UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

# APLICACIONES DEL HIERRO ESPONJA EN SINTESIS ORGANICA

T E S I S

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL

PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRIA EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD QUIMICA ORGANICA

POR

NORMA NELLY TREVIÑO FLORES

1983

TM
Z5521
FCQ
1983
T7

1020066875

INVENTARIADO
AUDITORIA
U.A.N.L.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

# APLICACIONES DEL HIERRO ESPONJA EN SINTESIS ORGANICA

T E S I S

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL

PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRIA EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD QUIMICA ORGANICA

POR

NORMA NELLY TREVIÑO FLORES

1983

TM
Z5521
FC9
1983
T7

153128

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

Sr. Coordinador de la Maestría en Ciencias
La Tesis elaborada por la:
Q.I. NORMA NELLY TREVIÑO FLORES
intitulada
"APLICACIONES DEL HIERRO ESPONJA EN SINTESIS ORGANICA"
ha sido aceptada como requisito parcial para optar el grado académico de:
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD QUIMICA ORGANICA
En virtud de haber cumplido íntegramente con el reglamento de Tesis vigente y a la vez solicitamos de Usted la aprobación final.

Comité dictaminador de Tesis:

DR. GABRIEL GOJON ZORRILLA
ASESOR

M.C. BLANCA E. VILLARREAL DE SALINAS
SINODAL

Q.F.B. GLORIA ESQUIVEL DE DE LA ROSA
SINODAL

M.C. BLANCA E. VILLARREAL DE SALINAS
COORDINADOR DE LA MAESTRIA

Señor te doy gracias
por el modo en que tú estás
conmigo, que cada cosa pe--
queña que yo haga me ayude
a aprender algo nuevo.

Dedico este trabajo
de Tesis con un pro
fundo cariño a mis
Padres:

Felipa Flores Treviño
Cristelo Treviño Hinojosa

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que colaboraron en la realización de este trabajo.

En el desarrollo experimental de esta investigación deseo agradecer su valiosa ayuda a la Q.I. Elva Margarita Nerio , a la Lab. Elva Nelly Flores Peña y a los alumnos del curso de Prácticas de Química Orgánica II de la División de Ingeniería y Ciencias Exactas de la Universidad Regiomontana.

En cuanto a la asesoría del trabajo y revisión del escrito agradezco al Dr. Carlos Martínez Dávila su contribución y muy especialmente al director de esta Tesis el Dr. Gabriel Gójon Zorrilla.

Finalmente mi más profundo agradecimiento por su dedicación, paciencia y eficiencia a las Secretarias que mecanografiaron este escrito, -- Sra. Aída Elizondo de Pérez y Sra. Carmen García Krausse.

# APLICACIONES

# DEL

# "HIERRO ESPONJA"

# EN

# SINTESIS ORGANICA

# I N D I C E


| | Página |
|---|---|
| RESUMEN . . . . . | 1 |
| ANTECEDENTES E INTRODUCCION . . . . . | 2 |
| DESCRIPCION DE APARATOS Y REACTIVOS . . . . . | 20 |
| CAPITULO I: | |
| Determinación del Hierro Total y Metálico en el "hierro esponja" . . . . . | 22 |
| CAPITULO II: | |
| Reducción de compuestos Nitro a Aminas . . . . . | 29 |
| CAPITULO III: | |
| Conversión de Nitroalquenos a Cetonas . . . . . | 48 |
| CAPITULO IV: | |
| Reducción de Compuestos Carbonílicos a Alcoholes . . . | 57 |
| CAPITULO V: | |
| Acoplamiento de Haluros Bencílicos . . . . . | 62 |
| CAPITULO VI: | |
| Deshalogenación de Derivados Dihalogenados Vecinales . | 89 |
| CAPITULO VII: | |
| Acoplamiento de Eteres Cloroalquílicos . . . . . | 99 |
| CAPITULO VIII: | |
| Descarboxilación de Acidos Carboxílicos para preparar Cetonas Simétricas . . . . . | 104 |
| CAPITULO IX: | |
| Desulfuración de Mercaptanos . . . . . | 114 |

Página

CAPITULO X:

Lactonización de 4-bromoesteres . . . . . 122

CAPITULO XI:

Conversión de Alcoholes y Esteres en Halogenuros de Alquilo . . . . . 126

CAPITULO XII:

Síntesis de Tioéteres Aromáticos . . . . . 132

CAPITULO XIII:

Formación de Quelatos . . . . . 138

CAPITULO XIV:

Optimización del Rendimiento en la Reacción de Acoplamiento del Cloruro de Bencilo con Hierro Esponja . . . . 143

CONDENSACION DE RESULTADOS . . . . . 159

APENDICE . . . . . 162

DISCUSION DE RESULTADOS . . . . . 214

CONCLUSIONES . . . . . 217

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS . . . . . 218

# RESUMEN

Se llevaron a cabo diversas reacciones entre substratos orgánicos y "hierro esponja" (obtenido por el proceso de reducción directa HyL) a fin de comparar los rendimientos de estas reacciones con aquéllos reportados cuando fueron utilizadas otras formas de hierro. Además, se optimizó el rendimiento de una reacción específica, la síntesis del 1,2-difeniletano.

Se encontró que el "hierro esponja" puede usarse para reducir grupos nitro, desulfurar mercaptanos, acoplar derivados halogenados, formar quelatos de hierro por reacción con β-dicetonas, convertir compuestos carbonílicos en alcoholes, sintetizar tioéteres aromáticos ($2Ar\text{-}H + S_2Cl_2/Fe \longrightarrow Ar_2S$) y cetonas simétricas ($2RCO_2H + Fe \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}R + FeO + CO_2 + H_2$), deshalogenar derivados dihalogenados vecinales, reducir nitroalquenos a cetonas y convertir ($Fe/I_2$) alcoholes y ésteres en haluros de alquilo con rendimientos comparables a los obtenidos empleando hierro de alta pureza.

En el caso de la optimización se logró aumentar en alto grado el porcentaje de rendimiento reportado en la literatura. Se llegó además a la conclusión de que en muchos casos el menor peso específico, mayor dispersabilidad y mayor porosidad del "hierro esponja" facilita considerablemente su reacción con sustratos orgánicos.

Por último, se introdujo una significativa innovación en el procedimiento empleado para acoplar haluros bencílicos; esta innovación permite duplicar los rendimientos reportados previamente en la literatura utilizando insumos más baratos. El nuevo método es casi seguramente aplicable al acoplamiento de otros tipos de derivados halogenados, tales como los alílicos.

# ANTECEDENTES E INTRODUCCION

Entre las consideraciones que se tomaron en cuenta para realizar esta investigación se encuentran las siguientes:

(1) El bajo costo del "hierro esponja", si lo comparamos con el hierro metálico de alta pureza. Según información proporcionada por HyL (industria productora del "hierro esponja") 500 g de "hierro esponja", en forma de "pellets" tienen un costo aproximado de $4.00. El costo de 500 g de hierro de alta - pureza, oscila entre $700.00 y $3,000.00.

(2) El alto contenido de hierro metálico en el "hierro esponja". Se ha reportado[1] un contenido de hierro metálico en una muestra típica de "hierro esponja" de 88.1%, así como también un contenido de hierro total de 88.8%. Para comprobar estos datos, se analizó el contenido de hierro metálico y hierro total en el "hierro esponja" empleado, obteniéndose resultados muy cercanos a los reportados. La metodología del análisis y los resultados serán descritos en este escrito.

(3) El alto contenido de ganga en el "hierro esponja" El "hierro esponja" además de contener hierro metálico y óxidos de hierro ($Fe_2O_3$ y FeO) contiene[1], carbono (1.83%), fósforo (0.36%), azufre (0.011%), oxígeno (2.3%) además lo que se conoce como ganga, que consiste en $SiO_2$ (3.5%), MgO (0.8%), $Al_2O_3$ -- (0.8%), CaO (0.8%) o sea, que el porcentaje de materiales diferentes a hierro metálico en el "hierro esponja" es aproximadamente 12%. No se conocía con certeza el efecto que esta ganga podría causar sobre los rendimientos - en las reacciones estudiadas; por lo tanto, esta fue otra de las razones -- que motivaron la realización de la presente investigación.

(4) La extensa información obtenida acerca de estudios de reacciones en donde - intervenían otras formas de hierro diferentes a "hierro esponja". Existen más de 20 tipos genéricos de reacciones orgánicas en donde el hierro metálico participa como uno de los reactantes. Para esta investigación, se selec

cionaron para su estudio 12 tipos de estas reacciones orgánicas.

(5) El reducidísimo número de reportes de trabajos en donde el "hierro esponja" se involucre en reacciones orgánicas.
Fred Zapffe[3,4,5,8] y D. K. Taylor[2,6,7] reportan trabajos en donde el "hierro esponja" es utilizado en procesos industriales para purificar gas natural, por eliminación de sulfuro de hidrógeno y mercaptanos. Estas son las pocas referencias de aplicaciones del "hierro esponja", en donde se involucra alguna reacción orgánica. Sin embargo el enfoque de estos trabajos es totalmente distinto al del presente estudio: en esos trabajos no se estudi ni siquiera superficialmente las reacciones orgánicas involucradas, solo s proponen la determinación de la disminución del contenido de azufre en el gas natural.

(6) El "hierro esponja" posee gran estabilidad química. Raúl Quintero y G.E. Mc Combs[9] reportan que esta estabilidad es debida principalmente a dos factores: (a) Una temperatura de reducción alta, lo cual dá como resultado una alta resistencia a la oxidación una vez que el "hierro esponja" ha sido enfriado y descargado y (b) la depositación de carbono a la forma de $Fe_3C$, formando una capa protectora contra la reoxidación, puesto que el hierro combinado con carbón está menos disponible al oxígeno que el hierro metálico.

(7) La sustitución de otras formas de hierro por el "hierro esponja" en procesos industriales no involucraría el uso de tipo de equipo diferente al utilizado anteriormente. Además, se puede afirmar que la materia prima ("hierro esponja") es muy abundante.

En cuanto a los tipos genéricos de reacciones orgánicas seleccionados (ver páginas 6 y 7) se escogieron para su estudio varias reacciones específicas (ver páginas 8 a 19) en base a que en todos los casos se utilizaban condiciones de trabajo simples, no se empleaban altas temperaturas, todas las reacciones se llevaban a cabo a presión atmosférica, no se manejaban reactivos ni productos en estado gaseoso (excepto nitrógeno, bromuro y cloruro de hidrógeno).

Los distintos tipos de reacciones orgánicas estudiadas serán tratadas en capítulos separados y en cada uno de estos se expondrá, para cada reacción específica: (a) algunas generalidades, (b) las ecuaciones de las reacciones involucradas, (c) los procedimientos experimentales, (d) las observaciones y (e) -- los resultados obtenidos.

Es importante aclarar que en esta investigación no se efectuó ningún estudio mecanístico de las reacciones, todo el trabajo está enfocado desde el punto de vista puramente sintético, específicamente, el objetivo de este estudio -- fué determinar los rendimientos de todos los productos obtenidos.

Tampoco estaba dentro de los objetivos de esta investigación, el de realizar un análisis exhaustivo de los productos obtenidos en las diferentes reacciones, generalmente se suponía que los productos sintetizados eran los mismos reportados en la literatura ya que su caracterización estaba bien fundamentada en tales reportes.

A pesar de esto, para la mayoría de los productos sintetizados, se cuenta con las propiedades físicas más características (punto de fusión, punto de ebullición, índice de refracción) y con sus espectros del infrarrojo. Para algunos productos también se tienen los resultados de su composición porcentual experimental, para dos de los productos se determinó el espectro de absorción en la región visible. También se cuenta con espectros de resonancia magnética -- nuclear (2 compuestos) y además se analizó el rendimiento de una reacción (- desulfuración del dodecanotiol) por medio de cromatografía de gases.

Los porcentajes de rendimiento fueron determinados de la manera más común a partir de peso o el volumen de los productos obtenidos. No se tuvo la posibilidad de efectuar el análisis de los productos por métodos instrumentales, - como cromatografía de gases, debido a las propiedades de los productos, ya - que la mayoría, eran sustancias con altos puntos de ebullición, que hacían imposible su análisis por medio del cromatógrafo de gases.

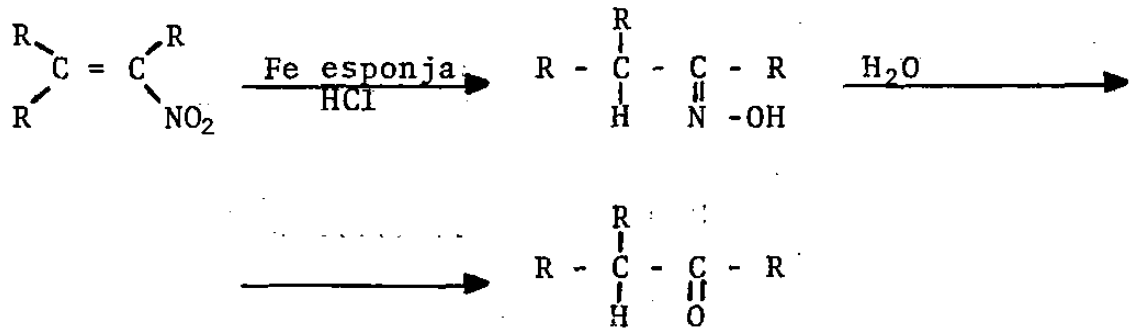
Finalmente, otro objetivo de este trabajo fué el de optimizar los rendimientos de la reacción de acoplamiento del cloruro de bencilo para sintetizar el dibencilo; los detalles de este proceso de optimización se describen en la última parte de este escrito.

# REACCIONES GENERICAS ESTUDIADA.

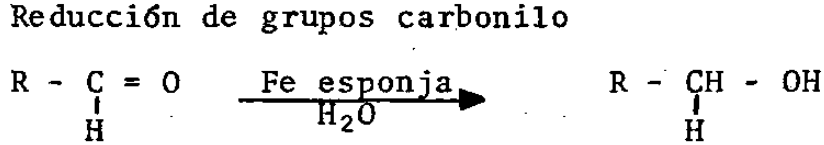
(1) Reducción de grupos nitro

$$R\text{-}NO_2 \xrightarrow[HCl]{\text{Fe esponja}} R\text{-}NH_2$$

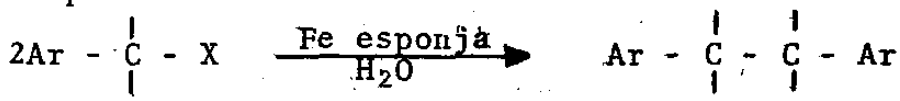
(2) Conversión de nitroalquenos en compuestos carbonílicos



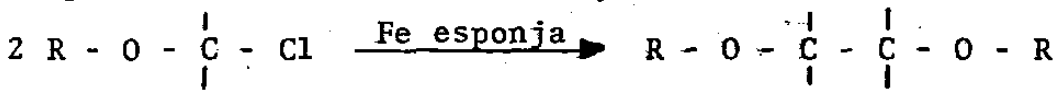
(3) Reducción de grupos carbonilo



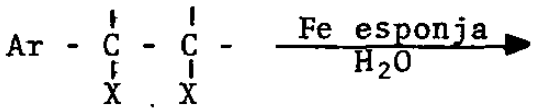
(4) Acoplamiento de haluros bencílicos



(5) Acoplamiento de éteres cloroalquílicos



(6) Reacciones de eliminación de derivados dihalogenados vecinales



(7) Conversión de ácidos carboxílicos en cetonas

$$R\text{-}COOH \xrightarrow{\text{Fe esponja}} (R\text{-}COO)_2Fe + H_2$$

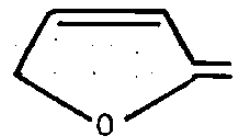
$$(R\text{-}COO)_2Fe \xrightarrow{\Delta} R_2CO + CO_2 + FeO$$

(8) Desulfuración

$$R - SH \xrightarrow{\text{Fe esponja}} R - H + FeS$$

(9) Formación de lactonas

$$Br\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}CH_3 \xrightarrow{\text{Fe esponja}}$$



$$O + CH_3Br$$

(10) Conversión de alcoholes y ésteres en haluros de alquilo

$$R - OH \xrightarrow[I_2]{\text{Fe esponja}} R - I$$

$$R - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - O - R' \xrightarrow[I_2]{\text{Fe esponja}} R' - I$$

(11) Síntesis de tioéteres aromáticos

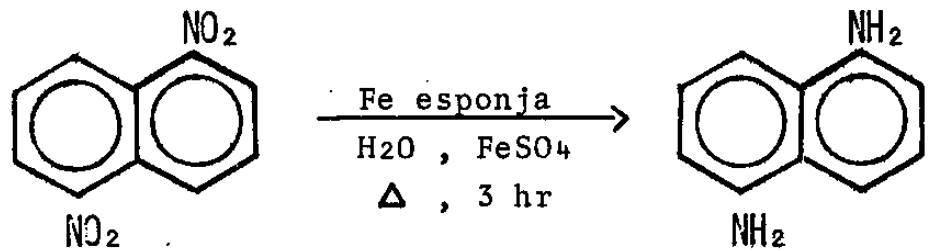
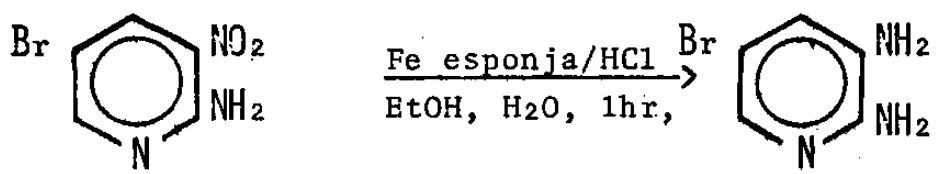
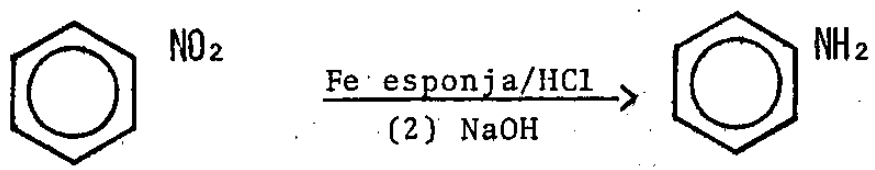
$$2\ ArH + S_2Cl_2/\text{Fe esponja} \longrightarrow Ar - S - Ar$$

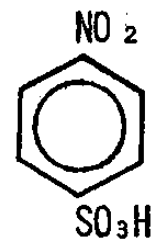
(12) Formación de quelatos de fierro

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C} - R \xrightarrow[O_2]{\text{Fe esponja}} (R_2C_3HO_2)_3Fe$$

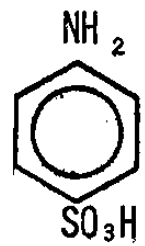
## REACCIONES PROBADAS

## REDUCCION DE DERIVADOS NITRO ALQUILICOS Y AROMATICOS A AMINAS

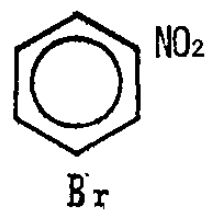
| | | Relación Molar Fe esponja/sustrato |
|---|---|---|
|  | | 9.1 |
|  | | 8.4 |
|  | | 3.2 |



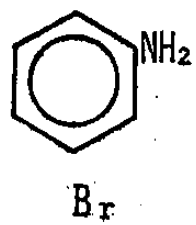

$\xrightarrow[\Delta,\ 6\ h]{Fe\ esponja/HCl}$



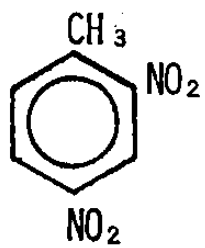

2.8



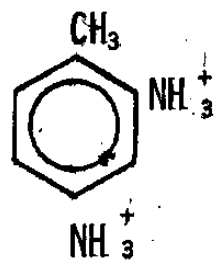

$\xrightarrow[(2)\ NaOH]{Fe\ esponja/HCl}$



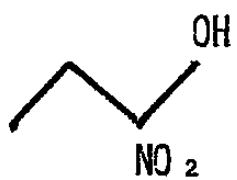

2.8



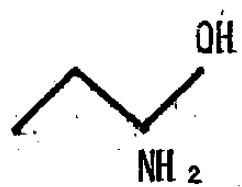

$\xrightarrow[(2)KOH/EtOH\ \ (3)H_2SO_4\ \ 6N]{Fe\ esponja/HCl}$




$SO_4^{+}$ 4.8

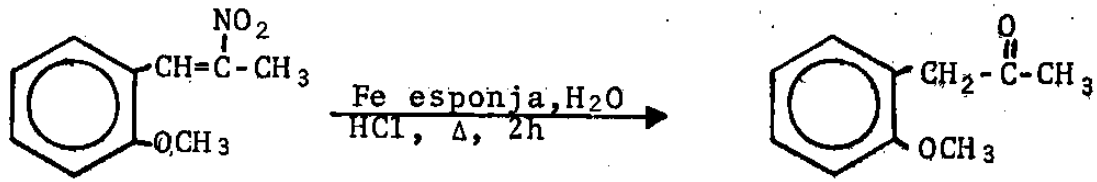



$\xrightarrow[H_2SO_4\ \ (2)\ NaOH]{Fe\ esponja,H_2O}$

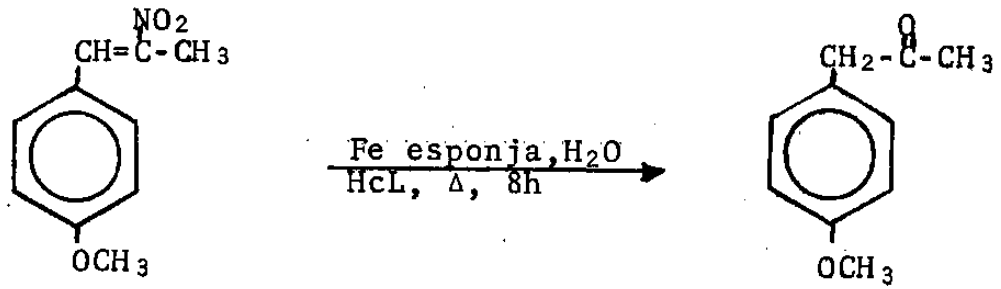



3.5

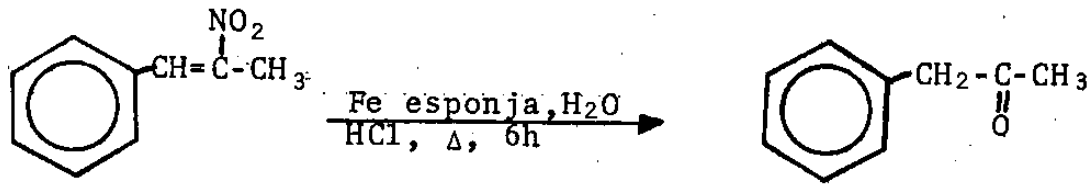
## CONVERSION DE NITROALQUENOS A COMPUESTOS CARBONILICOS




2,8

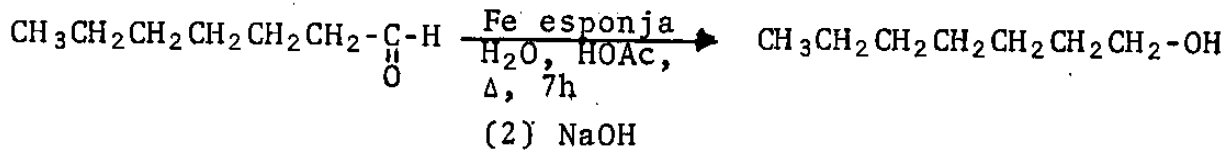



6,2



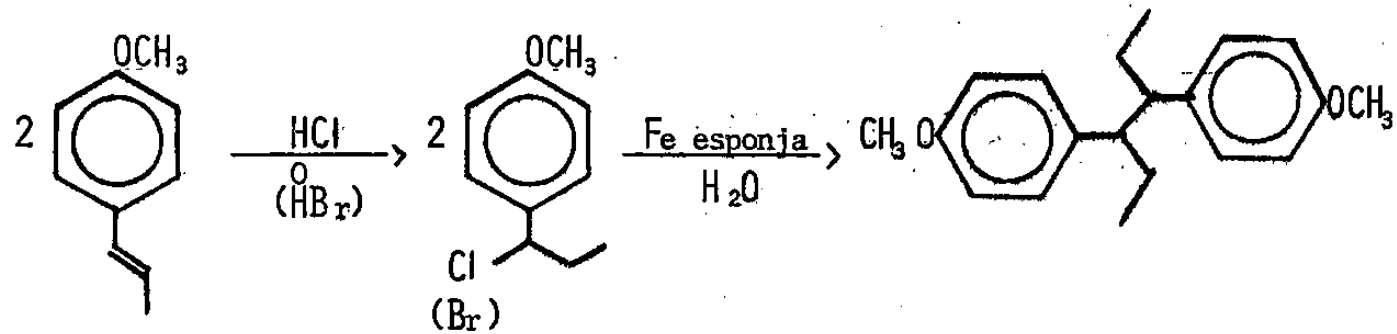

5,6

## REDUCCION DEL GRUPO CARBONILO

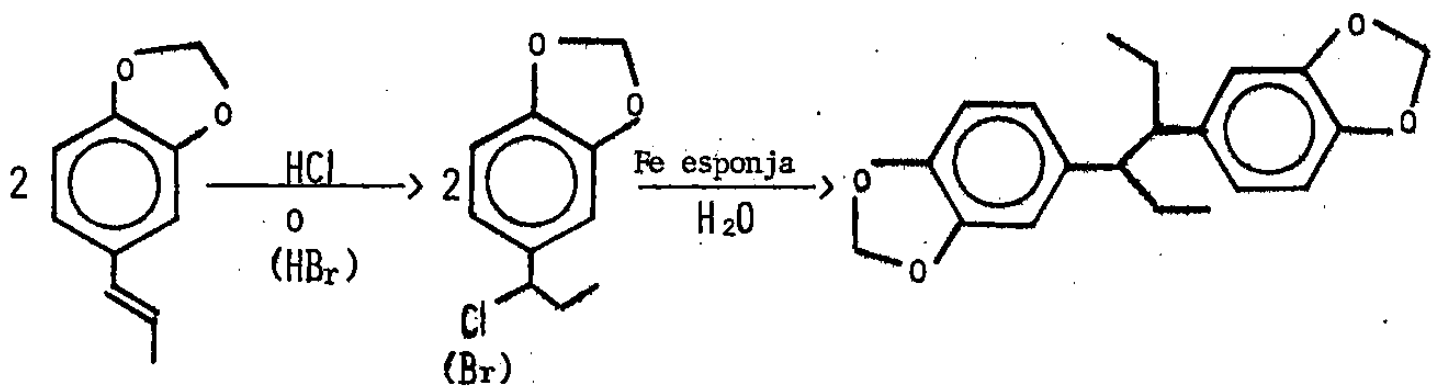



6,4

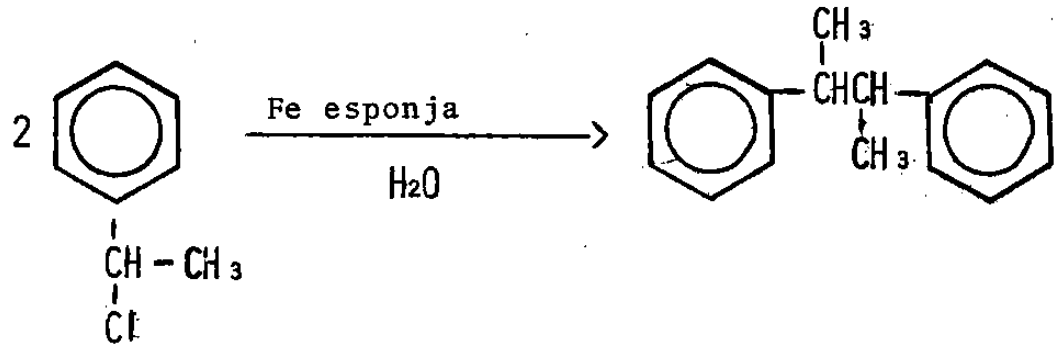
## REACCIONES DE ACOPLAMIENTO DE HALUROS BENCILICOS



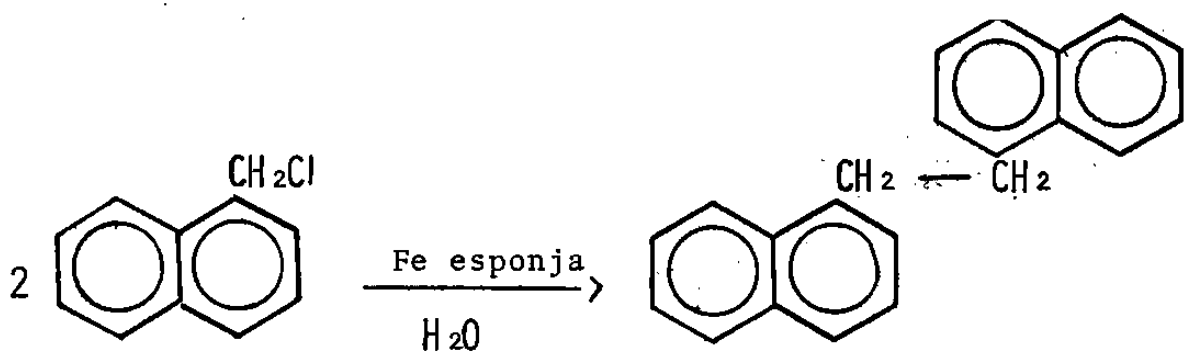

1.7
1.3



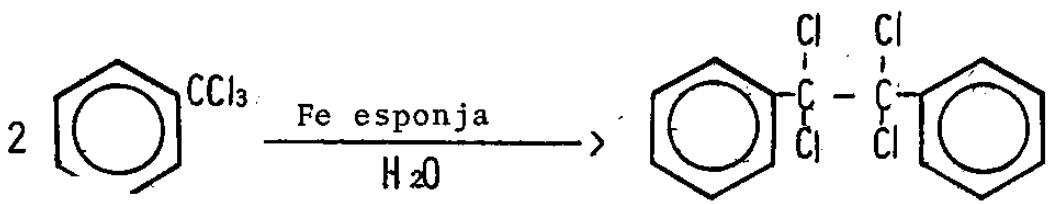

1.2
0.9


2
CH - CH3
Cl
Fe esponja
H2O
CH3
CHCH
CH3

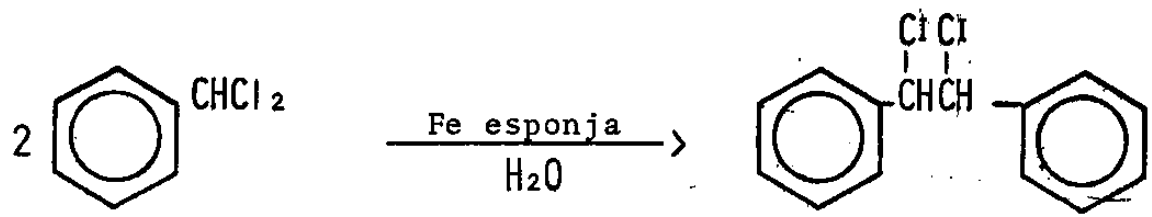
1.1


2
CH2Cl
Fe esponja
H2O
CH2
CH2

1.9

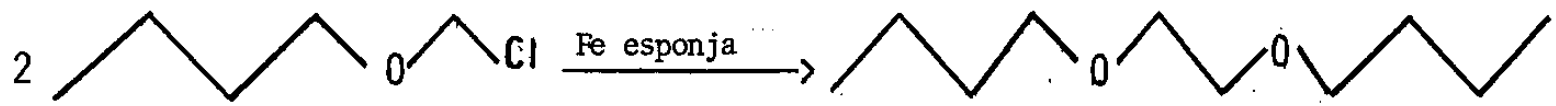

2
CCl3
Fe esponja
H2O
Cl
Cl
C
C
Cl
Cl

1.2



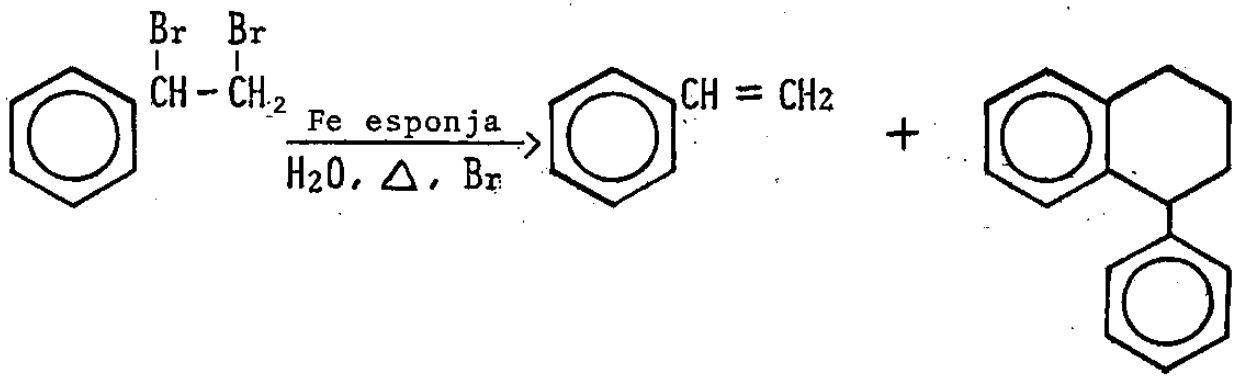

1.5

ACOPLAMIENTO DE ETERES CLOROALQUILICOS

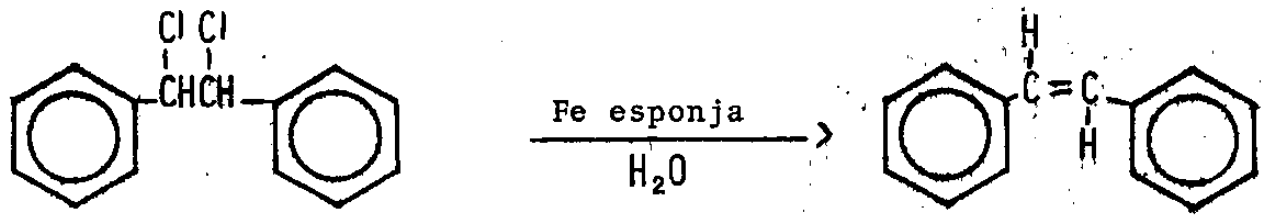



1.6

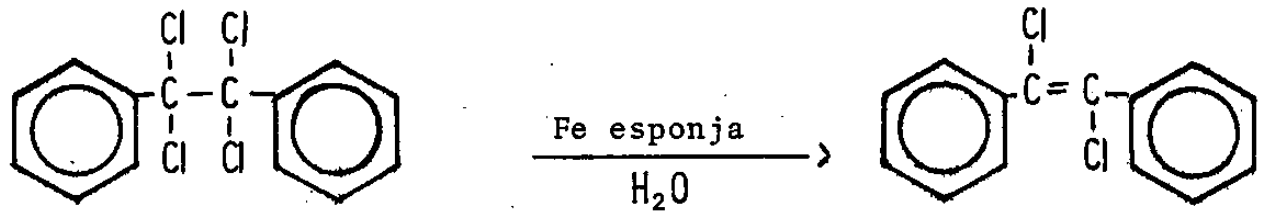
CONVERSION DE DERIVADOS DIHALOGENADOS A ALQUENOS




0.84




35




140

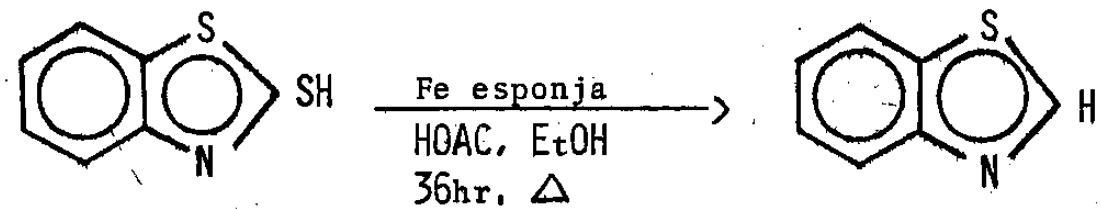
DESCARBOXILACION DE ACIDOS PARA PREPARAR CETONAS SIMETRICAS

$$2R - COOH \xrightarrow{\text{Fe esponja}} (R\text{-}COO)_2Fe + H_2 \qquad 1.2$$

$$(R\text{-}COO)_2Fe \xrightarrow{\Delta} R\text{-}CO\text{-}R + FeO + CO_2$$

$R = C_3H_7 \cdot C_5H_{11} \cdot C_6H_{13} \cdot C_7H_{15} \cdot$

## DESULFURACION

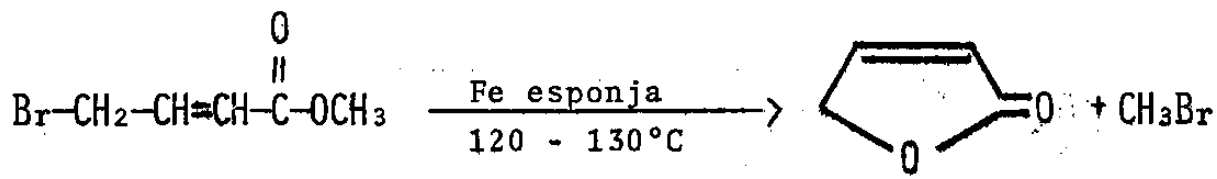



2,3

$$CH_3(CH_2)_{11}SH \xrightarrow[\text{5 min. 250°C}]{\text{Fe esponja}} CH_3(CH_2)_{10}CH_3 + FeS$$

0,7 - 6,0

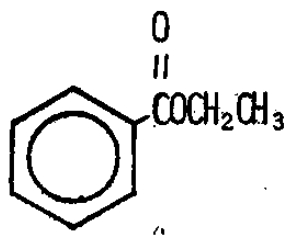
## FORMACION DE LACTONAS




1,5

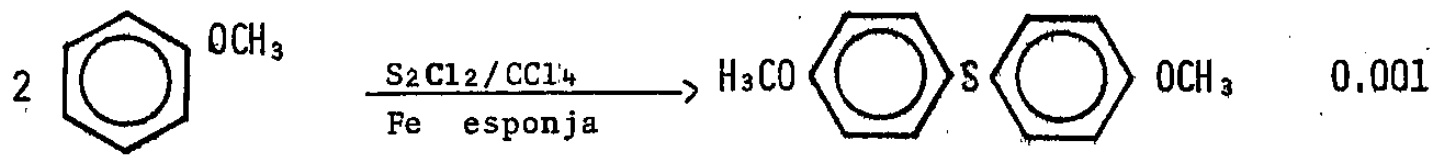
## CONVERSION DE ALCOHOLES Y ESTERES EN HALUROS DE ALQUILO

$$CH_3OH + I_2 \xrightarrow{\text{Fe esponja}} CH_3I \qquad 1,2$$

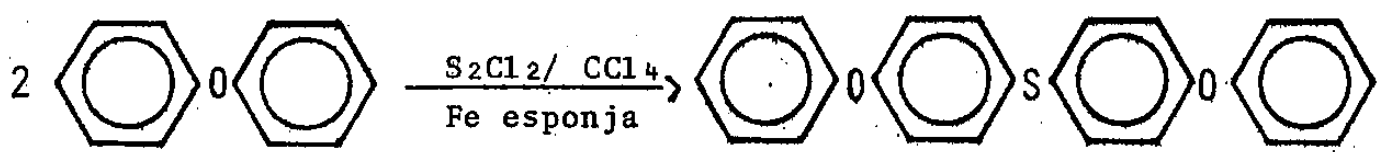



$$+ I_2 \xrightarrow{\text{Fe esponja}} CH_3CH_2I \qquad 0,4$$

## SINTESIS DE TIOETERES AROMATICOS

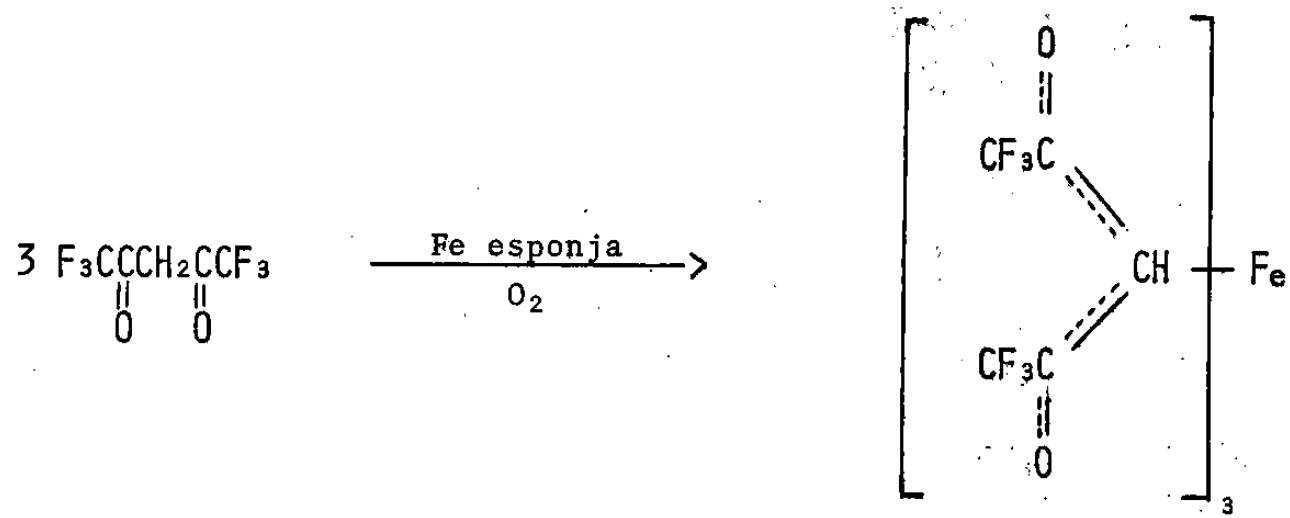


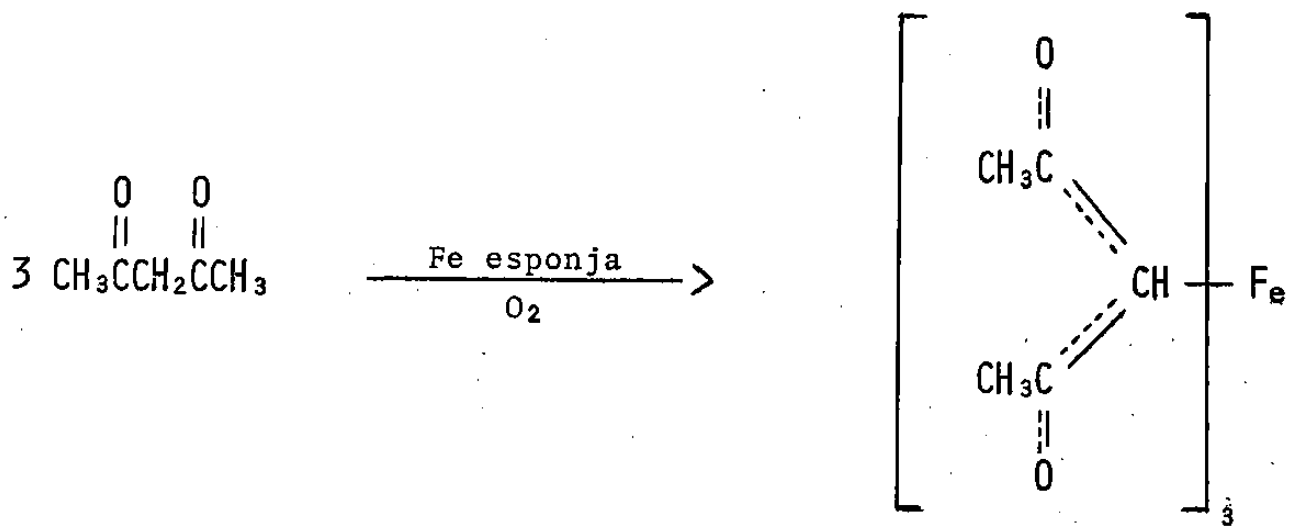

0.001



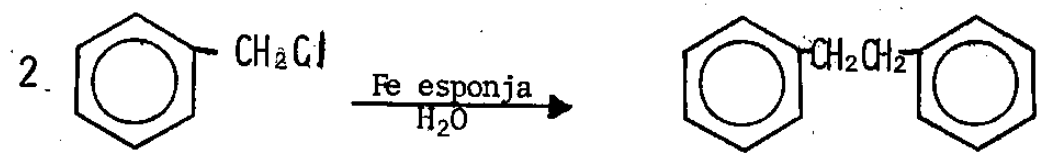

0.001

## FORMACION DE QUELATOS



REACCION DE ACOPLAMIENTO DEL CLORURO DE BENCILO
PARA OPTIMIZAR EL RENDIMIENTO DEL DIBENCILO



## DESCRIPCION DE LOS APARATOS

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron determinados en un espectrómetro RMN, marca Varian; los espectros de infrarrojo fueron determinados en dos tipos de aparatos, un espectrofotómetro Perkin-Elmer 337 (Grating infrared spectrophotometer) y un espectrofotómetro Beckman 4210.

Los espectros del visible fueron determinados en un espectrofotómetro Specord UV-VIS marca Karl Zeiss (Jena).

Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Electrothermal.

El Cromatógrafo de gases utilizado fué marca Varian ( series 1400 Varian Aerograph ).

Los índices de refracción fueron medidos en un aparato ERMA (No. de serie 16555).

## DESCRIPCION DE REACTIVOS

El "hierro esponja" fué donado por la empresa "HyL" y se utilizó en forma de polvo finamente dividido, no se determinó ni se controló el número de malla en ninguno de los experimentos.

La mayor parte de los reactivos orgánicos utilizados fueron conseguidos a través de Eastman Kodak (E) y Aldrich Chemical Co. (A) algunos pocos de Pfaltz and Bauer Inc. (P), Matheson Coleman (Mat), Mallinckrodt (M) y Fisher (F). A continuación se indica la procedencia de cada reactivo orgánico utilizado y el grado de pureza que presentaban: 2-amino-5-bromo-3-nitro piridina (E,QP) 1,5-dinitro naftaleno (A, analítico), nitrobenceno (M, QP), m-bromonitrobenceno, (E, QP), 2,4-dinitro tolueno (A, QP), cloruro de p-nitro-

bencensulfonilo (E, QP), 2-nitro-1-butanol (E, QP) anisaldehido - (E, QP), benzaldehido (E, QP), heptaldehido (E, QP), benzotricloruro (E, QP), cloruro de benzalo (P,Q P), trans-anetol (A, QP), - isosafrol (E, QP), α-cloroetilbenceno (P, QP), 1-(clorometil) naftaleno (A, IR G.L.), estireno (A, QP), paraformaldehido (E, Q P), butanol (F, QP), ácido butírico (F, QP), ácido hexanóico (E, reactivo), ácido heptanóico (E, QP), ácido octanóico (E, QP), 2-mercaptobenzotiazol (E, QP), 1-dodecanotiol (E, QP), 4-bromocrotonato de metilo (A, QP), benzoato de etilo (E, QP), anisol (E, QP), cloruro de bencilo (E y M, QP), nitroetano (E, QP); todos los solventes usados, metanol, acetona, éter de petróleo, éter etílico, tolueno, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y el ácido acético fueron conseguidos de Productos Monterrey, S.A. (reactivo analítico) y J.T. Baker. Los reactivos inorgánicos se consiguieron a través de J.T. Baker (B) y de Productos Químicos Monterrey, S.A (PM), el nombre de estos reactivos, su procedencia y su grado de pureza se indican a continuación: Sulfato de sodio anhidro (B, reactivo), cloruro de calcio (PM, QP), yodo (B, U.S.P.), ácido sulfúrico (PM, QP), ácido clorhídrico (B y PM, QP), ácido fosfórico (B, reactivo), yoduro de sodio y de potasio (B, reactivo), hidróxido de amonio y de sodio (PM, QP), sulfato ferroso (B, reactivo), hidróxido de bario y de calcio (B, reactivo), cloruro de sodio (P M, QP) bromuro de sodio (B, reactivo), bisulfito y tiosulfato de sodio (B, reactivo).

## DETERMINACION DE LA COMPOSICION CENTESIMAL

La determinación de composición centesimal fué realizada en Galbraith Laboratories, Inc., P.O. Box 4187, Knoxville, Tenn., 37921, (615) 5-46-13-35.