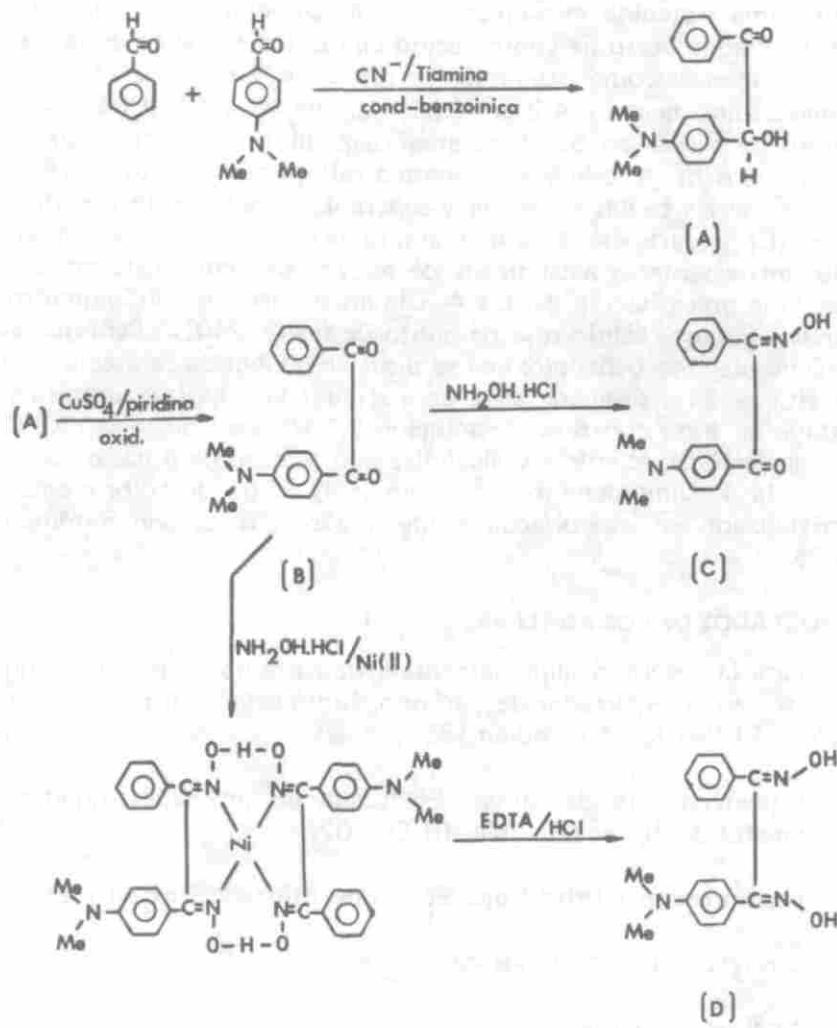
PARTE EXPERIMENTAL

4-Dimetilamino benzoína (A). Obtenida por condensación benzoínica⁽⁷⁾, modificada al utilizar una mezcla catalizadora cianuro-tiamina.

10.6 g (0.1 mol) de benzaldehido se disuelven en Etanol del 96%, se agregan luego 4 gr de cianuro de potasio y 2 gr de clorhidrato de tiamina como catalizadores; se calienta la mezcla a reflujo añadiendo gota a gota una solución alcohólica de 4-Dimetilamino benzaldehido (0.1 mol). Terminada la adición se prolonga por seis horas el calentamiento; al cabo de este tiempo deben agregarse algunos trozos de algodón de vidrio (inducen la precipitación del producto crudo). Luego de recristalizarlo en una mezcla de etanol/agua(3/2) se aislan 15 gr (60% rend.) de 4-Dimetilamino benzoina de punto de fusión 163-164 °C.

4-Dimetilamino benzilo (B). Obtenido por oxidación de (A) con sulfato de cobre-piridina (8).

4-Dimetilamino benzil monoxima (C). Para la síntesis de este compuesto se siguieron varias técnicas (5) (6) sin lograr buenos rendimientos; a continuación se describe el procedimiento más adecuado: Se disuelven 5 gr (0.02 mol) de 4-Dimetilamino benzilo y 2.8 gr (0.04 mol) de clorhidrato de hidroxilamina en 50ml de etanol; se ajusta el pH con solución alcohólica de acetato de sodio hasta 4.7 y se coloca a reflujo. Al cabo de la primera hora se inicia la precipita-



ción de un sólido cristalino de color crema; se prolonga el reflujo con ajustes periódicos de pH por dos horas más, el producto aislado se recristaliza en etanol/agua(4/1). Se obtienen 1.3 g (25% rend.) de cristales en forma de agujas de color amarillo verdoso, punto de fusión 205-206 °C, correspondiente a la 4-Dimetilamino benzil monoxima.

4-Dimetilamino benzildioxima (D). La entrada del segundo grupo oximino sobre (C) no se logra a pesar de utilizar un exceso apreciable de clorhidrato de hidroxilamina en la reacción. Se adoptó

el método aplicado por Endres, Keller, Lehmann, Poveda⁽⁶⁾ en la cual se coloca un ión metálico en la mezcla de reacción favoreciendo así la entrada del segundo grupo oximino sobre el carbonilo intacto de la monoxima obtenida inicialmente. La 4-Dimetilamino benzildioxima forma el compuesto de coordinación con el ión metálico en la medida en que aparece como producto. Se disuelven 5 gr (0.02 mol) de 4-Dimetilamino benzilo, 4.2 gr (0.06 mol) de NH₂OH.HCl y 4.2 gr de sulfato de níquel en 50 ml de etanol/agua(4/1). Se ajusta el pH a 4.7 con acetato de potasio y se calienta a refluo por espacio de 16 horas al cabo de las cuales se enfriá y separa 4-Dimetilamino benzilmonoxima (C) y parte de 4-Dimetilamino benzilo que no reacciona. La solución restante es alcalinizada de nuevo con acetato de potasio logrando la precipitación del Bis(4-Dimetilamino benzildioximato) níquel(II) impuro; sólido rojo de punto de fusión 240 °C. Para liberar la 4-Dimetilamino benzildioxima se disuelven 0.2 gr de complejo en 5 ml de HCl al 24%, se añade agua para separar la impureza insoluble. El filtrado se trata con 5 ml de solución 0.1 N de sal disódica de EDTA y 2 gr de NaCl; se enfriá y alcaliniza con acetato de potasio para precipitar la 4-Dimetilamino benzil dioxima, sólido de color crema que recristalizado en etanol/agua funde a 235–237 °C; con rendimiento 1.43%.

RESULTADOS DE LOS ANALISIS

Para la determinación porcentual de carbono, hidrógeno y nitrógeno se usa el analizador de carbono, hidrógeno y nitrógeno marca HEWLETT PACKARD modelo 185.

Espectrometría de Masas. Efectuada en un Espectrómetro de Masas marca JEOL modelo JMJ-01 SG-02.

Espectroscopía Infra Roja. El equipo utilizado PERKIN ELMER.

Los resultados obtenidos son:

Análisis Elemental:

| | % Carbono | | % Hidrógeno | | % Nitrógeno | |
|----------------------------------|-----------|---|-------------|-----------|-------------|---|
| | T | E | T | E | T | E |
| 4-Dimetilamino benzilmonoxima | | | 71.64–71.64 | 5.97–5.97 | 10.45–10.21 | |
| 4-Dimetilamino benzildioxima | | | 67.84–67.48 | 6.01–5.85 | 14.84–14.30 | |

EM:

| 4-Dimetilamino benzilmonoxima | | 4-Dimetilamino benzildioxima | |
|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---|
| m/e | % | m/e | % |
| 268 | 36 pico molecular | 283 | 25 pico molecular |
| 148 | 100 ión radical fenil-carbonilo | 146 | 80 ión radical 4-dimethylamino benzonitrilo |
| 103 | 100 ión radical benzoni-trilo | 103 | 98 ión radical benzoni-trilo |

IR (KBr). Para los espectros obtenidos se tienen en cuenta principalmente las bandas correspondientes a los grupos OH, C=N, C=O, N—O.

OH C=N C=O N—O

**4-Dimetilamino
benzilmonoxima**

| | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| 3180 cm ⁻¹ | 1525 cm ⁻¹ | 1640 cm ⁻¹ | 920 cm ⁻¹ |
| | 1580 | | 990 |
| | | | 960 |

**4-Dimetilamino
benzildioxima**

| | | | |
|------|------|---|-----|
| 3230 | 1600 | — | 865 |
| | 1515 | | 940 |
| | | | 980 |

CONCLUSIONES

Los resultados anteriores permiten asegurar que los dos compuestos nuevos sintetizados corresponden a la 4-Dimetilamino benzilmonoxima y la 4-Dimetilamino benzildioxima.

La 4-Dimetilamino benzilmonoxima presenta dos posibles isómeros según si el grupo Oximino es adyacente al 4-Dimetilamino fenilo o al fenilo no sustituido.

Los resultados obtenidos por Espectrometría de Masas para este compuesto muestran que el Grupo Oximino es adyacente al fenilo no sustituido.

De varias técnicas aplicadas para la síntesis de la 4-Dimetilamino benzilmonoxima, algunas de ellas recomendadas para la síntesis de las oximas (5) (6), la más adecuada resulta ser la descrita en este artículo con la que se logra el mejor rendimiento. La síntesis de la 4-Dimetilamino benzildioxima es posible solo cuando se coloca el ión metálico en la mezcla de reacción ya que durante el proceso la 4-Dimetilamino benzildioxima forma el compuesto de coordinación a medida que aparece como producto con el consiguiente desplazamiento del equilibrio.

En lo que se refiere el proceso seguido para la liberación de la 4-Dimetilamino benzildioxima de su compuesto de coordinación, se puede presumir que el EDTA desplaza la dioxima para formar con el níquel un compuesto de coordinación más estable que permanece en solución en las condiciones de trabajo.

Los resultados obtenidos por nosotros difieren de los presentados por Rence Chang-Way Chang (9) en lo que se refiere a la 4-Dimetilamino benzildioxima. A continuación se muestra un esquema comparativo entre los dos trabajos y los datos disponibles en la literatura para los puntos de fusión:

| Compuesto | Rence Chang Way Chang | Este Trabajo | Literatura (10) (11) |
|----------------------------------|--------------------------|-----------------|-------------------------|
| 4-Dimetilamino benzoína | 159–160 °C | 163–164 °C | 161–163 °C |
| 4-Dimetilamino benzilo | 166–168 °C | 115–116 °C | 115–116 °C |
| Compuesto | Rence Chang Way Chang | Este Trabajo | Literatura (10) (11) |
| 4-Dimetilamino benzoinoxima | — — — | 182–184 °C | 184 °C |
| 4-Dimetilamino benzilmonoxima | — — — | 205–206 °C | — — — |
| 4-Dimetilamino benzildioxima | 184–187 °C | 235–237 °C | — — — |

Como se puede ver, la oxidación de la 4-Dimetilamino benzoína realizada por Rence Chang-Way Chang no se llevó a cabo y por lo

tanto la oxima que obtienen a partir de ella es la 4-Dimetilamino benzoinoxima y no la 4-Dimetilamino benzildioxima como suponen. Estos resultados y los correspondientes a la caracterización desvirtúan lo expuesto por los autores citados.

En conclusión se logra la síntesis de la 4-Dimetilamino benzilmonoxima y la 4-Dimetilamino benzildioxima compuestos no reportados en la literatura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS por la ayuda financiera y al Departamento de Química por su apoyo para el desarrollo de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. A. EPSTEIN, J. MILLER. *Synthesis and Properties of One Unidimensional Materials*. Interscience publ. 633 (1978).
2. A. EPSTEIN, J. MILLER. *Sci. Am.* **39** 16 (1979).
3. H. ENDRES, H. J. KELLER, R. LEHMANN, A. POVEDA, H. RUPP, H. VAN DE SAND. *Z. Naturforsch* **32b** 516 (1977).
4. ACS Symposium Series. *Extended interactions between Metal Ions in Transition Metal Complexes*. ed. Interrante. **5** 254 (1968).
5. J. ORG. CHEM. **21** 16, 618 (1956).
6. R. L. SHRINER, W. SMITH. *The Examination of New Organic Compounds*. 85 (1956).
7. R. ADAMS, C. S. MARVEL. *Síntesis Orgánicas*. Ed. Gustavo Gili. Barcelona. 1, 91 (1950).
8. E. DREGER, H. T. CLARKE. *Síntesis Orgánicas*. Ed. Gustavo Gili. Barcelona 1 84 (1950).
9. RENCE, CHANG-WAY CHANG. *C. A.* **71** 49456h (1969).
10. O. SANFORD, S. JENKINS, M. LUCIUS, L. A. BIGELOW, J. BUCK. *J. Am. Chem. Soc* **52** 5198-5204 (1930).
11. KONOMU MATSUMURA. *J. Am. Chem. Soc.* **57** 955 (1935).