



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESCIANACION OXIDATIVA DE ALGUNOS  
ALFA - AMINONITRILOS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

*Alfredo Eduardo Origel Coutiño*

1983



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

	Pag.
I.      Introducción	1
II.     Parte Teórica	2
III.    Parte Experimental	14
IV.     Conclusiones	35
V.      Bibliografía	39

## I N T R O D U C C I O N

El propósito del presente trabajo es el de proporcionar un método conveniente para la conversión directa de aldehídos aromáticos a N,N-dialquilbenzamidias, mediante la descianación oxidativa de los correspondientes  $\alpha$ -dialquilamidonitrilos.

A la fecha se han descrito, pocos reportes para la conversión directa de aldehídos en amidias, de ahí que este método tome importancia, tanto por la facilidad de su realización como por la utilidad del mismo.

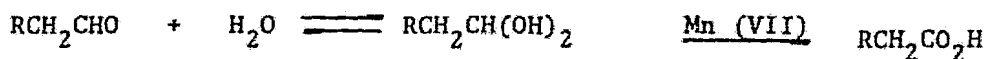
Esperamos que este trabajo sea base de futuros estudios experimentales, aprovechando las facilidades que este método proporciona.

## PARTE TEORICA

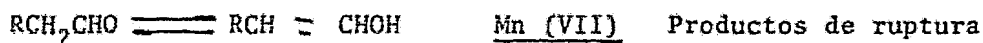
La transformación de aldehídos en amidas carboxílicas es una operación sintética útil, que puede ser efectuada por oxidación del aldehído al ácido carboxílico, seguida por amidación a través de algún derivado tal como los haluros de ácido, ésteres o anhídridos.<sup>1</sup>

Se han descrito un gran número de métodos para la oxidación de aldehídos en ácidos carboxílicos, pero estos están limitados dado que la oxidación frecuentemente se lleva a cabo bajo condiciones drásticas y genera subproductos. Los oxidantes más usados son el ión permanganato y el ión dicromato en solución acuosa.<sup>2</sup> Con ambos reactivos y bajo condiciones fuertemente ácidas o básicas, aldehídos enolizables sufren rupturas carbón-carbón.

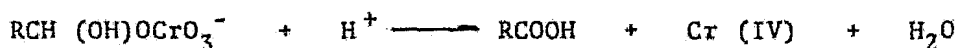
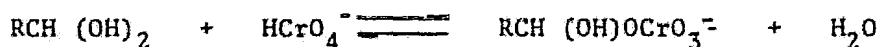
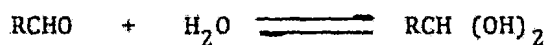
Con el ión permanganato la oxidación se efectúa de la siguiente manera:



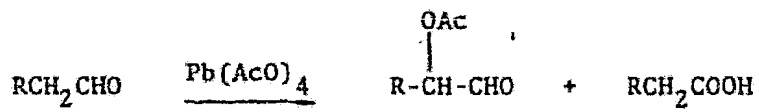
6



Mientras que con el ión dicromato la reacción procede así:

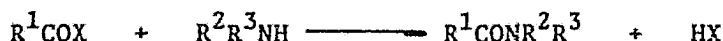


Los aldehídos son también oxidados por suspensiones de dióxido de manganeso a temperaturas mayores a los 100°C. Los productos principales derivados de la oxidación de aldehídos o cetonas con tetraacetato de plomo son  $\alpha$ -acetoxiderivados y ácidos carboxílicos según:

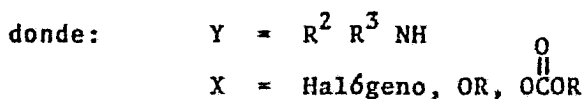
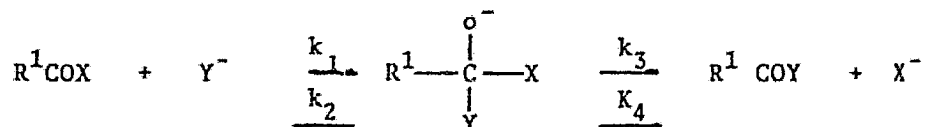


El ión cúprico es reducido por aldehídos bajo las condiciones de las pruebas de Fehling y Benedict. Desafortunadamente los rendimientos de los ácidos carboxílicos en estas condiciones no son muy buenos como para hacer útil este proceso sintético. El ión cúprico, sin embargo, puede utilizarse como catalizador para la oxidación de aldehídos mediante oxígeno en fase gaseosa y en solución.<sup>2</sup>

Ahora bien, en cuanto al segundo paso de la transformación de los aldehídos en amidas carboxílicas, es decir, la amidación,<sup>1</sup> se tiene por reacción general:



reacción que corresponde al tipo de sustitución nucleofílica en el átomo de carbono carbonílico, y con el probable mecanismo:

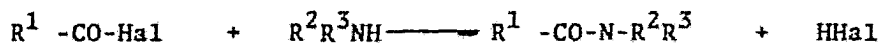


El mecanismo de adición-eliminación es el más común en la mayoría de las reacciones de acilación de aminas. En este mecanismo, la velocidad de reacción depende de la estructura de los reactivos. Así, a mayor poder electroatrayente del grupo  $R^1$  en  $R^1COX$ , se estabilizará más el complejo intermediario con un incremento en  $k_1$ , que es el factor más significativo en la rapidez de la reacción; por el contrario, grupos electrodonadores  $R^1$ , particularmente aquellos que estabilizan  $R^1COX$  por interacción por resonancia con grupos carbonílicos, disminuirán la rapidez de la reacción.

Generalizaciones similares pueden hacerse con la naturaleza de X. A grandes rasgos, un incremento en el carácter electronegativo de X incrementará  $k_1$  y  $k_3$  y disminuirá  $k_4$ , forzando la rapidez de la reacción.

Pues bien, este tipo de mecanismo se aplica en amidaciones a través de haluros de ácido, anhídridos o ésteres.

Los halogenuros de ácido reaccionan con amoníaco y con aminas primarias y secundarias bajo un amplio intervalo de condiciones experimentales y la selección del mejor procedimiento depende de la naturaleza y disposición de los reactivos iniciales.

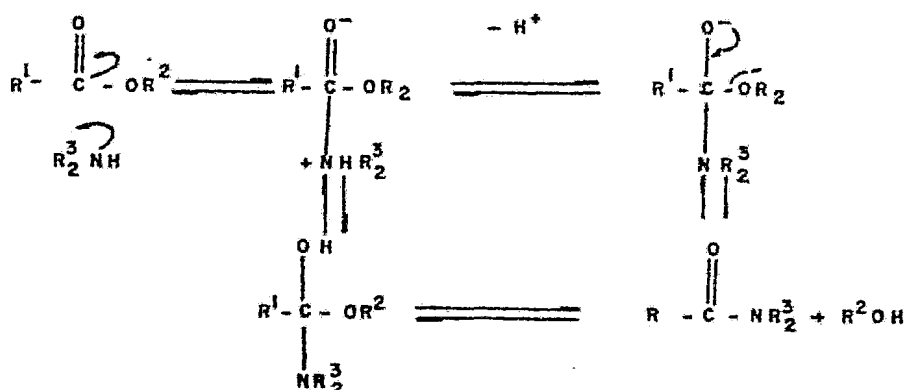


La acilación de amoníaco y de alquilaminas de peso molecular bajo, se efectúa generalmente por medio de la adición del halogenuro a una solución acuosa fría y agitada de una amina, método que tiene la ventaja de ser una técnica simple pero la desventaja de que a medida que aumenta el peso molecular de las alquilaminas se nota un decremento en el rendimiento de la reacción. Quizá esto se explica por la dificultad de asegurar el contacto íntimo entre el halogenuro de ácido hidrofóbico y la amina soluble en agua, así como también la tendencia a la formación de una película protectora sobre el halogenuro sin reaccionar, por parte del producto insoluble.



Estos inconvenientes pueden evitarse agitando la solución del halogenuro de ácido en un disolvente inerte (generalmente éter) con una solución acuosa; la amida se obtiene evaporando la capa orgánica.

Para el caso de acilaciones con ésteres, se puede también considerar una reacción de sustitución nucleofílica, procediente de la siguiente forma:



Las condiciones de reacción empleadas para la acilación de amoníaco y aminas con ésteres es el camino de preparación de amidas menos frecuente.

Así tenemos también que los anhídridos de ácidos carboxílicos, aunque generalmente menos reactivos que los halogenuros de ácido, son materias primas útiles para la acilación de aminas.



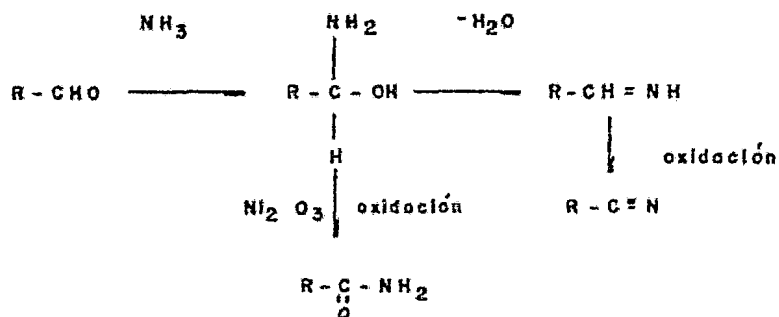
El mecanismo de la reacción es generalmente discutido en términos de una adición nucleofílica. Un incremento en el poder electroatrayente de R en el anhídrido  $(RCO)_2O$ , incrementará la rapidez de la reacción aumentando el carácter electrofílico del átomo de carbono carbonílico y estabilizando el grupo saliente  $RCO_2^-$ . De aquí que anhídridos conteniendo sustituyentes fuertemente electronegativos (por ejemplo, el anhídrido trifluoroacético) serán agentes acilantes altamente efectivos. De la misma forma, un incremento en el poder electroatrayente de los grupos  $R^1$  y  $R^2$  en la amina, disminuirán su nucleofilicidad y disminuirá la rapidez de acilación.

Nuevamente se tienen condiciones de reacción muy variadas. Así, encontramos frecuentemente que en la acetilación de la bencilamina los dos reactivos (anhídrido y amina) se mezclan sin disolvente y se calientan si es necesario; pero también en otros casos se emplean disolventes inertes, tales como éter, acetona, etc., el ácido acético es un buen disolvente cuando se utiliza para la acetilación anhídrido acético.

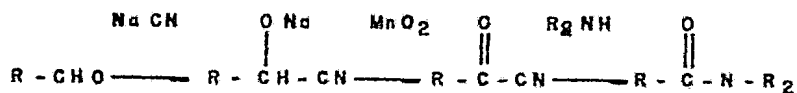
Hasta ahora, solamente dos reportes para la conversión directa de aldehídos en amidas han sido descritas. <sup>3, 4</sup>

Se ha encontrado que aldehídos aromáticos o alifáticos, pueden convertirse en amidas aromáticas y  $\alpha, \beta$ -insaturadas N-insustituídas con buenos rendimientos por oxidación con peróxido

de nickel y amoniaco seco a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Empleando temperaturas más altas, los rendimientos de las amidas decrecen y pueden obtenerse nitrilos como productos principales. La reacción puede explicarse como:



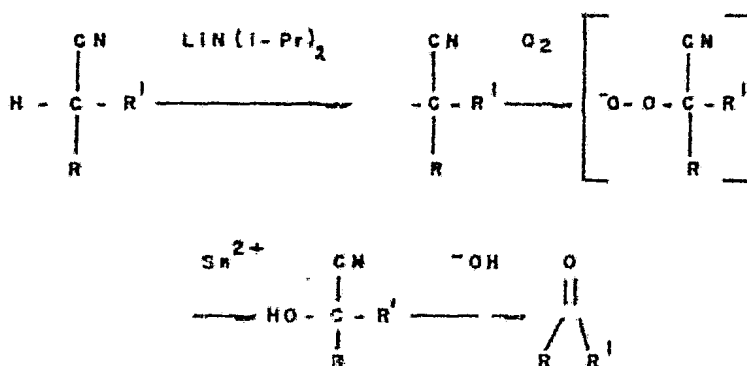
Otro método involucra el tratamiento del aldehído con dióxido de manganeso, cianuro de sodio y una amina o amoniaco en alcohol isopropílico a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Probablemente el mecanismo de la reacción involucra la formación de la cianohidrina del aldehído, la cual se oxida al acil-nitrilo por medio del dióxido de manganeso, según la reacción:



La reacción del acil-nitrilo con la amina produce la amida por desplazamiento del ión cianuro. Es interesante que en ausencia del cianuro de sodio se obtienen altos rendimientos de nitrilos, partiendo del aldehído, amoniaco y dióxido de manganeso. La adición del cianuro de sodio suprime completamente la formación del nitrilo.

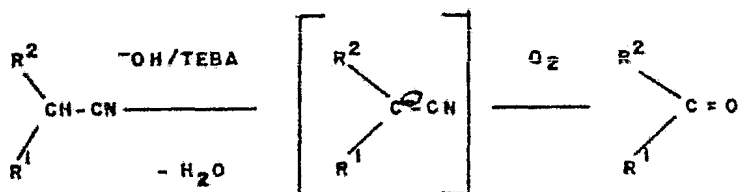
Se han descrito dos procedimientos para la descianación oxidativa de nitrilos  $\alpha$ -secundarios a las correspondientes cetonas, con altos rendimientos <sup>5,6</sup>.

El primero efectúa la descianación oxidativa de los nitrilos secundarios a cetonas atrapando aniones nitrilo con oxígeno molecular,<sup>5</sup> reduciendo el  $\alpha$ -hidroperoxinitrilo resultante a la cianohidrina con cloruro estanoso y convirtiendo las cianohidrininas a cetonas con hidróxido de sodio, según:



Sin embargo, este método requiere el uso de condiciones estrictamente anhidras y el empleo de una base fuerte para formar el anión, así como de un agente reductor.

El otro procedimiento<sup>6</sup> emplea hidróxido de sodio al 50% para formar el carbanión, efectuándose la oxidación con oxígeno molecular bajo catálisis por transferencia entre fases, obteniéndose directamente la cetona con buenos rendimientos.



El método funciona bien para la preparación de aril-cetonas. Con nitrilos alifáticos, la reacción no procede, quizá porque la generación del carbanión falla con nitrilos  $\alpha$ -secundarios insuficientemente activados.

Sin embargo, este método es convenientemente en virtud de su simplicidad de desarrollo, naturaleza de los reactivos empleados, así como de los buenos rendimientos obtenidos.

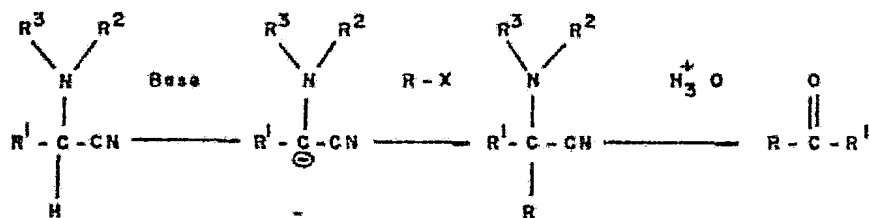
Estos trabajos nos motivaron a realizar el presente estudio. Se observó que la oxidación con oxígeno molecular de los aniones derivados de  $\alpha$ -dialquilaminonitrilos 2 produce N,N-dialquilbenzamidias 3. Aun cuando se emplearon otras bases tales como el diisopropilamiduero de litio o el hidruro de sodio en tetrahidrofurano para generar los aniones, se encontró que el uso de condiciones de catálisis por transferencia entre fases proporcionaba mejores rendimientos de las amidias.

En este trabajo se describe un método alternativo para la conversión de aldehídos aromáticos 1 en las correspondientes N,N-dialquilamidias 3 basado en la descianación oxidativa de-

los fácilmente accesibles<sup>7</sup>  $\alpha$ -dialquilaminonitrilos 2 bajo catálisis por transferencia entre fases.

La preparación de los  $\alpha$ -dialquilaminonitrilos 2, se lleva a cabo simplemente agitando a temperatura ambiente unas horas, una mezcla del aldehído 1, cianuro de sodio y el clorhidrato de la dialquilamina. Después de agregar agua, el producto se extrae, se lava y se seca. La evaporación del disolvente genera los  $\alpha$ -dialquilaminonitrilos 2 como aceites que pueden ser empleados como tales en el siguiente paso.

Los  $\alpha$ -dialquilaminonitrilos 2 son importantes desde el punto de vista sintético puesto que pueden ser empleados como equivalentes de aniones acilo<sup>9</sup>:



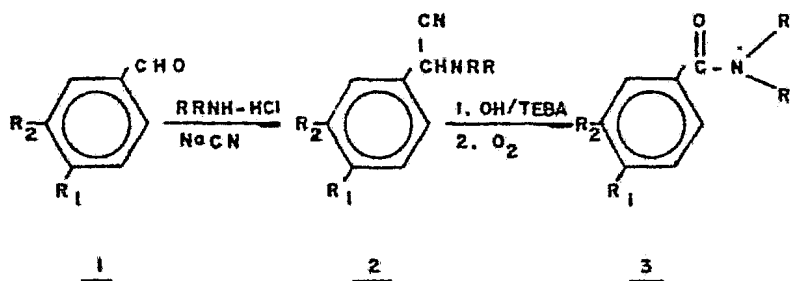
El método de oxidación consiste en la generación del carbanión del  $\alpha$ -dialquilaminonitrilo con una solución de hidróxido de sodio al 50% en sulfóxido de dimetilo conteniendo una cantidad catalítica del cloruro de trietilbencilamonio (TEBA), seguido por el burbujeo de una corriente de oxígeno. Dado que los  $\alpha$ -dialquilaminonitrilos 2 pueden usarse sin purificación, la secuencia de reacciones 1  $\rightarrow$  3 representa una ruta

directa para la preparación de las amidas 3.

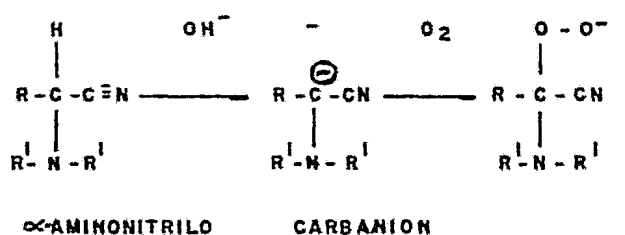
Los rendimientos obtenidos son generalmente satisfactorios.

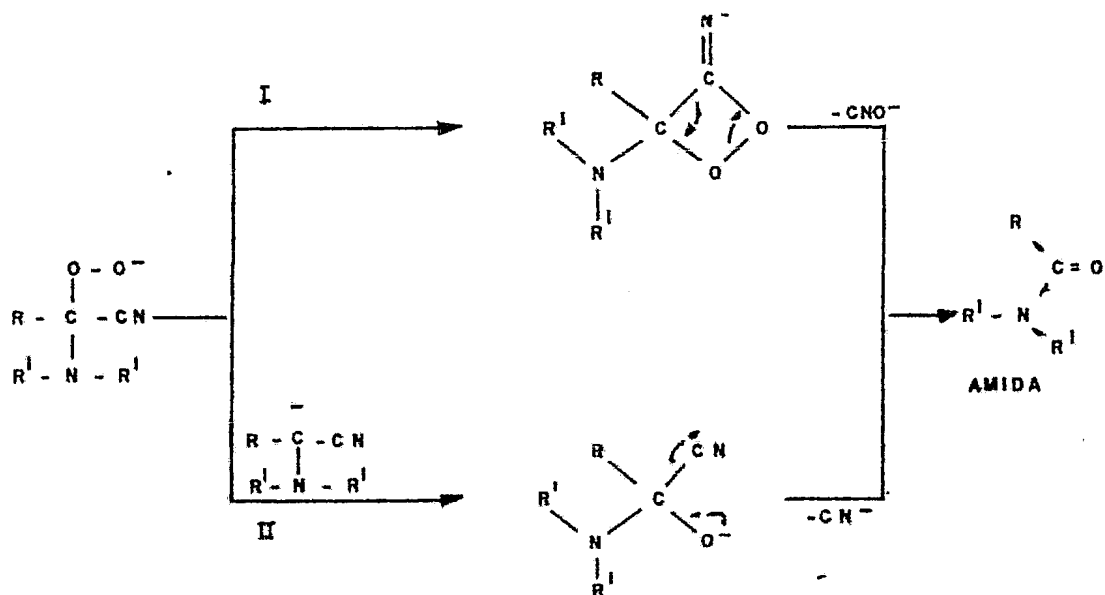
Mientras que el método funciona muy bien con aldehídos aromáticos, la descianación oxidativa de  $\alpha$ -aminonitrilos derivados de aldehídos alifáticos tales como el citroneal, no se efectúa, aparentemente debido a que la formación del anión no se lleva a cabo bajo esas condiciones.

La reacción general es:



El mecanismo de la descianación oxidativa aparentemente involucra como intermediario un anión  $\alpha$ -ciano-N, N-dialquilaminohidroperóxido, formado de la reacción del carbanión y oxígeno, que puede descomponerse de acuerdo a los caminos I y II del esquema:





En el caso I, el peroxianión puede oxidarse intramolecularmente y perder ión cianato para formar la dialquilamida, mientras que en el caso II este peroxianión se reduce a la  $\alpha$ -dialquilaminocianohidrina por reacción con el sustrato que no ha reaccionado. Esta  $\alpha$ -dialquilaminocianohidrina podría entonces descomponerse para dar la correspondiente N,N-dialquilamida.

Basados en el estudio hecho por Donetti,<sup>6</sup> sobre la descomposición oxidativa de nitrilos secundarios para producir cetonas aromáticas, creemos que el camino más probable, para la descomposición del peroxianión, es el representado en el camino I.

Un uso importante de los compuestos preparados, radica en que las piperonilamidas N-sustituidas pueden ser empleadas como sinergistas,<sup>8</sup> es decir, sustancias que aumentan el poder insecticida de otros materiales.

Se puede mencionar también, que las N,N-dietilbenzamidias sustituidas en el anillo aromático han sido empleadas como materias primas para la preparación de antraquinonas y alcaloides de origen natural.<sup>10</sup>



## PARTE EXPERIMENTAL

Las determinaciones de resonancia magnética nuclear- (RMN) fueron efectuadas en aparatos Varian HA-100 y FT- - 80A y Hitachi Perkin-Elmer R-24B, usando tetrametilsilano como referencia interna y los valores estan dados en ppm- ( $\delta$ ).

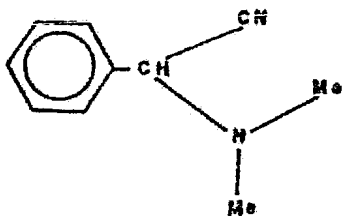
Los espectros de infrarrojo (IR) se determinaron en- un aparato Hewlett-Packard 5985-B a 70 eV, 150°.

Los puntos de ebullición no están corregidos y fue- ron determinados empleando un aparato diseñado por F. Walls.<sup>11</sup>

## Técnica general de obtención de los $\alpha$ -aminonitrilos 2.

Sobre un matraz de bola de l boca, se adicionó una solución del clorhidrato de la amina (60 mmol) y NaCN (60 mmol) en agua (10 ml), se agregó una solución del aldehído (50 mmol) disuelto en un mínimo de metanol en un período de aproximadamente 1 - 2 horas. La solución se agitó con ayuda de un agitador magnético a temperatura ambiente durante varias horas.

Se adicionaron entonces 200 ml de H<sub>2</sub>O y la solución resultante se extrajo con acetato de etilo (3 X 50 ml), ayudándose para ello de un embudo de extracción. Los extractos orgánicos se lavaron con agua (3 X 30 ml), solución saturada de metabisulfito de sodio (3 X 20 ml), nuevamente agua (2 X 20 ml) y se trasvasaron a un matraz Erlenmeyer; se secaron sobre Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> y se evaporaron a sequedad en un rotavapor. El producto así obtenido se usó como tal para la reacción de oxidación.



$\alpha$ - (dimetilamino) -bencenacetnitrilo 2a.

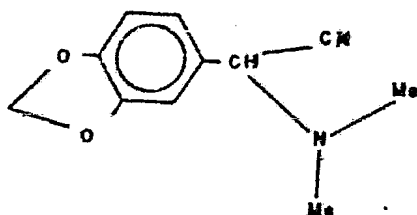
**Reactivos:**

Benzaldehido	50 mmol - 5.3 g
Dimetil amina (clorhidrato)	60 mmol - 4.89 g
NaCN	60 mmol - 2.94 g

Tiempo de reacción: 1hr.

El producto es un aceite ligero de color amarillento.

Rendimiento del producto crudo: 74%



$\alpha$ -(Dimetilamino) -3,4-metilendioxi -bencenacetonitrilo. 2b.

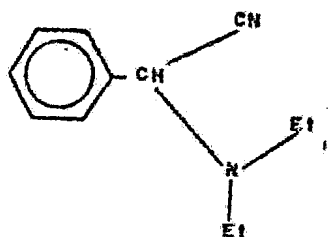
**Reactivos:**

Piperonal	50 mmol - 7.51 g
Clorhidrato de dimetil amina	60 mmol - 4.89 g
NaCN	60 mmol - 2.94 g

Tiempo de reacción: 24 hrs.

En este caso el producto fue un sólido cristalino, con punto de fusión: 58 - 59 °C.

Rendimiento de producto crudo: 78%



$\alpha$ -(Diethylamino) -bencenacetonitrilo, 2c.

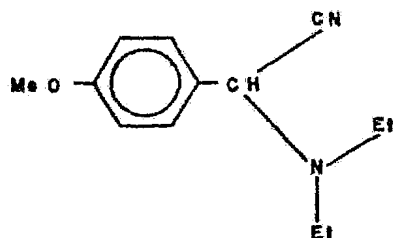
Reactivos:

Benzaldehído	11 mmol - 1.16 g
Clorhidrato de dietilamina	12.8 mmol - 1.40 g
NaCN	12 mmol - 0.59 g

Tiempo de reacción: 4 hrs.

El producto es un aceite ligero de color café-rojizo

Rendimiento del producto crudo: 65%



$\alpha$ -(Dietilamino) -4metoxi-bencenacetonitrilo.2d.

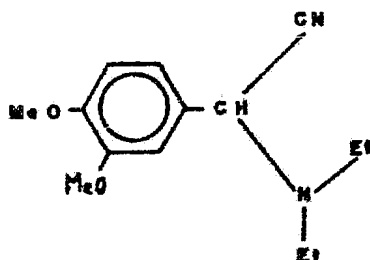
Reactivos:

Para-metoxibenzaldehído	50 mmol - 6.80 g
Clorhidrato de dietilamina	60 mmol - 6.57 g
NaCN	60 mmol - 2.94 g

Tiempo de reacción: 4Hrs.

Se obtuvo como producto un aceite color amarillo.

Rendimiento del producto crudo: 85%.



$\alpha$ -(diethylamino) -3,4 -dimetoxi - bencenacetonitrilo. 2e.

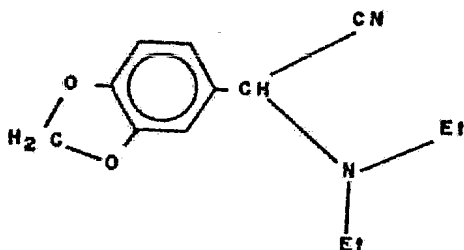
**Reactivos:**

Veratraldehído	50 mmol - 8.80 g
Clorhidrato de dietilamina	60 mmol - 6.54 g
NaCN	60 mmol - 2.94 g

Tiempo de reacción: 4 Hrs.

El producto es un aceite rojizo.

Rendimiento del producto crudo: 90%



$\alpha$ - (Dietilamino) -3,4 - metilendioxi-bencenacetonitrilo. 2f.

**Reactivos:**

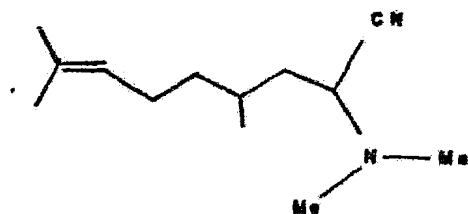
Piperonal	50 mmol - 7.5 g
Clorhidrato de dietilamina	60 mmol - 6.54 g
NaCN	60 mmol - 2.94 g

Tiempo de reacción: 24 Hrs.

El producto obtenido es un aceite rojizo.

Rendimiento del producto crudo: 80%





N,N-dimetil- 1 -ciano- 3,7 -dimetil - octen -6 -amina. 2g.

**Reactivos:**

Citronelal	3.19 mmol - 0.492 g
Clorhidrato de dimetilamina	3.83 mmol - 0.312 g
NaCl	3,83 mmol - 0.187 g

Tiempo de reacción: 4 Hrs.

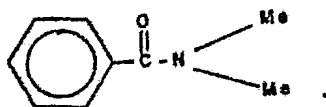
El producto es un aceite incoloro.

Rendimiento del producto crudo: 78%

### Técnica general de la preparación de amidas 3.

En un matraz de bola de 1 boca (con entrada lateral para una manguera de hule) se puso una solución agitada conteniendo 0.55 mmol de cloruro de benciltrietilamonio (TEBA) y 15 - mmoles de una solución de hidróxido de sodio al 50% en peso en 10 ml. de sulfóxido de dimetilo y se añadió la solución del  $\alpha$ -aminonitrilo 2 (12.5 mmoles) en 3 ml. de sulfóxido de dimetilo. A la mezcla resultante se le burbujó una corriente de oxígeno (en el mismo matraz) durante un periodo de 2-4 hrs., controlándose la reacción por cromatografía en capa fina de sílice. Conforme avanzaba la reacción se formó un precipitado anaranjado o amarillo, se agregó agua y se extrajo con acetato de etilo con la ayuda de un embudo de separación; la fase orgánica se lavó con agua hasta neutralidad; se trasladó a un matraz Erlenmeyer en donde se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para posteriormente evaporar el disolvente en un rotavapor.

El residuo aceitoso se destiló al vacío.



N,N-Dimetil-benzamida. 3a.

Reactivos:

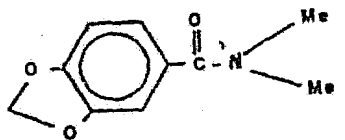
2a.	12.5	mmol - 2.0 g
TEBA	0.55	mmol - 0.125 g
NaOH(50% en peso)	15.0	mmol - 1.2 g

Tiempo de oxidación: 3 hrs.

Pto. eb. : 60 - 63 / 0.1 Hg

Pto. eb. reportado: 132 - 133 / 15 mm<sub>Hg</sub><sup>12</sup>

Rendimiento del producto purificado: 75%



N,N - Dimetil -3,4 - metilendioxibenzamida. 3b.

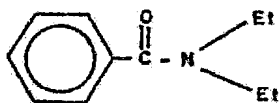
Reactivos:

<u>2b</u>	12.5 mmol - 2.7 g
TEBA	0.55 mmol - 0.125 g
NaOH(50% en peso)	15.0 mmol - 1.2 g

Tiempo de oxidación: 3 Hrs.

Pto. eb. : 76 - 80 /0.1 mm<sub>Hg</sub>

Rendimiento del producto purificado: 65%



N, N - Dietilbenzamida, 3c.

Reactivos:

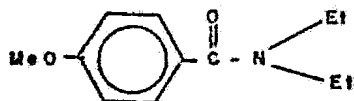
<u>2c.</u>	25	mmol - 4.7	g
TEBA	0.11	mmol - 0.025	g
NaOH(50% en peso)	3	mmol - 2.4	g

Tiempo de oxidación: 3 Hrs.

Pto. eb. 98 - 100 / 1 mm

Pto. eb. (teórico) 115 - 118 / 4 mm<sup>Hg</sup> 13

Rendimiento del producto purificado: 77%



N, N - Dietil -4- metoxibenzamida. 3d.

Reactivos:

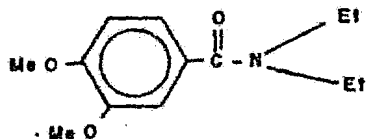
<u>2d</u>	25	mmol - 5.4	g
TEBA	9.11	mmol - 0.025	g
NaOH (50% en peso)	3	mmol - 2.4	g

Tiempo de oxidación: 3 Hrs.

Pto. eb. : 72 - 75 / 0.1 mmHg

Pto. eb. (teórico): 148 / 4 mmHg

Rendimiento del producto purificado: 78%



N, N Dietil -3,4- dimetoxibenzamida. 3e.

Reactivos:

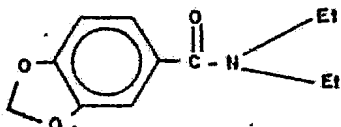
<u>2e</u>	25	mmol	-	6.2	g
TEBA	1.1	mmol	-	0.25	g
NaOH (50% en peso)	3	mmol	-	2.4	g

Tiempo de oxidación: 4 Hrs.

Pto. eb. 88 - 92 / 02 mmHg<sub>14</sub>

Pto. eb. (teórico) 179 / 5 mmHg

Rendimiento del producto purificado: 64%



N, N -Dietyl -3,4- metilendioxi benzamida. 3f.

**Reactivos:**

<u>2f</u>	12.5 mmol - 2.9 g
TEBA	0.55 mmol - 0.125 g
NaOH (50% en peso)	15 mmol - 1.2 g

Tiempo de oxidación: 3 Hrs.

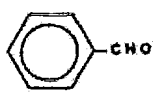
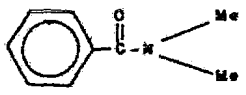
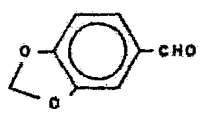
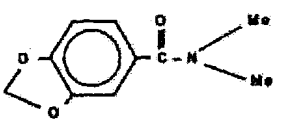
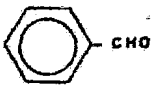
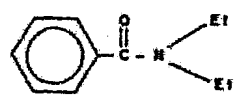
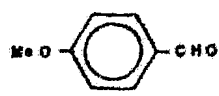
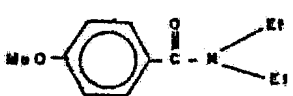
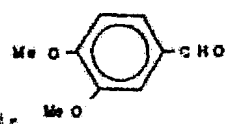
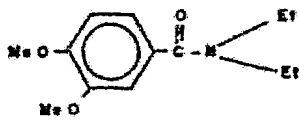
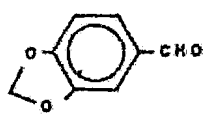
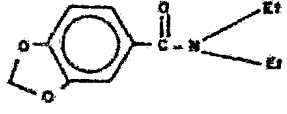

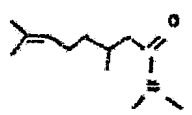
Pto. eb. 108 - 110 / 0.1 mm Hg<sub>15</sub>

Pto. eb. (teorico) 130 / 0.1 mmHg

Rendimiento del producto purificado: 71%



OBTENCION DE AMIDAS A PARTIR DE ALDEHIDOS

ALDEHIDO 1	AMIDA 3	RENDIMIENTO GLOBAL
<p>1a</p> 	<p>3a</p> 	56 %
<p>1b</p> 	<p>3b</p> 	51 %
<p>1c</p> 	<p>3c</p> 	50 %
<p>1d</p> 	<p>3d</p> 	66 %
<p>1e</p> 	<p>3e</p> 	58 %
<p>1f</p> 	<p>3f</p> 	57 %
<p>1g</p> 	<p>3g</p> 	—

IR y EM DE LOS  $\alpha$ -AMINONITRILOS-2.

COMPUESTO	IR(CN)cm <sup>-1</sup>	EM ( m/e )
<u>2a</u>	2225	M <sup>+</sup> 160(29%), 116( 65%), 83(100%) y 40( 39%).
<u>2b</u>	2220	M <sup>+</sup> 204(52%), 178( 30%), 161( 42%) y 160(100%).
<u>2c</u>	2215	M <sup>+</sup> 188( 5%), 173( 26%), 116(100%) y 39( 12%).
<u>2d</u>	2220	M <sup>+</sup> 218( 9%), 203( 8%), 146(100%) y 121( 17%).
<u>2e</u>	2220	M <sup>+</sup> 248(12%), 176(100%), 72( 7%) y 29( 64%).
<u>2f</u>	2220	M <sup>+</sup> 232( 8%), 161( 12%), 160(100%) y 102( 7%).
<u>2g</u>	2225	M <sup>+</sup> 208( 5%), 193( 17%), 182( 32%), 123(40%) y 33(100%).

RMN DE LOS  $\alpha$ -AMINONITRILOS 2

COMPUESTO

<u>2a</u>	2.34(s,6H); 4.83(s,1H); 7.25 - 7.65(m,5H)
<u>2b</u>	2.30(s,6H); 4.75(s,1H); 5.98(s,2H); 6.75(d, J = 9Hz, 1H); 6.95(s,1H); 7.0(d, J = 9Hz, 1H).
<u>2c</u>	1.10(t,6H); ca. 2.25 - 3.05(m,4H); 5.05(s,1H); 7.25 - 7.75(m,5H).
<u>2d</u>	1.06(t, J = 7Hz, 6H); 2.06 - 2.86(m,4H); 3.80(s,3H); 4.94(s,1H); 6.87(d, J = 9Hz, 2H); 7.43(d, J = 9Hz, 2H).
<u>2e</u>	1.80(t, J = 7Hz, 6H); ca. 2.20 - 2.80 (m,4H); 3.88(s,6H); 4.95(s,1H). 6.84(d, J = 9Hz, 1H); 7.04(d, J = 3Hz, 1H); 7.10(dd, J=9Hz, J=3Hz, 1H).
<u>2f</u>	1.05(t, J=7Hz, 6H); 2.15-2.90 (m,4H); 4.85(s,1H); 5.90(s,2H); 6.7(d, J=9Hz, 1H); 6.7 (d, J=8Hz, 1H); 6.95(s,1H); 7.0(d, J=8Hz, 1H).
<u>2g</u>	0.95(d, J=6Hz, 3H); 1.60(s, 3H); 1.68(s, 3H); 2.30(s, 3H); 2.33(s, 3H); 3.55(t, J=7Hz, 1H), 5.05(m, 1H).

IR y EM DE LAS N,H-DIALQUILAMIDAS 2

COMPUESTO	IR (C=O )	EM (m/e)
<u>3a</u>	1630	M <sup>+</sup> 149(17%), 148(27%), 134( 65%), 105(100%) y 77( 69%).
<u>3b</u>	1640	M <sup>+</sup> 193(23%), 192(14%), 149(110%), 121( 26%) y 65( 16%).
<u>3c</u>	1635	M <sup>+</sup> 177(16%), 176(43%), 105(100%) y 77(25%).
<u>3d</u>	1630	M <sup>+</sup> 207( 8%), 206(25%), 146( 57%), 136(12%) y 135(100%).
<u>3e</u>	1625	M <sup>+</sup> 237(17%), 236(20%), 166( 11%) y 165(100%).
<u>3f</u>	1630	M <sup>+</sup> 221(50%), 220(73%), 149(100%) y 121(84%).

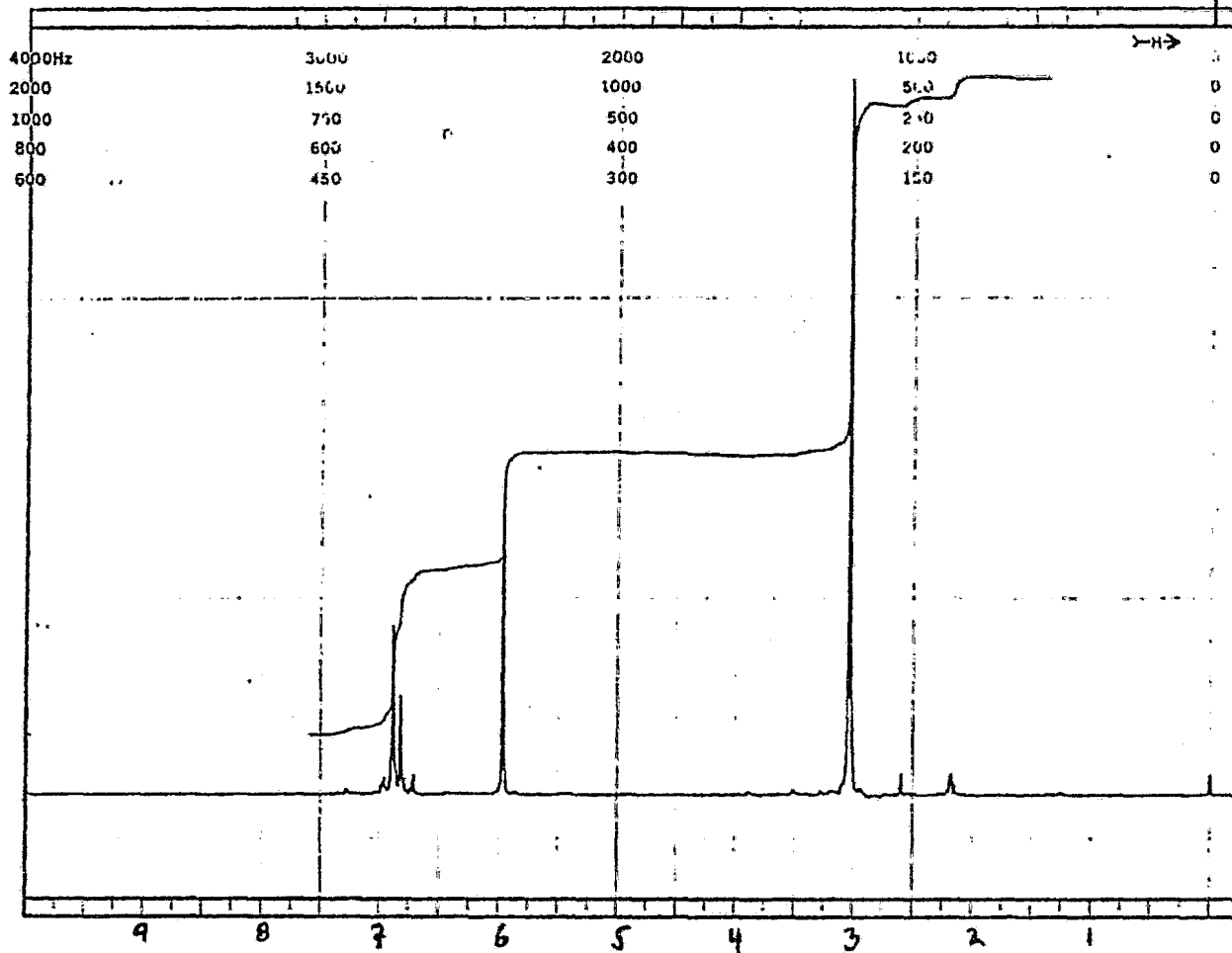
RMN DE LAS N,N-DIALQUILAMIDAS 3

COMPUESTO

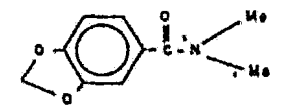
<u>3a</u>	3.05(s,6H); 7.40(s,5H).
<u>3b</u>	3.05(s,6H); 5.97(s,2H); 6.85(m,3H).
<u>3c</u>	1.17(t,J=7Hz,6H); 3.35(m,4H); 7.35(s,5H).
<u>3d</u>	1.18(t,J=7Hz,6H); 3.40(q,J=7Hz,4H); 3.80(s,3H); 6.88(d,J=9Hz,2H) 7.32(d,J=9Hz,2H).
<u>3e</u>	1.18(t,J=7Hz,6H); 3.42(q,J=7Hz,4H), 3.88(s,6H); 6.89(m,3H).
<u>3f</u>	1.27(t,J=7Hz,6H); 3.40(q,J=7Hz,4H); 5.97(s,2H); 6.80(m,3H).

## C O N C L U S I O N E S

- Se describe un método nuevo para la obtención directa de N, N-dialquilamidas a partir de aldehídos a través de la descianación oxidativa de  $\alpha$ -aminonitrilos.
- El método funciona bien con aldehídos aromáticos, pero no con aldehídos alifáticos.
- El procedimiento emplea reactivos simples y baratos, es sencillo de realizar y los rendimientos se pueden considerar como satisfactorios.
- Las N,N-dialquilbenzamidas han sido empleadas como agentes sinergistas y como materias primas para la preparación de antraquinonas y alcaloides de origen natural.



FT-80A SPECTRUM NO. \_\_\_\_\_  
 OPERATOR \_\_\_\_\_ DATE \_\_\_\_\_  
 NUCLEUS \_\_\_\_\_ FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE \_\_\_\_\_



LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL \_\_\_\_\_  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP. \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) \_\_\_\_\_ Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ sec  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

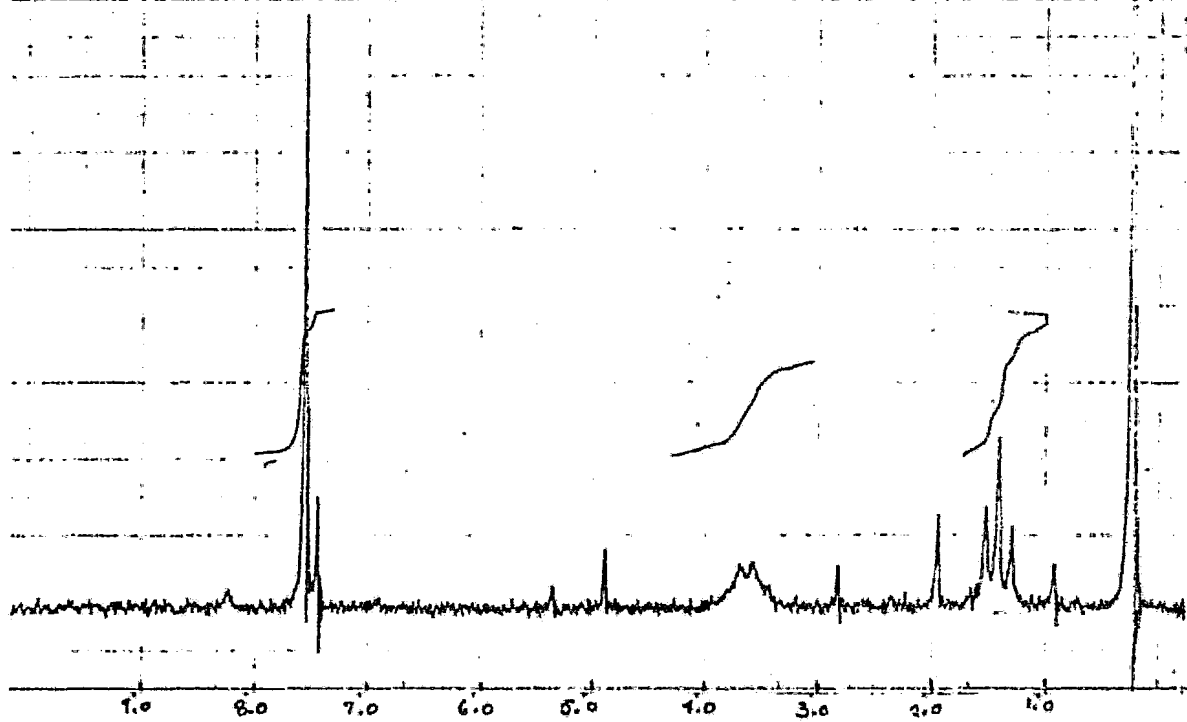
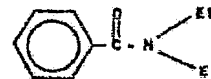
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ kHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) \_\_\_\_\_

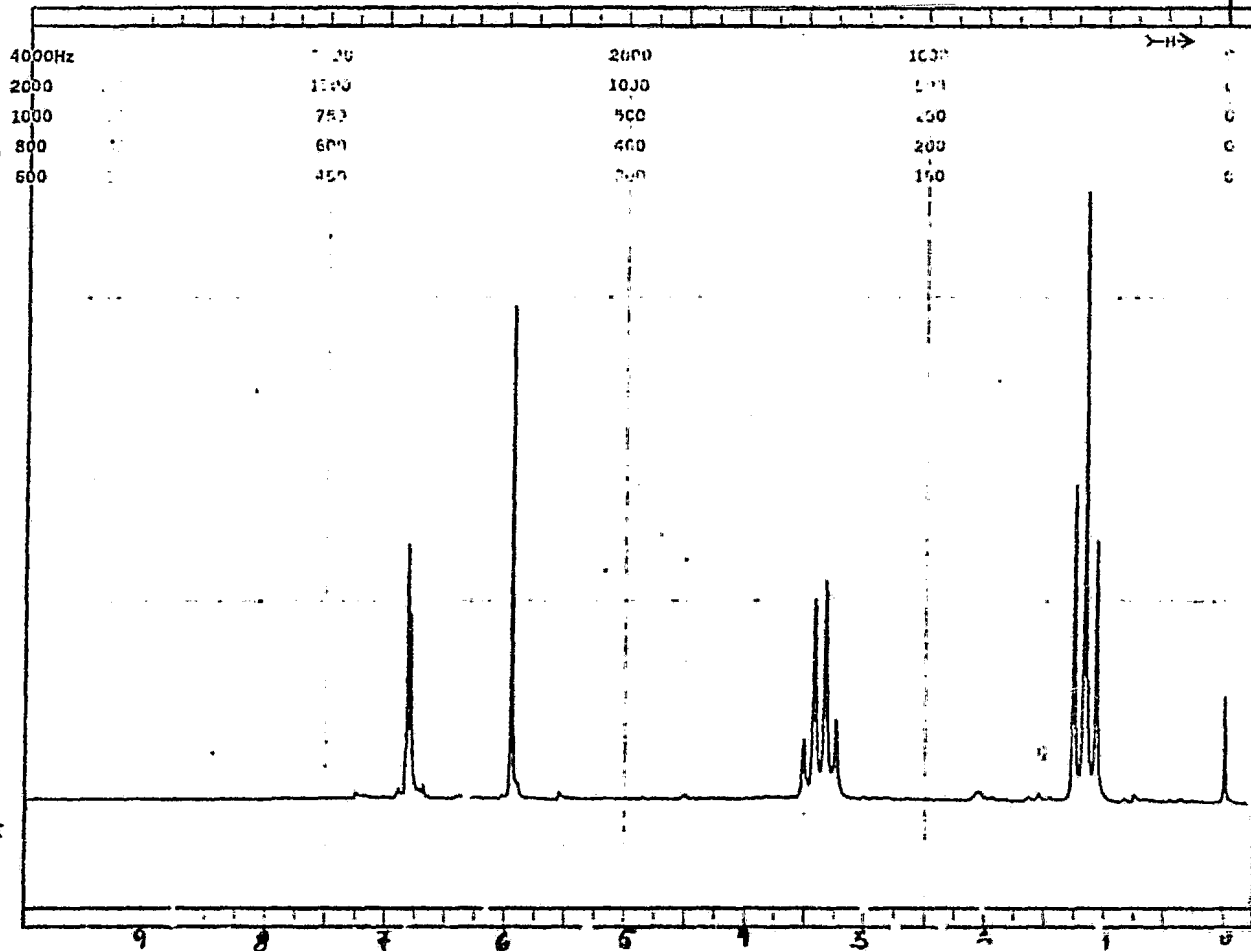


FO-I-2

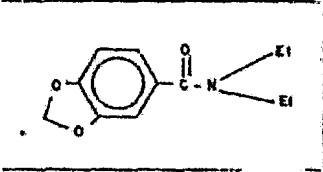


137  
14-12-2  
100%





FT-80A SPECTRUM NO. 7748  
 OPERATOR U DATE 1/11/71  
 NUCLEUS H FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE F. yoda



LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL \_\_\_\_\_  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rpm TEMP. \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 200 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 2  
 ACQUISITION TIME (AT) 2.5 SEC  
 PULSE WIDTH (PW) 5.1 μSEC  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ SEC  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ KHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

DISPLAY  
 SENS ENHANCEMENT (SE) 1.4 SEC  
 WIDTH OF PLOT (WP) 4.7 Hz  
 END OF PLOT (EP) 1.0 Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 200 Hz  
 END OF CHART (EC) 1.0 Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) 100  
 REFERENCE LINE (RL) 1.0



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

1. A.L.J. Beckwith en "The Chemistry of Amides", J. Zabicky Ed., S. Patai Series Ed., Wiley-Interscience, Londres, 1970, Capitulo 2, p. 73.
2. D.G. en "Oxidation", Vol.1, R.L. Augustine Ed., M. Dekker Inc., Nueva York, 1969, p. 81.
3. K. Nakagawa, H. Onoue y K. Minami, J. Chem.Soc.Chem.Commun. (1966), 17.
4. N.W. Gilman, J Chem. Soc. Chem Commum. (1971), 733.
5. S.J. Selikson y D.S. Watt, J.Org.Chem., 40, 267 (1975).
6. A. Donetti, O. Bonfardi y A. Ezhaya, Synthesis (1980), 1009.
7. S.F. Dyke, E.P. Tiley, A.W.C. White y D.P. Gale, Tetrahedron, 31, 1219 (1975).
8. Frear D., "Chemistry of insecticides and fungicides", D. Van Nostrand Company, Inc. 2a. Ed. New York, 1948. p.15.
9. O.J. Lever Jr., Tetrahedron, 32, 1943 (1976); D. Seebach, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8, 639 (1969).
10. S. Osmund de Silva y V. Snieckus, Tetrahedron Lett. (1978) 5103; S. USMUND de SILVA, I. AHMAD y V. Snieckus, Tetrahedron Lett. (1978), 5107.
11. F. Walls, Microchem J., 16. 684 (1971).
12. P. Oxley, M.W. Partridge, T.D. Robson y W.F. Short, J. Chem. Soc. (1946), 763.

13. H. Tani, N. Oguni y T. Araki, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1245 (1964).
14. P.L. Couturier, Ann. Chem. (11), 10, 559 (1938), C.A. 33, 3341 (1939).
15. E.T. McCabe, W.F. Barthel, S.I. Gertler y S.A. Hall, J. Org. Chem., 19, 493 (1954).