



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

OXIDACION DE AMINAS AROMATICAS PRIMARIAS CON  
FERRICIANURO DE POTASIO.

T E S I S

que para obtener el título de

Q U Í M I C O

p r e s e n t a :

EUNICE CRUZ DIAZ DE LEON

ASESOR: DRA. ELISA LEYVA RAMOS

41

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

1993



C. 1

D 5

. 1 E 7

Q O 3

T

41



1080075689

T  
90341  
.E7  
D5





**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**OXIDACION DE AMINAS AROMATICAS PRIMARIAS CON  
FERRICIANURO DE POTASIO.**

**T E S I S**

que para obtener el titulo de

**Q U I M I C O**

p r e s e n t a :

**EUNICE CRUZ DIAZ DE LEON**

**ASESOR: DRA. ELISA LEYVA RAMOS**

**SAN LUIS POTOSI, S.L.P.**

**1993**



**A DIOS QUE SIEMPRE ESTA JUNTO A MI.**

**A MI PAPA, GRACIAS.**

**A MIS HERMÁNOS, IVAN  
NAHUM, MARCELA E HILDA.**

**A LA DRA. ELISA LEYVA RAMOS, GRACIAS POR DEPOSITAR EN MI SU CONFIANZA, AMISTAD Y POR APOYARME DURANTE EL TIEMPO DE LA REALIZACION DE LA TESIS, PARA ELLA, MI GRATITUD Y ADMIRACION.**

**A LA Q.F.B. ELENA MONREAL GARCIA, MUCHAS GRACIAS POR SU COLABORACION EN EL DESARROLLO DE ESTA INVESTIGACION Y POR COMPARTIR CONMIGO SUS CONOCIMIENTOS, PARA USTED ELENA, MI CARIÑO Y AMISTAD.**



**Despiertate como la flor que al beso del sol abre su corola y embalsama el ambiente.**

**Dale a la vida el perfume de tus anhelos y la esencia de tus esfuerzos**

**Si has de ser inútil y débil, la naturaleza se equivocó al crearte.**

**Has venido al mundo y tu misión es más grande que la de todos los animales y todas las plantas.**

**Lucha, combate, ábrete paso, evoluciona, piensa que tu destino es sublime, que perteneces a la raza superior y más elevada de la creación: piensa que eres hombre.**

**\***

**Abre los ojos y observa lo que pasa a tu alrededor.**

**Mira que todo el mundo se revuelve y se agita como un torbellino vivo y pugna por llegar a la cima.**

**Ve el humano combate y la siniestra lucha que cada uno entabla por destacar su personalidad y salir del nivel común.**

**Advierte que nadie quiere quedarse atrás y piensa que en este vasto campo de batalla tú debes ser también gladiador, que debes llevar tus escudos y tus lanzas, tu ánimo lleno de valor, tus músculos llenos de fuerza y tu frente llena de serenidad.**

**No duermas mientras todo el mundo lucha y vive y se revuelve y se agita.**

**Acomete y arrójate con los bríos del valiente. Sé audaz: que la fortuna sólo se hizo para los que no tienen miedo a conquistarla.**

**JESUS DOMINGUEZ ROSAS.**

## INDICE

I. ANTECEDENTES.....	1
I.1.OXIDACION DE AMINAS AROMATICAS.....	1
I.2 MIGRACIONES EN LAS OXIDACIONES DE LAS ANILINAS .....	2
I.3 OXIDACIONES DE LA PENTAFLUORANILINA .....	2
I.4 LOS HIDROXIPEROXIDOS:NUEVOS INHIBIDORES DE LA BIOSINTESIS DEL ANDROGENO.....	8
II. OBJETIVO.....	10
III. PARTE EXPERIMENTAL .....	11
III.1METODOS GENERALES .....	11
III.2PROCEDIMIENTO GENERAL CON $Bu_4N^+HSO_4^-$ .....	12
III.3 PROCEDIMIENTO GENERAL CON KOH .....	14
IV. DISCUSION Y RESULTADOS.....	16
IV. 1.1 PARATOLUIDINA.....	16
I.V.1.2 ANILINA.....	16
I.V.1.3 ORTOTOLUIDINA.....	17
I.V.1.4.PENTAFLUORANILINA.....	17
I.V.1.5 OXIDACION EN PRESENCIA DE SAL DE TETRABUTILAMONIO.....	18
I.V.1.6.OXIDACION EN PRESENCIA DE KOH.....	18
I.V.2 CARACTERIZACION DE COMPUESTOS.....	26
V. CONCLUSIONES.....	40
VI. BIBLIOGRAFIA .....	41
APENDICE	
A. ESPECTROS DE IR.....	43
B. ESPECTROS DE RMN.....	51

## AGRADECIMIENTOS

A LA Q. MA. DEL CARMEN VILLAR RUBIO, A LA Q. GUADALUPE ZAPATA ZAPATA Y A LA M.C. MARY ELLIOT NOLAN RAMIREZ, QUE FUERON IMPORTANTES DURANTE MI PERIODO DE ESTUDIANTE.

A LA DRA. LUCIA VALLE AGUILERA, GRACIAS.

A LA M.C. SOCORRO LEYVA RAMOS, GRACIAS POR SU APOYO.

AL Q. HECTOR MENDOZA CANDELARIA, POR SU AYUDA, GRACIAS.

AL DR. EDGAR MOCTEZUMA VELAZQUEZ, GRACIAS.

A LA COMPAÑIA BRUKER, POR EL ANALISIS DE RMN DE  $^{19}\text{F}$ .

AL DR. FEDERICO GARCIA DEL INSTITUTO DE QUIMICA POR EL ANALISIS DE RMN DE  $^1\text{H}$ .

ESTA TESIS FUE FINANCIADA CON APOYOS ECONOMICOS DE CONACyT (CONVENIO 0760-E 9109) Y DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI (CONVENIO C 91-FAI-08-2.34).

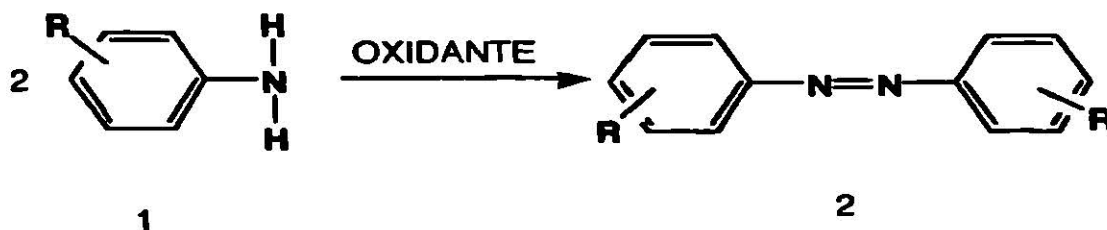
## I. ANTECEDENTES

### I.1 OXIDACION DE AMINAS AROMATICAS

Se ha reportado la oxidación de anilinas substituidas **1** a azobencenos simétricos **2** con varios oxidantes como dióxido de manganeso,<sup>1</sup> manganato de bario,<sup>2</sup> tetraacetato de plomo,<sup>3</sup> e hipoclorito de sodio.<sup>4</sup> En los diferentes métodos reportados en la literatura se obtienen los azobencenos con rendimientos que van de moderados (40%) a buenos (80%). La razón principal de los rendimientos moderados es la poca solubilidad de las aminas en agua.

La oxidación con dióxido de manganeso requiere la activación del óxido, por lo que se supone que la oxidación debe llevarse a cabo en la superficie del óxido.<sup>1</sup> Esta oxidación puede ocurrir por medio de la adsorción sucesiva de dos moléculas de anilina en un sitio de reacción o por la adsorción simultánea de las dos moléculas en dos sitios activos adyacentes.

En otra oxidación reportada en la literatura se usa el manganato de bario como oxidante.<sup>2</sup> En este procedimiento se prepara el oxidante fundiendo dióxido de manganeso e hidróxido de potasio a 350°C. A la mezcla resultante se le agrega hidróxido de bario para producir cristales azules de manganato de bario que son filtrados y secados a 100°C por 24 hrs.



## **I.2 MIGRACIONES EN LAS OXIDACIONES DE LAS ANILINAS**

Las aminas aromáticas trisustituidas son oxidadas en condiciones ligeramente ácidas con migraciones de los sustituyentes.<sup>5</sup> La 2,4,6-trimetil anilina **3** es oxidada con ferricianuro de potasio en presencia de acetato de amonio en una mezcla de metanol-agua. En esta reacción se obtienen tres productos con rendimientos de 1.5, 5.4 y 17% respectivamente (Figura 1). Los productos fueron caracterizados por medio de espectroscopias de IR y RMN.

## **I.3 OXIDACION DE PENTAFLUORANILINA**

En la oxidación de pentafluoranilina **7** con tetraacetato de plomo en benceno a temperatura ambiente se obtuvo el decafluorazobenceno **8** con un rendimiento del 50%.<sup>6</sup> Posteriormente se observó que en la oxidación con tetraacetato de plomo a reflujo (80°C) se obtiene el decafluorazobenceno **8** con un rendimiento del 48% y la octafluorfenazina **9** con un rendimiento del 28% (Figura 2).<sup>7</sup> También se ha reportado la formación del fluorazobenceno (18%) y octafluorfenazina (6%) en la oxidación electroquímica de pentafluoranilina.<sup>8</sup>

La pentafluoranilina **7** es oxidada con hipoclorito de sodio en solución acuosa obteniéndose el decafluorazobenceno **8** con un rendimiento del 25%.<sup>4</sup> Cuando la oxidación se lleva a cabo con hipoclorito de sodio en tetraclorometano se obtiene el decafluorazobenceno **8** con un rendimiento del 51%.<sup>7</sup> La oxidación en hipoclorito de sodio en solución acuosa es lenta debido a la poca solubilidad de pentafluoranilina **7** en la mezcla de reacción. Se observó que usando el hipoclorito de sodio y un catalizador de transferencia de fase (sal de tetrabutilamonio) se obtiene el decafluorazobenceno **8** con un rendimiento del 21%.<sup>9</sup> En esta reacción se obtienen también la octafluorfenazina **9** y la di-imina **10**; esta última en una mezcla de isómeros Z y E. Los productos de esta reacción son mostrados en la Figura 3.

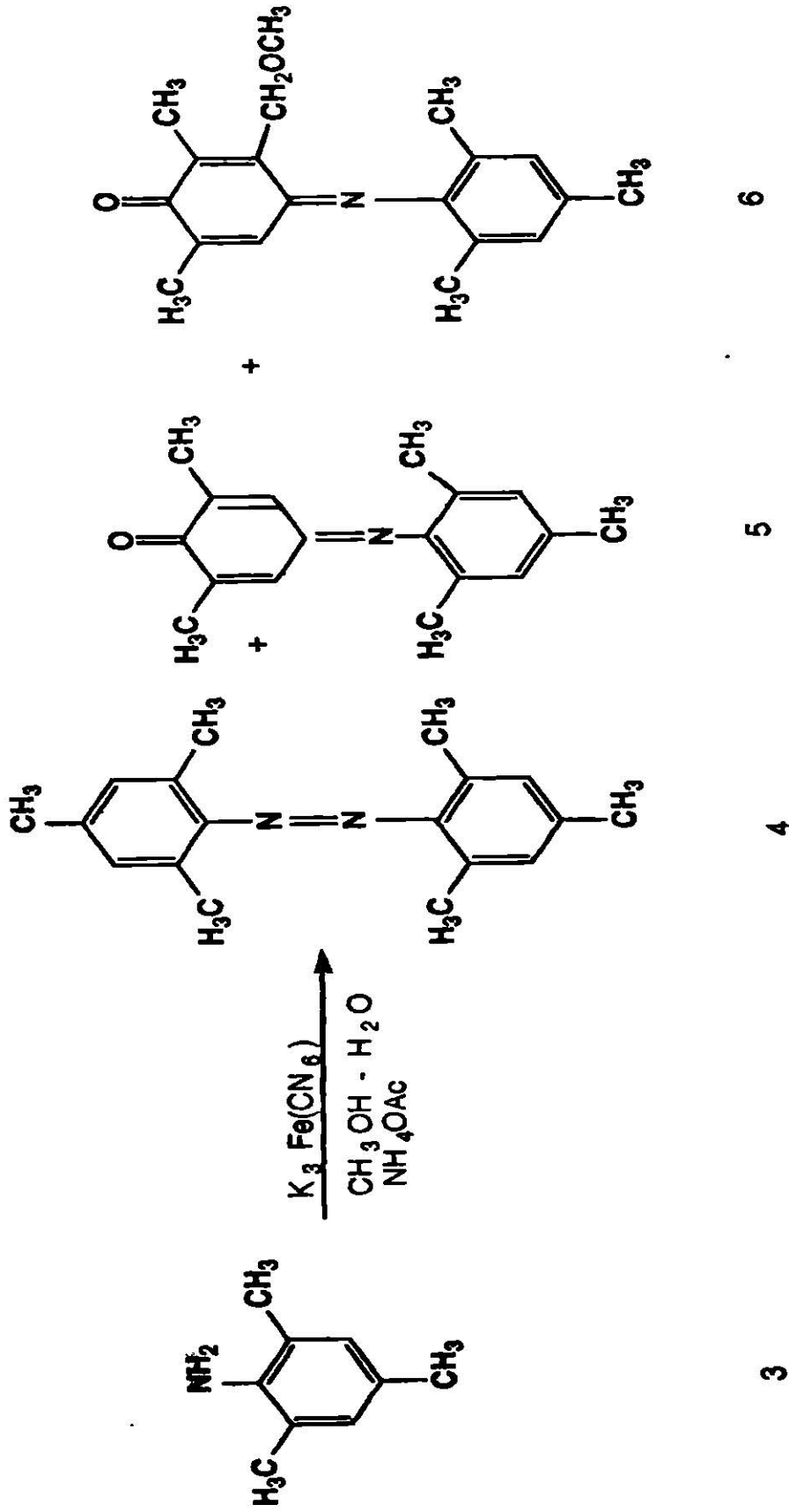
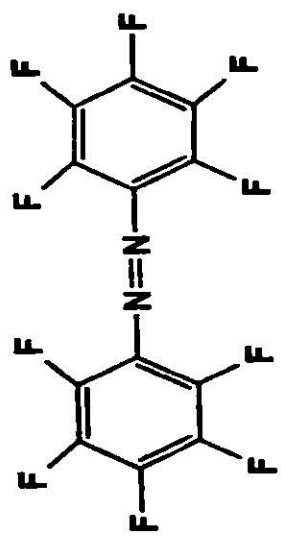
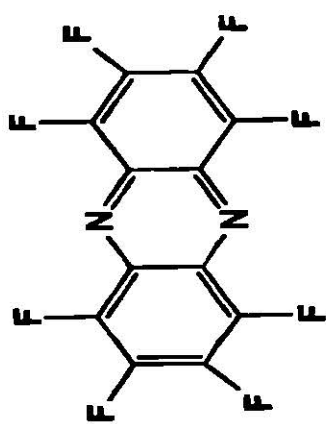


FIGURA 1

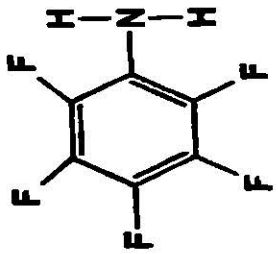


8

+



9



7

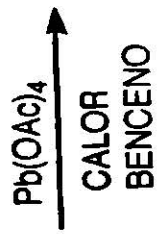


FIGURA 2

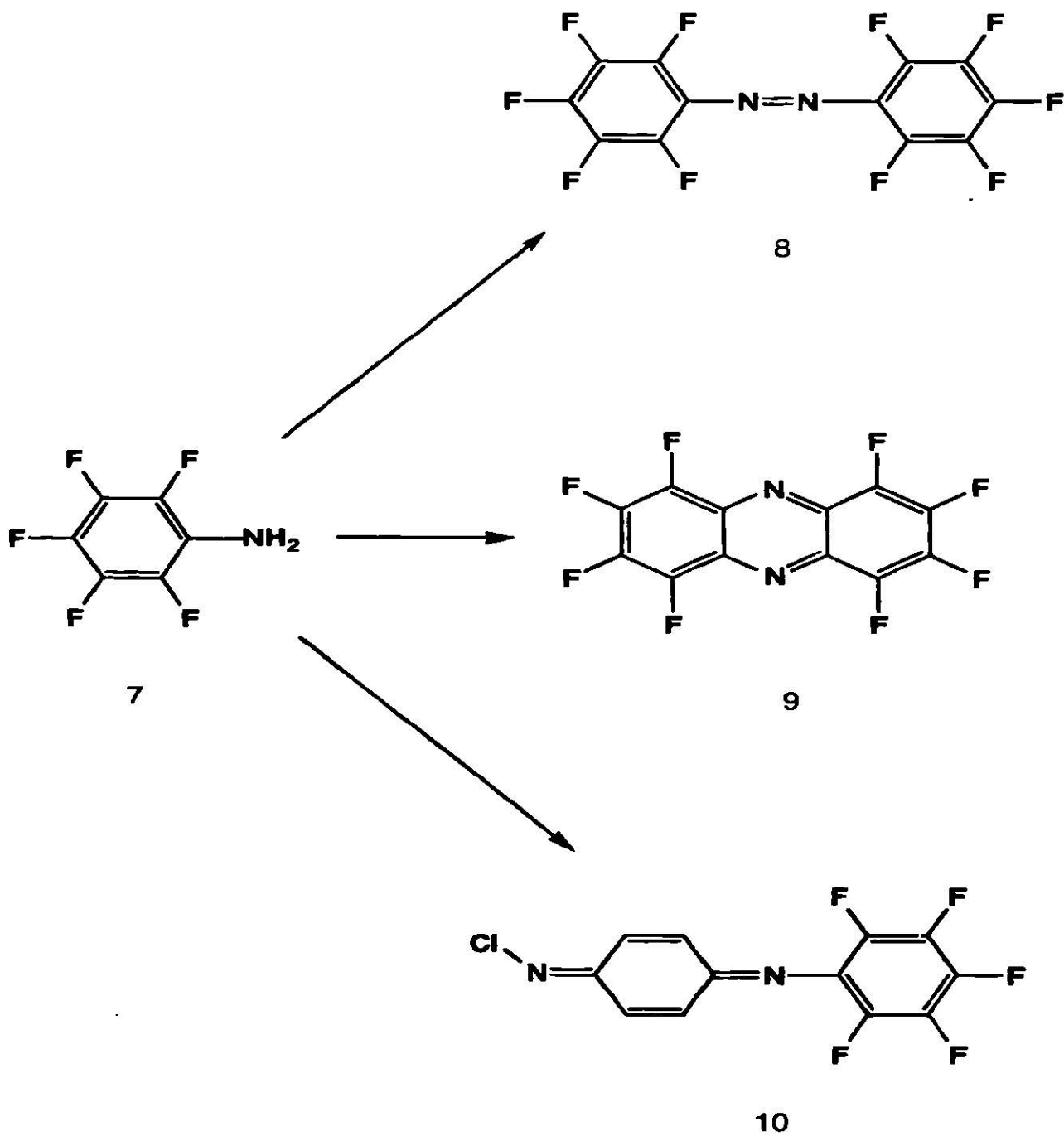
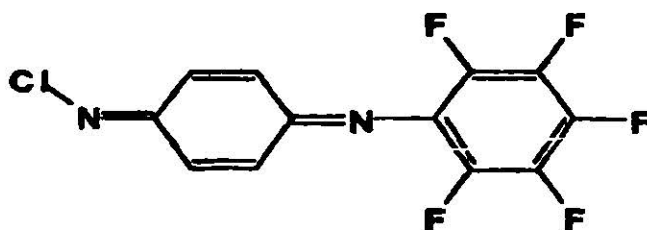


FIGURA 3



La formación de los productos obtenidos en la oxidación de pentafluoranimilina con hipoclorito de sodio se explica con el mecanismo mostrado en la Figura 4. En la pentafluoranimilina **7** se substituye un H por un cloro y posteriormente se lleva a cabo una eliminación alfa que produce un singulete de pentafluorfenilnitreno. Este singulete es un intermediario que puede neutralizarse por el ataque de un nucleófilo no solo en el átomo de nitrógeno sino también en las posiciones orto y para del anillo aromático. El ataque nucleofílico en el átomo de nitrógeno puede producir un hidrazobenceno que posteriormente es oxidado a azobenceno **8**. El ataque en el carbono orto al átomo de nitrógeno seguido de una eliminación de HF, el cierre electrocíclico del anillo y una última eliminación de HF puede producir la octafluorfenazina **9**. El ataque en el carbono para al átomo de nitrógeno seguido de una eliminación de HF y una sustitución de un H por un cloro produce la di-imina **10** resultante. La formación de un singulete de pentafluorfenilnitreno ha sido también sugerida en la descomposición térmica de la azida de pentafluorbenceno en pentafluoranimilina en donde se obtiene decafluorazobenceno y octafluorfenazina.<sup>10</sup>

La di-imina **10**, producida en la oxidación de pentafluoranimilina **7** con hipoclorito de sodio, se obtuvo en forma de cristales de color rojo oscuro en etanol y fue caracterizada por difracción de rayos X. Aunque la di-imina reportada en este experimento no se ha obtenido con anterioridad, otras di-iminas **11** y **12** de estructura similar han sido obtenidas en la oxidación de tetrafluorfenilendiamina con hipoclorito de terbutilo.<sup>11</sup> En el espectro de <sup>19</sup>F RMN de estos compuestos los desplazamientos químicos observados son mayores para el isómero Z. En ambos experimentos se obtuvo la misma relación (3:2) de los isómeros Z y E.



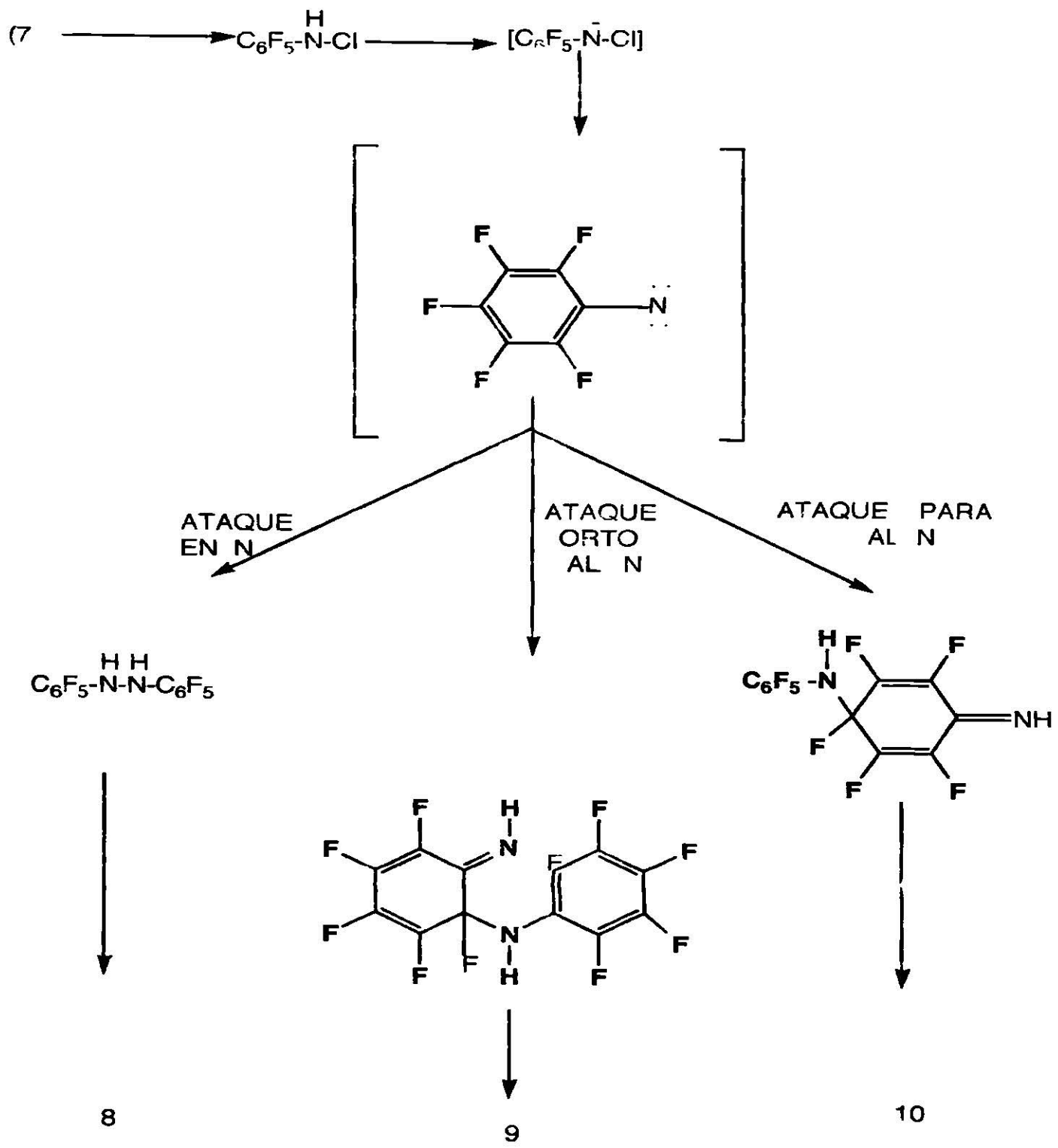
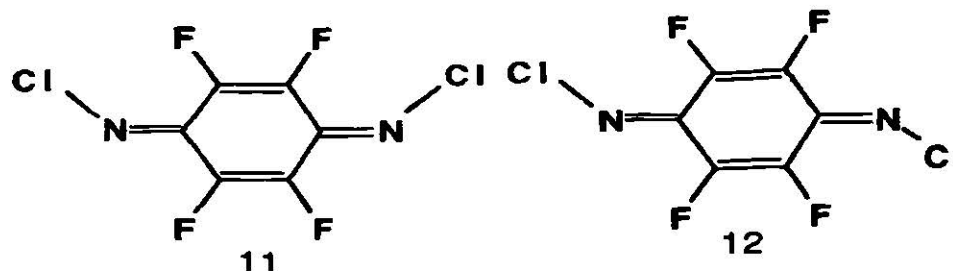


FIGURA 4

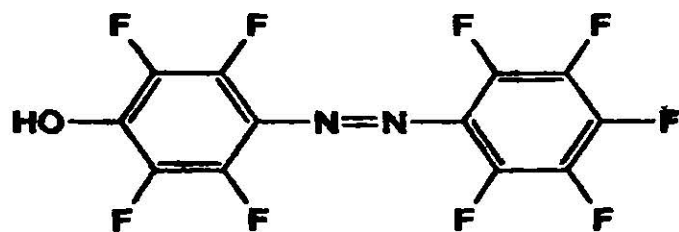


#### 1.4 LOS HIDROXIPERFLUORAZOBENCENOS: NUEVOS INHIBIDORES DE LA BIOSINTESIS DEL ANDROGENO.

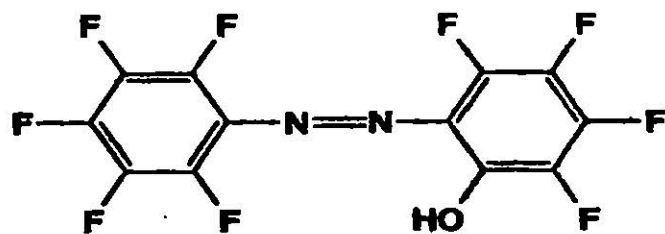
Se ha observado que el cáncer de la próstata depende de ciertas hormonas por los que actualmente se están estudiando compuestos que inhiben algunos de los pasos enzimáticos en la biosíntesis de andrógenos para tratar este tipo de cáncer. En el desarrollo de nuevas drogas para tratar el cáncer de la próstata se está buscando inhibidores de la  $17\beta$ -hidroxilasa- $C_{17,20}$  liasa y la testosterona- $5\alpha$ -reductasa.<sup>12,13</sup> La hidroxilasa convierte la pregnenolona y progesterona en deshidroepiandrosterona y androstenediona respectivamente. La reductasa convierte la testosterona en  $5\alpha$ -dehidrotestosterona (DHT).<sup>12,13</sup>

Recientemente se ha sugerido el uso de los hidroxiperfluorazobencenos en el tratamiento del cáncer de la próstata.<sup>14</sup> Estos compuestos son de interés ya que se encontró que el agente bifluoranol antiprostático y algunos análogos, incluyendo el derivado 3,3',5,5'-tetrafluor actúan como inhibidores de la  $17\beta$ -hidroxilasa- $C_{17,20}$  liasa.<sup>15</sup> Se espera que la sustitución múltiple con flúor aumente la acidez del grupo funcional hidróxido (-OH) y aumente la solubilidad del compuesto a pH fisiológico.

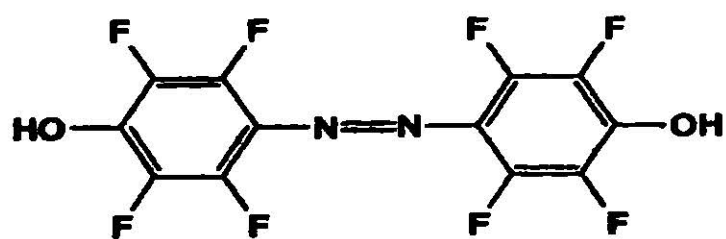
Tres compuestos han sido sintetizados (4-hidroxinonafluorazobenceno 13, 2-hidroxinonafluorazobenceno 14 y 4,4'-dihidroxiocetafluorazobenceno 15) para determinar su actividad inhibidora sobre varias enzimas (Figura 5).<sup>14</sup> Los experimentos indican que los tres compuestos son inhibidores de  $17\beta$ -hidroxilasa- $C_{17,20}$  liasa, por lo que se sugiere su uso en el tratamiento de cáncer de la próstata.



13



14



15

FIGURA 5

## II. OBJETIVO

Varios agentes oxidantes han sido usados ampliamente en la oxidación de compuestos orgánicos. Algunos oxidantes típicos, usados en las oxidaciones orgánicas son: el permanganato de potasio<sup>16</sup>, el ácido perbenzóico<sup>17</sup> y el dicromato de sodio<sup>18</sup>. También son usados el tetraacetato de plomo<sup>3</sup>, el borato de sodio<sup>19</sup> y el dióxido de manganeso<sup>1</sup>. Hay muy pocos reportes en la literatura del uso del ferricianuro de potasio como un oxidante de compuestos orgánicos<sup>5</sup>.

La transformación de aminas aromáticas primarias a azobencenos simétricos es una oxidación orgánica que se lleva a cabo en presencia de algunos de los agentes oxidantes mencionados.

Los compuestos aromáticos azobencenos se han usado por muchos años como colorantes. Recientemente los hidroxifluorazobencenos han encontrado aplicaciones en procesos bioquímicos ya que son muy solubles al pH fisiológico. Se ha observado que estos compuestos inhiben la acción enzimática en la biosíntesis de esteroides por lo que se ha sugerido su uso en el tratamiento de cáncer de la próstata.

El principal objetivo de esta investigación es llevar a cabo la oxidación de varias aminas aromáticas con ferricianuro de potasio para encontrar un método sencillo y general para preparar azobencenos a partir de aminas aromáticas.

Para llevar a cabo esta investigación se dieron los siguientes pasos:

1) La oxidación de las aminas aromáticas primarias, tales como la ortotoluidina, paratoluidina, pentafluoranilina y anilina con ferricianuro de potasio, tetrabutil amonio y usando como medio de reacción cloroformo-agua.

2) La oxidación de las aminas arriba mencionadas, con ferricianuro de potasio, KOH y el medio de reacción, etanol-agua.

3) Y la caracterización de los compuestos obtenidos con el análisis espectroscópico de IR, RMN, UV y Masas.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 METODOS GENERALES

En el aparato MELTEMP fueron determinados los puntos de fusión y no están corregidos. El rotavapor utilizado para remover el solvente fue BUCHI RE111. Las sustancias usadas en el desarrollo de este trabajo fueron adquiridas de la Compañía Aldrich y los solventes de la Empresa Monterrey y son de grado técnico.

Para la separación y purificación de los productos de las reacciones se utilizó cromatografía en columna. Para esta cromatografía se usó una columna de vidrio (el chaleco es de 45 cm de largo, 20 mm de diámetro exterior, 15 mm de diámetro interior, con llave de teflón) empacada con sílica-gel (0.2-0.5 mm ó 35-70 mallas ASTM). Para realizar la cromatografía de capa fina se usaron cromatofolios de marca Kieselgel 60F254.

Los espectros de ultravioleta se obtuvieron en el aparato SHIMADZU UV-VISIBLE RECORDING ESPECTROPHOTOMETER, UV-160. Se prepararon soluciones de las muestras en hexano que fueron colocadas en celdillas para su análisis de UV. Las muestras fueron los productos de las reacciones de oxidación de las aminas aromáticas (ortotoluidina, paratoluidina, perfluoranilina y anilina).

Los espectros de IR fueron obtenidos en el aparato NICOLET (205 FT - IR, SPECTROMETER). Cuando la muestra es líquida, se aplica una película de la muestra sobre el cristal de cloruro de sodio y se analiza. Si la muestra es sólida, se preparan pastillas de bromuro de potasio. Para esto se toman 20 mg de muestra, se adicionan aproximadamente de 90 a 100 mg de bromuro de potasio, se mezclan y se prensan. La placa sólida que se obtiene se coloca en el equipo de IR para su análisis.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se determinaron en un espectrómetro Varian EM-200. La determinación se llevó a cabo utilizando

como disolventes cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) y tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) con tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm a partir del TMS. Para indicar la multiplicidad de las señales en  $^1\text{H}$  se utilizan las abreviaturas: (s) simple, (d) doble, (t) triple, (c) cuádruple, (q) quíntuple, (m) múltiple.

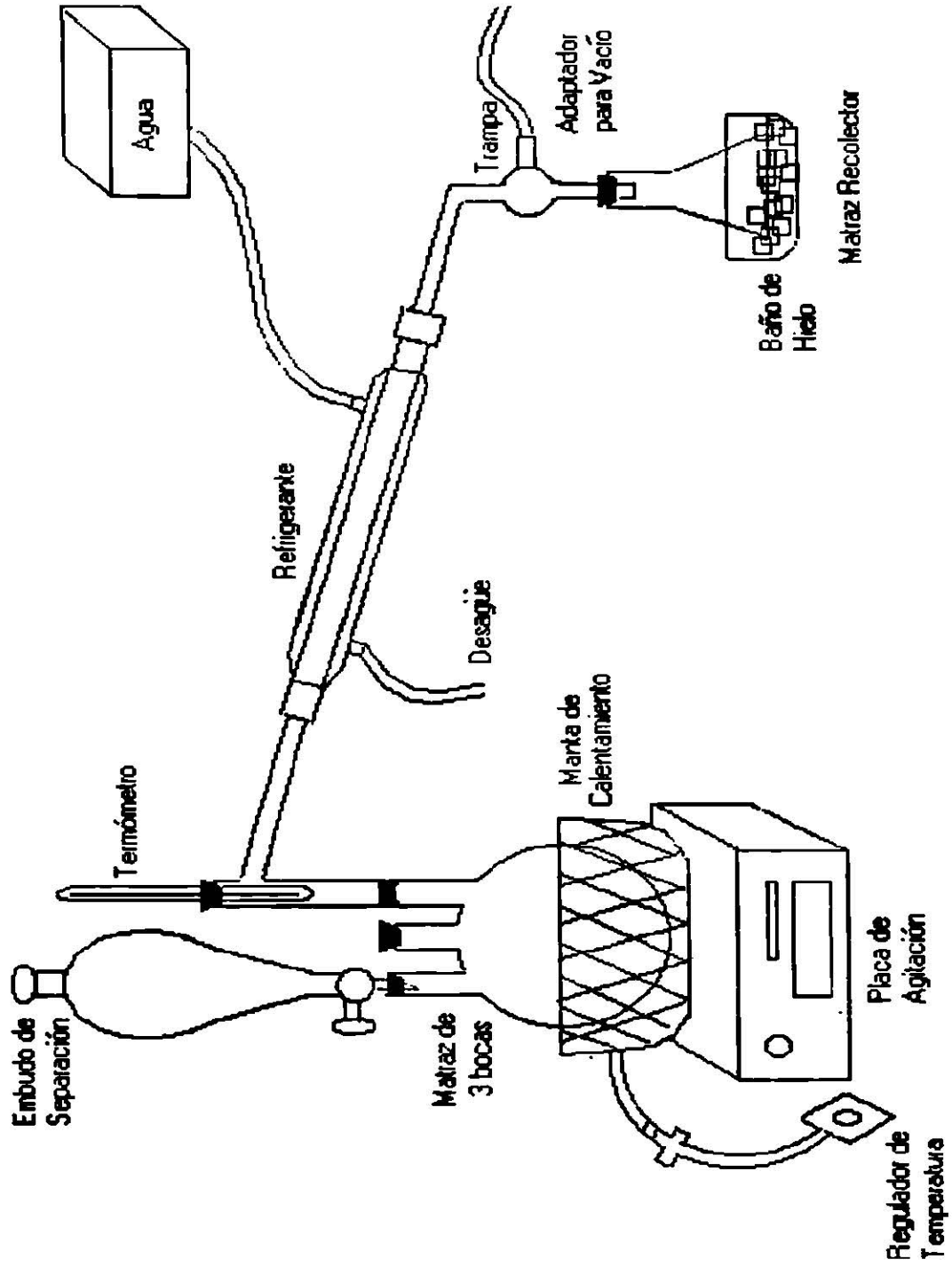
Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  se obtuvieron en un espectrómetro Bruker AC 250 con PROBE (5 MM QPN). Los desplazamientos químicos se reportaron con respecto a hexafluorbenceno (162.9 ppm).

Los espectros de masas se obtuvieron en un Espectrómetro de Masas Hewlett Packard 59859-A con un detector de masas cuadrúpolo. Con una temperatura en la cámara de ionización de  $160^\circ\text{C}$ . El material empleado fué: probetas, refrigerantes, tubos de ensaye, pipetas, probetas, vasos de precipitados, embudos de separación, matraces redondos de varios tamaños, matraces Erlenmeyer, adaptadores para vacío, así como aditamentos tales como pinzas para soporte, soportes universales, mangueras para refrigerante, mantas para calentamiento, regulador de temperatura, termómetros y agitadores magnéticos.

### III.2 PROCEDIMIENTO GENERAL CON $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$

En un matraz de 250 ml se adicionan uno a uno los siguientes reactivos: el oxidante ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), la sal de tetrabutilamonio ( $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ ), la materia prima (amina aromática) y el medio de reacción (mezcla de agua-cloroformo). La reacción se pone a reflujo durante 6 a 8 hrs. Transcurrido este tiempo, se suspende el calentamiento y se deja enfriar la reacción. El contenido del matraz se filtra para eliminar el oxidante y en seguida se pasa a un embudo de separación y se hacen lavados con éter-dietílico anhidro. Consiguiéndose con esto la separación de las dos fases, orgánica e inorgánica. Cuando la muestra orgánica presenta una gran cantidad de agua, esta es eliminada mediante un equipo de destilación a vacío que se muestra

FIGURA 6



APARATO DE DESTILACION A VACIO



en la Figura 6. Cuando la muestra presenta un poco de humedad se le adiciona sulfato de sodio, se agita y se filtra para eliminar la humedad. La fase orgánica se analiza por cromatografía de capa fina para determinar las condiciones en que se realizará la separación de los productos con una cromatografía en columna y tener una idea aproximada de cuantos productos se han obtenido en la reacción. El disolvente se elimina en el rotavapor.

La columna para hacer la cromatografía es empacada con sílica-gel (0.2-0.5 mm) y el disolvente de menor polaridad. Se aplica la muestra ya sea en forma líquida o sólida. En el primer caso, después de eliminar la mayoría del disolvente, se toma la muestra con una pipeta Pasteur y se aplica a la columna directamente. En el segundo caso, después de eliminar el disolvente se agrega sílica a la muestra y se agita para obtener una mezcla homogénea. Esta mezcla se aplica a la columna con ayuda de un embudo de cuello largo para evitar que la misma se adhiera a las paredes. Ya colocada la muestra en la columna, se agrega el disolvente de menor polaridad, se abre la llave para ver si la muestra se arrastra con éste, si no es así, se agrega una mezcla de disolventes, cambiando paulatinamente de menor a mayor grado la polaridad. Se colectan fracciones en tubos de ensaye y se analizan por cromatografía de capa fina para determinar si es necesario purificar la muestra una vez más en cromatografía de columna. Los cristales que se obtienen al remover el solvente son recristalizados en etanol, se pasan a un embudo buchner y se filtran a vacío. De esta forma se obtienen los cristales más puros, que se pasan a un recipiente. Finalmente se obtiene el punto de fusión y el espectro (IR, UV,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{19}\text{F}$  RMN y Masas) de los cristales resultantes para determinar su estructura.

### **III.3 PROCEDIMIENTO GENERAL CON KOH**

Se monta un aparato de reflujo y en el matraz de reacción se adicionan los siguientes reactivos: el oxidante ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ), la sal (KOH), la materia prima (amina aromática) y el medio de reacción (mezcla etanol -

agua). Se mantiene la reacción a reflujo durante 6 a 8 hrs. Pasado este tiempo, se suspende el calentamiento y se deja enfriar la reacción. El contenido del matraz se filtra para eliminar residuos de oxidante y después se pasa el filtrado a un embudo de separación y se hacen lavados con éter dietílico anhidro. Por medio de este procedimiento se obtiene la separación de la fase inorgánica y la orgánica desechándose la primera. La fase orgánica obtenida se analiza por cromatografía de capa fina para determinar las condiciones para realizar la separación de los componentes en cromatografía en columna. La fase orgánica se seca agregando sulfato de sodio. Si se requiere, se le quita la humedad colocando la muestra en el aparato de destilación a vacío (Figura 6). La fase orgánica se coloca en un rotavapor para remover el disolvente. La muestra se puede aplicar a la columna en fase líquida o sólida, el procedimiento para aplicar la muestra es descrito en el párrafo anterior. Los cristales obtenidos de la purificación por columna son recristalizados en etanol y filtrados a vacío en un embudo Buchner. Por último, se obtienen los puntos de fusión y los espectros (IR, UV,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{19}\text{F}$  RMN y Masas) de los cristales resultantes para determinar su estructura.

## **IV. DISCUSION Y RESULTADOS**

### **IV. 1 REACCIONES DE OXIDACION**

#### **IV.1.1. PARATOLUIDINA**

En la oxidación de paratoluidina **16** con ferricianuro de potasio en presencia de la sal de tetrabutylamonio se obtuvo una mezcla de productos ( Figura 7). Después de pasar la mezcla por una columna de cromatografía se obtuvieron dos fracciones. En la primera fracción se obtuvo el producto **17** como un sólido, que después de ser recristalizado en etanol se obtuvo en forma de cristales naranja con un rendimiento del 50% (Tabla 1). La segunda fracción también fué un producto sólido que al ser recristalizado en etanol se obtuvo en forma de cristales rojizos más finos que los de la primera fracción y con un rendimiento del 50% (Tabla 1). El análisis de los cristales indicó la presencia de una mezcla de compuestos que no se caracterizaron.

Cuando la oxidación de la paratoluidina **16** con ferricianuro de potasio se llevó a cabo en presencia de la sal de hidróxido de potasio se obtuvo el 4,4-dimetilazobenceno como producto principal. Después de pasar la mezcla obtenida de la reacción de oxidación por una columna de cromatografía se obtuvo el dimetilazobenceno **22** como un sólido (Figura 9). Después de recristalizar el sólido en etanol, se formaron unos cristales naranja con un rendimiento del 40%(Tabla 2).

#### **IV.1.2. ANILINA**

En la oxidación de la anilina **18** con el ferricianuro de potasio y en presencia de la sal de tetrabutylamonio se obtuvo una mezcla de 2 productos (Figura 8). Después de que la mezcla fué pasada por una columna de cromatografía se obtuvieron dos fracciones. En la primera de estas fracciones se obtuvo un sólido ( producto **19**) que fué recristalizado en etanol para formar unos cristales rojizos, con un bajo rendimiento (Tabla 1). En la segunda fracción se obtuvo una mezcla sólida de color café-oscuro y de bajo rendimiento. El análisis de cromatografía de capa

fina indicó la presencia de varios compuestos en esta fracción.

En contraste, la oxidación de la anilina **18** con ferricianuro de potasio en presencia de la sal de hidróxido de potasio se obtuvo el azobenceno **23** (Figura 9). Después de pasar la mezcla por una columna de cromatografía se obtuvo el producto **23** en forma de un sólido que al ser recristalizado en etanol se obtuvo en forma de cristales naranja con un rendimiento del 50% (Tabla 2).

#### **IV.1.3. ORTOTOLUIDINA**

La oxidación de la ortotoluidina **20** con el ferricianuro de potasio en presencia de la sal de tetrabutilamonio dió unos aceites de color rojo vino. El análisis de cromatografía de capa fina indicó la presencia de una serie de compuestos (Tabla 1).

En la oxidación de la ortotoluidina con ferricianuro de potasio y en presencia de la sal de hidróxido de potasio se obtuvo un producto principal (Figura 8). Después de haber pasado la mezcla obtenida de la reacción, por una columna de cromatografía se obtuvo una fracción. Al remover el solvente se obtuvo el producto **21** en forma de un sólido. Después de recristalizar en etanol, se obtuvieron unos cristales rojo-naranja con un rendimiento del 35% (Tabla 2).

#### **IV.1.4. PENTAFLUORANILINA**

La pentafluoranilina **7** con ferricianuro de potasio, sal de tetrabutilamonio en el medio de reacción etanol-agua se sometió a reflujo por 12 horas. Después de este tiempo se obtuvo solo la materia prima (Tabla 1).

En la oxidación de la pentafluoranilina **7** con ferricianuro de potasio en presencia de la sal de hidróxido de potasio, se obtuvieron 2 productos (Figura 10). Después de que se pasó la mezcla por una columna de cromatografía, se obtuvieron dos fracciones. En la primera de ellas, se obtuvo el producto **8** en forma de un sólido que fué recristalizado en etanol para obtener cristales amarillos en forma de agujas muy finas con un rendimiento de 6% (Tabla 2). En la segunda fracción se obtuvo el producto **9** en forma de sólido, que al ser recristalizado en etanol, se obtuvo en forma de cristales naranja con un rendimiento de 50% (Tabla 2).

#### IV. 1.5. OXIDACION EN PRESENCIA DE SAL DE TETRABUTILAMONIO

Cuando la reacción se llevó a cabo con ferricianuro de potasio en presencia de la sal de tetrabutilamonio (Tabla 1) se obtuvieron solo buenos rendimientos con la paratoluidina. En este caso se obtuvo la fenazina correspondiente con un rendimiento de 50%. Con la anilina se obtuvo la fenazina en un bajo rendimiento y una mezcla de compuestos de color café. Con la ortotoluidina se obtuvo un aceite rojo que era una mezcla de compuestos que no se separaron por cromatografía. Con la perfluoranilina no se llevó a cabo ninguna reacción durante un período de tiempo de 12 hrs. Estos resultados no eran los esperados ya que se esperaba un aumento en el rendimiento de la reacción al usar la sal de tetrabutilamonio. Se esperaba que esta sal ayudara a disolver mejor la amina aromática en el medio orgánico facilitando de esta manera la reacción de oxidación.

#### IV. 1.6. OXIDACION EN PRESENCIA DE KOH

Se puede observar en la Tabla 2 que cuando se lleva a cabo la oxidación de aminas aromáticas con ferricianuro de potasio en presencia de KOH se obtienen los azobencenos simétricos con rendimientos moderados (35-50%). Los mejores rendimientos se obtienen para la pentafluoranilina (50%) y la anilina (50%). Los azobencenos obtenidos por este procedimiento se pueden purificar por cromatografía de columna y recristalizar en etanol. Solamente en el caso de la perfluoranilina se observa la formación de la octafluorfenazina con un rendimiento del 6%.

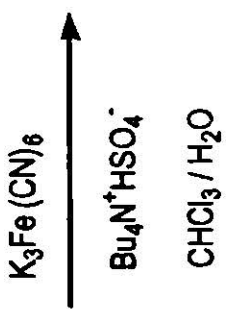
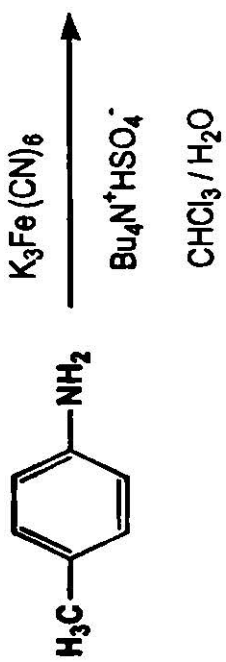
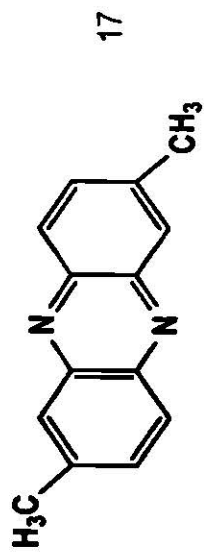
El mecanismo de esta oxidación debe ser muy similar al mecanismo propuesto anteriormente en la oxidación de aminas aromáticas con hipoclorito de sodio.<sup>9</sup> El oxidante en medio básico reacciona con la amina aromática para producir un nitreno que posteriormente reacciona con la amina aromática para producir azobenceno y fenazina (Figura 11). Si el nitreno reacciona en la posición orto de la amina se produce la fenazina. Si el nitreno reacciona con el enlace NH de la amina se produce el azobenceno correspondiente.

COMPUESTO	SAL	MEDIO DE REACCION	TIPO DE PRODUCTO	RENDIMIENTO	OXIDANTE	HORAS DE REFLUJO
ORTOTOLUIDINA	$Bu_4N^+HSO_4^-$	$CHCl_3/H_2O$	a) Aceite rojo b) Aceite rojo c) Aceite rojo	-----	$K_3Fe(CN)_6$	6-8 HRS.
PAPATOLUIDINA	$Bu_4N^+HSO_4^-$	$CHCl_3/H_2O$	d) Cristales naranja e) Cristales rojizos	0.5g(50%) 0.5g(50%)	$K_3Fe(CN)_6$	6-8 HRS.
PERFLUORANILINA	$Bu_4N^+HSO_4^-$	$CHCl_3/H_2O$	No Reacción	-----	$K_3Fe(CN)_6$	12 HRS.
ANILINA	$Bu_4N^+HSO_4^-$	$CHCl_3/H_2O$	f) Cristales rojizos g) Cristales café	-----	$K_3Fe(CN)_6$	6-8 HRS.

TABLA 1

COMPUESTO	SAL	MEDIO DE REACCION	TIPO DE PRODUCTOS	RENDIMIENTO	OXIDANTE	HORAS DE REFLUJO
ORTOTOLUIDINA	KOH	ETANOL-H <sub>2</sub> O	h) Cristales rojo-naranja	0.2492g (35%)	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	6-8 HRS
PARATOLUIDINA	KOH	ETANOL-H <sub>2</sub> O	i) Cristales naranja	0.39 (40%)	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	6-8 HRS.
PERFLUORANILINA	KOH	ETANOL-H <sub>2</sub> O	j) Cristales amarillos k) Cristales naranja	0.059 g (6%) 0.5 g (50%)	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	6-8 HRS.
ANILINA	KOH	ETANOL-H <sub>2</sub> O	l) Cristales naranja	0.52 g (50%)	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	6-8 HRS.

TABLA 2



16

Mezcla de compuestos no caracterizados  
(Cristales rojizos)

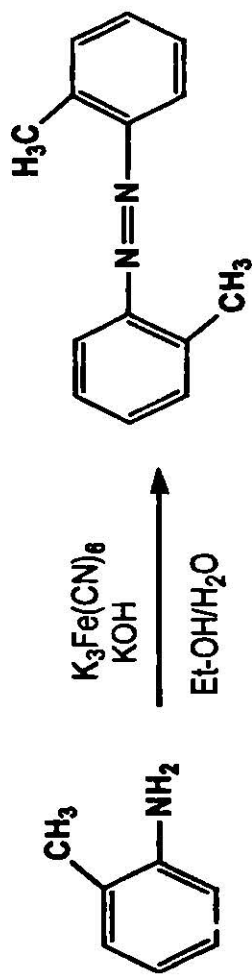
FIGURA 7





18

19



20

21

FIGURA 8

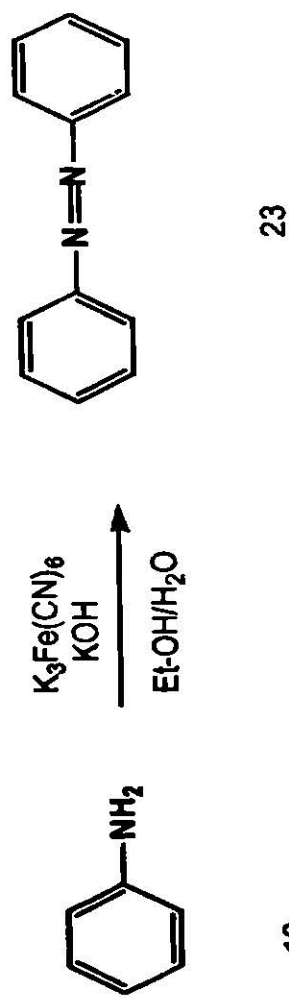
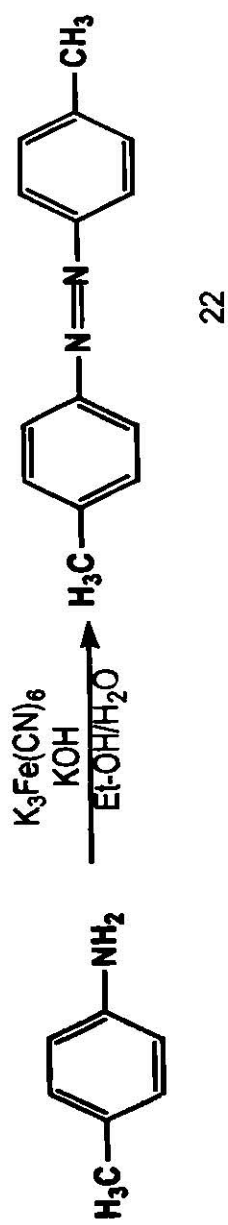


FIGURA 9

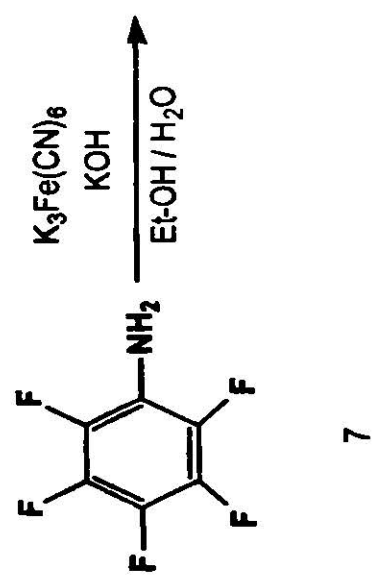
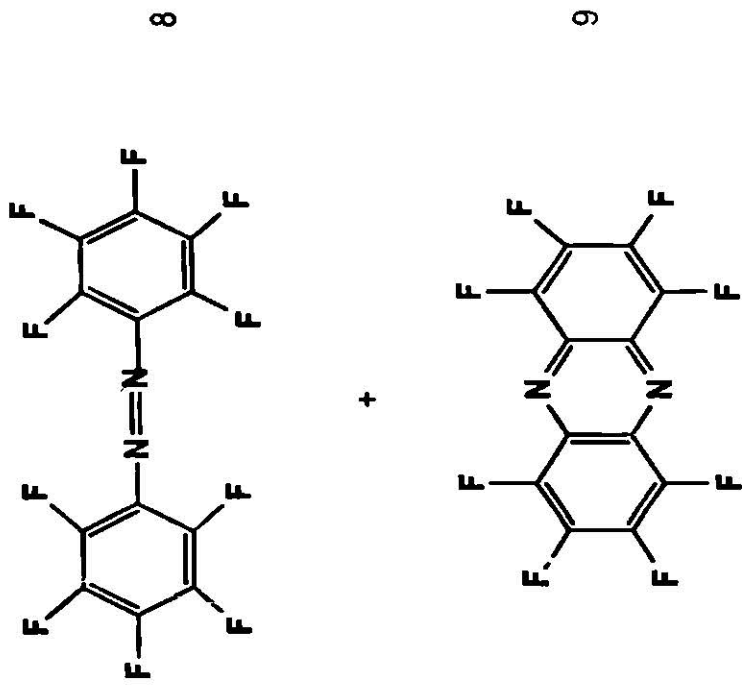


FIGURA 10

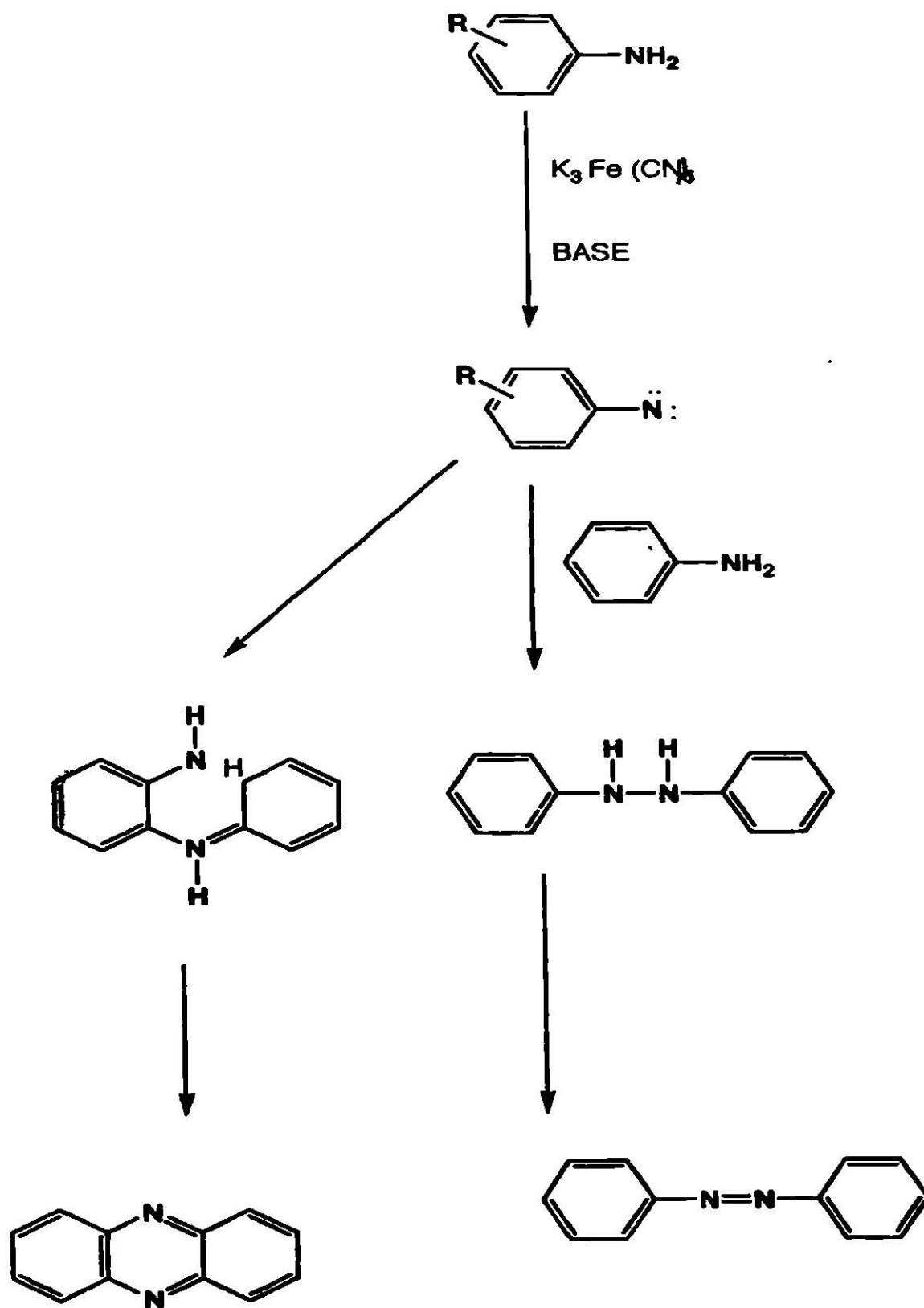
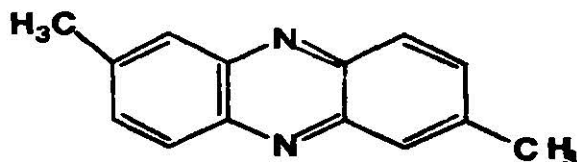


FIGURA 11

## **IV. 2 CARACTERIZACION DE COMPUESTOS**



### 2.7 - Dimetilfenazina 17

El compuesto 17 se obtuvo en forma de cristales color naranja con un rendimiento del 50%(Tabla 1) y un punto de fusión de 161-163°C (Tabla 3). De acuerdo con el reportado en la literatura (162-163°C).<sup>20</sup> Este punto de fusión es muy cercano al de la fenazina.

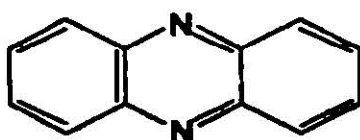
En el estudio del espectro de UV se observó la presencia de una banda de absorción a 255 nm (Tabla 3).

En el espectro de IR (Figura 12) se observó la presencia de bandas de benceno meta sustituido a 808.40 cm<sup>-1</sup> y de benceno parasustituido a 849.78 cm<sup>-1</sup> (Tabla 4).

El espectro de <sup>1</sup>H RMN (Figura 19) muestra una señal simple a 2.34 (s, 3 H, -CH<sub>3</sub>), otra señal simple a 2.36 (s, 3 H -CH<sub>3</sub>), una señal cuádruple (d,d, 4H, aromático) a 6.75 y una señal triple (t, 2 H, aromático) a 7.16 (Tabla 5).

En el espectro de masa se observaron los siguientes picos:

m/e 209 (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 208 (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 91 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 65 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).



### Fenazina 19

El compuesto **19** fué obtenido en forma de cristales rojizos (Tabla 1) con un punto de fusión de 176-178°C (Tabla 3). Este punto de fusión tiene un valor muy cercano al valor observado en la literatura (175-176°C)<sup>21</sup>.

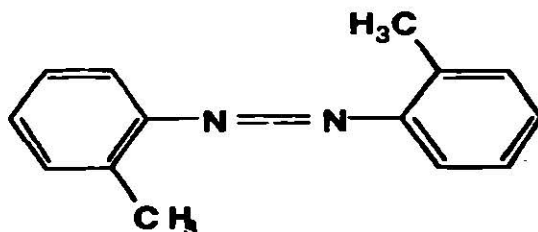
En el espectro de UV (Tabla 3) se observa una banda de absorción primaria a 255nm.

En el espectro de IR (Figura 13) se observa una absorción de 753 cm<sup>-1</sup> que es una banda característica de un benceno ortosustituido (Tabla 4).

En el espectro de <sup>1</sup>H RMN (Figura 20) se observa una señal múltiple a 7.04 (m, 4H, aromático) y otra múltiple a 7.39 (m, 4H, aromático) Tabla 5.

En el espectro de masas se observaron los siguientes picos:

181(C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 180 (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 92 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>), 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 65 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).



### 2,2'-Dimetilazobenceno 21

Se obtuvieron cristales del producto 21 de color rojo-naranja con un rendimiento del 35% (Tabla 2) y un punto de fusión de 48 a 50°C (Tabla 3). Este punto de fusión concuerda con el reportado en la literatura (52-54°C).<sup>2</sup> El punto de fusión del 2,2'-dimetilazobenceno (48-50°C) es menor que el punto de fusión del azobenceno (68-70°C). Esto se debe a que las moléculas de 2,2'-dimetilazobenceno no se pueden aproximar tan estrechamente como las moléculas del azobenceno y las fuerzas de Van der Waals son menores.

Se observa en el espectro de UV (Tabla 3) que el compuesto 21 presenta una banda de absorción a 255nm. Esta banda presenta un desplazamiento batocrómico con respecto al azobenceno que tiene la absorción principal a 318 nm.

El análisis del espectro de IR (Figura 14) muestra una absorción de 768  $\text{cm}^{-1}$  que es una banda característica del benceno orto sustituido (Tabla 4).

El estudio del espectro de  $^1\text{H}$  RMN (Figura 21) nos indica que se presenta una señal simple a (s, 6 H,  $-\text{CH}_3$ ) 2.74 , una señal múltiple (m, 6 H, aromático) a 7.2-7.4 y una señal doble (d, 2 H, aromático) a 7.62 (Tabla 5).

En el espectro de masas se observaron los siguientes picos:  
 $m/e$  210 ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2^+$ ), 119 ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2^+$ ) 91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ), 65 ( $\text{C}_5\text{H}_5^+$ ).





### 4,4'-Dimetilazobenceno 22

Este producto se obtuvo en forma de cristales naranja con un rendimiento del 40% (Tabla 2) y un punto de fusión de 142-145°C (Tabla 3). Este punto de fusión esta de acuerdo con el valor reportado en la literatura (138-140°C) <sup>2</sup>. El punto de fusión del 4,4'-dimetilazobenceno es mayor que el punto de fusión del azobenceno ya que el peso molecular y el tamaño de la cadena de carbonos son mayores para el 4,4'-dimetilazobenceno.

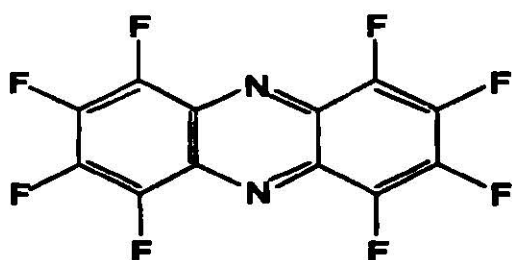
En el espectro de UV (Tabla 3) se observa una absorción a 333.6 nm. Esta banda presenta una absorción en una posición muy cercana a la posición de la banda de absorción primaria del azobenceno (318).

En este compuesto se observó que en el espectro de IR (Figura 15) hay absorción a 826 cm<sup>-1</sup> que es una banda característica de benceno para sustituido y otra banda a 3020 cm<sup>-1</sup> de enlace C-H aromático (Tabla 4 cont.).

El espectro de <sup>1</sup>H RMN (Figura 22) del compuesto 22 muestra una señal simple (s, 6H,-CH<sub>3</sub>) a 2.42, una señal doble (d, 4 H, aromático) a 7.28 y otra señal doble (d, 4 H, aromático) a 7.79 (Tabla 5 cont.).

En el espectro de masas se observaron los siguientes picos:

m/e 210 (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 119 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 91 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 65 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).



### Octafluorfenazina 9

Este compuesto se obtuvo en forma de agujas finas de color amarillo con un rendimiento del 6% (Tabla 2) y con un punto de fusión de 225-227°C (Tabla 3 cont.). Este punto de fusión está de acuerdo con el valor reportado en la literatura (230-232°C).<sup>7</sup> Este tipo de compuestos tricíclicos presentan un punto de fusión muy elevado.

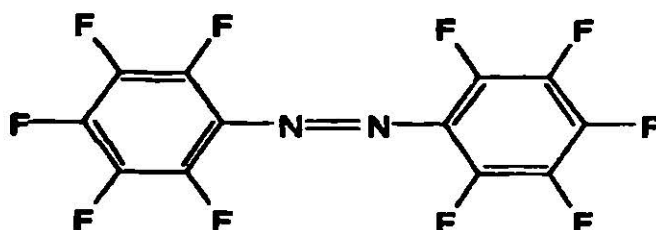
El estudio del espectro de UV indica la presencia de una absorción a 281 nm (Tabla 3 cont.).

En el análisis del espectro de IR (Figura 17) se observan absorciones principales del enlace C-F a 1012 y a 1152.6 cm<sup>-1</sup> (Tabla 4 cont.).

El espectro de <sup>19</sup>F RMN (Figura 24) muestra una señal característica de un sistema AA'XX' centrado a -149.152 ppm (Tabla 5 cont.).

En el espectro de masas se observaron los siguientes puntos:

324 (C<sub>12</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 262 (C<sub>10</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>).



### Decafluorazobenceno 8

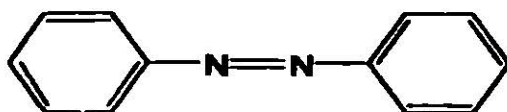
El decafluorazobenceno **8** se obtuvo en forma de cristales naranja con un rendimiento del 50% (Tabla 2) y un punto de fusión de 138-140°C (Tabla 3 cont.). En la literatura se reporta un punto de fusión de 142 -143°C para este compuesto.<sup>4</sup> El punto de fusión del decafluorazobenceno (138-140°C) es mayor que el punto de fusión del azobenceno (66-67°C). Esto se debe a que el peso molecular y la polaridad del decafluorazobenceno son mayores que los del azobenceno.

En el espectro de UV se observa la banda de absorción principal a 348nm (Tabla 3 cont.). Esta banda presenta un desplazamiento hipsocrómico con respecto al azobenceno que tiene la absorción a 318 nm.

El compuesto **8** en el espectro de IR (Figura 16) presenta varias bandas de absorción del enlace de C-F a ( 997  $\text{cm}^{-1}$  y 1169  $\text{cm}^{-1}$ ) Tabla 4 cont.

El espectro de  $^{19}\text{F}$  RMN (Figura 23) presenta una señal múltiple a -- -150.83 (6 F) y otra señal múltiple a -158.73 (4 F) Tabla 5 cont.

En el espectro de masa se observaron los siguientes picos:  
 $m/e$  362 ( $\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{N}_2^+$ ), 343 ( $\text{C}_{12}\text{F}_9\text{N}_2^+$ ), 195 ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}_2^+$ ), 167 ( $\text{C}_6\text{F}_5^+$ ).



### Azobenceno 23

Este compuesto se obtuvo en forma de cristales de color naranja con un rendimiento del 50%. El punto de fusión del compuesto fué de 66 a 67°C (Tabla 3 cont. ) que esta de acuerdo con el valor reportado en la literatura (66-68°C).<sup>2</sup>

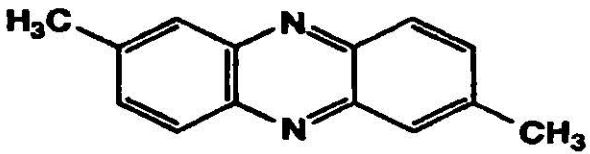
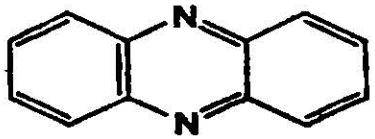
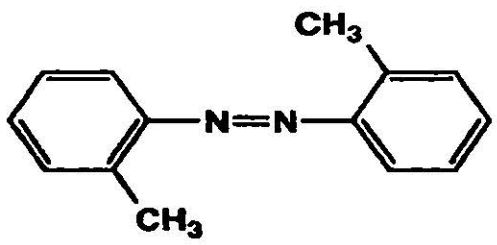
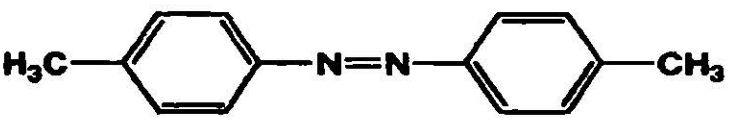
El espectro de UV (Tabla 3 cont.) presentó una banda de absorción principal a 318 nm que es característica de este tipo de compuestos.<sup>16</sup>

El espectro de IR (Figura 18) presenta una banda característica de un compuesto aromático monosustituido a 687  $\text{cm}^{-1}$ . También presenta una banda de absorción a 3040 de un enlace C-H aromático (Tabla 4 cont.).

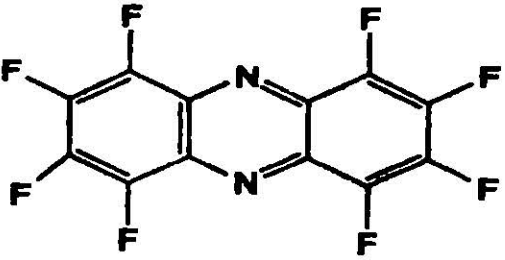
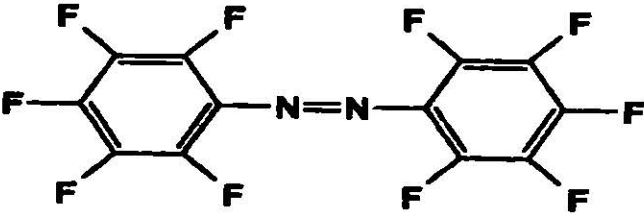

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN (Figura 25) se observa una señal múltiple (m, 6 H, aromáticos) a un desplazamiento de 7.49. También se observa una señal múltiple (m, 4 H, aromáticos) a 7.9 (Tabla 5 cont.).

En el espectro de masas se obtuvieron los siguientes picos:

$m/e$  182 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2^+$ ), 105 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$ ), 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ), 51 ( $\text{C}_4\text{H}_3^+$ ).

FORMULA	PUNTO DE FUSION ( °c)	UV (CHCl <sub>3</sub> ) ( λ, MAX,nm)
 <chem>Cc1ccc2nc3ccc(C)cc3nc2c1</chem>	161-163	255
 <chem>C1=CC=C2N=CN=C2C=C1</chem>	176-178	255
 <chem>Cc1ccc(cc1)/N=N/c2cc(C)ccc2</chem>	48- 50	255
 <chem>Cc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(C)cc2</chem>	142-145	333.6

. TABLA 3

FORMULA	PTO. DE FUSION (°C)	UV (CHCl <sub>3</sub> ) (λ, MAX,nm)
	225-227	281
	138-140	348
	66-67	318

CONTINUACION DE TABLA 3

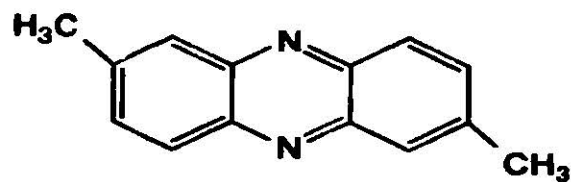
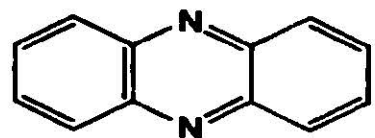
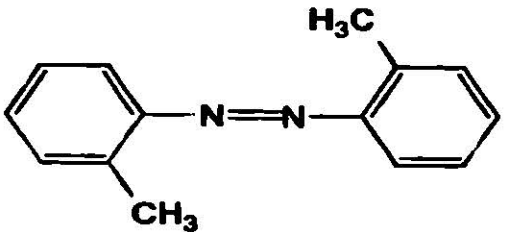
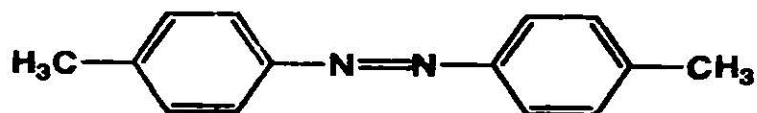
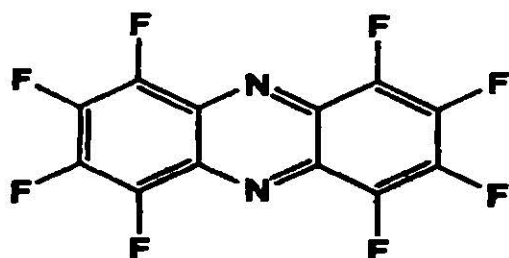
COMPUESTO	IR (CHCl <sub>3</sub> , cm <sup>-1</sup> )
 <chem>Cc1ccc2nc3cc(C)ccc3nc2c1</chem>	808.40 (benceno m-sust.) 849.78 (benceno p-sust.)
 <chem>c1ccc2nc3ccccc3nc2c1</chem>	753 (benceno o-sust.)
 <chem>Cc1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2C</chem>	768 (benceno o-sust.)

TABLA 4

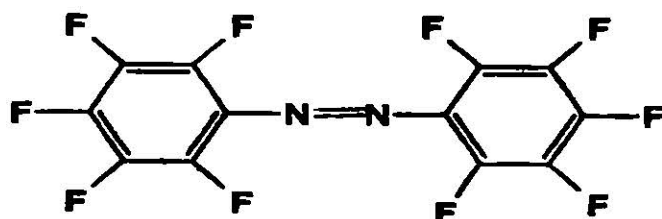
COMPUESTO

IR ( $\text{CHCl}_3, \text{cm}^{-1}$ )

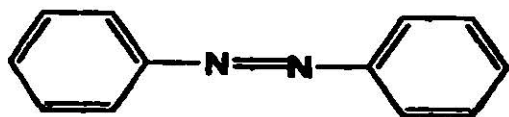
826 (benceno p-sust.)  
3020 (C-H) aromatico



1012 (C-F)  
1152.6(C-F)



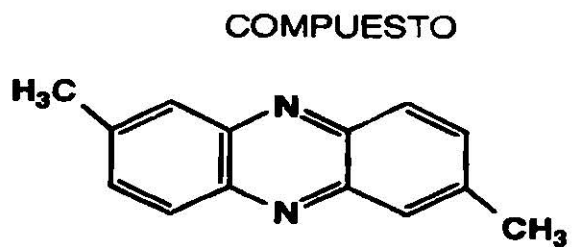
997 (C-F)  
1169 (C-F)



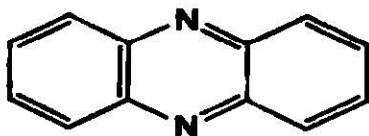
687 (mono sust.)  
3040 (CH,aromat.)

CONTINUACION DE TABLA 4

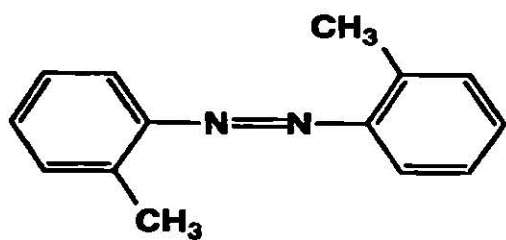


RMN (CDCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ):  
2.34 (s, 3H), 2.36 (s, 3H)  
6.75 (d,d, 4H), 7.16(t, 2H)



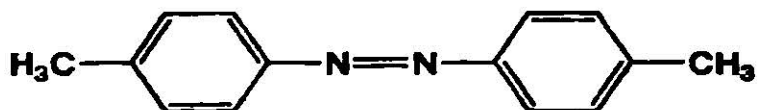
<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ):  
7.04 (m, 4H, )  
7.39 ( m, 4H, )



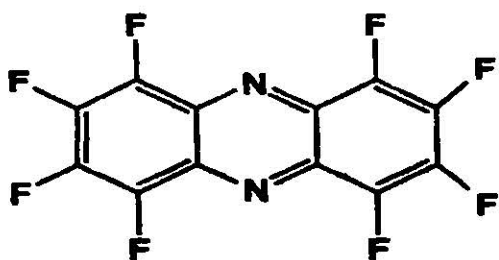
<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ):  
2.74(s, 6H), 7.2- 7.4(m, 6H)  
7.62(d, 2H).

TABLA 5

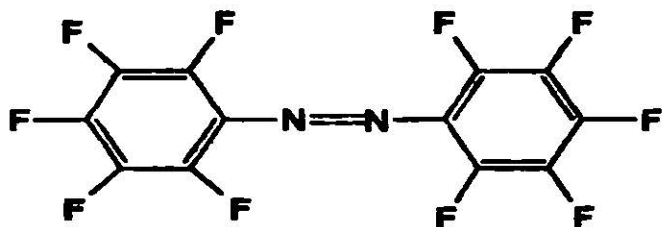
COMPUESTO.

RMN (CDCl<sub>3</sub>)

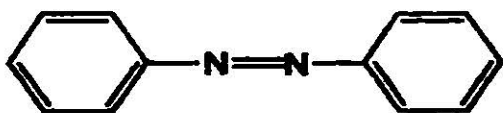
<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ):  
2.42(s, 6H), 7.28(d, 4H),  
7.79(d, 4H).



<sup>19</sup>F RMN(CDCl<sub>3</sub>, δ ):  
-149.152 (d, 8 F)



<sup>19</sup>F RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ):  
-150.83(m, 6 F), -158.73 (m, 4 F).



<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ):  
7.49(m, 6H), 7.9(m, 4H)

CONTINUACION DE TABLA 5

## CONCLUSIONES

1.- Se observó que la oxidación de las aminas aromáticas primarias con ferricianuro de potasio y KOH produce azobencenos aromáticos con un rendimiento moderado.

2.- Se observó que cuando la oxidación se llevó a cabo en presencia de la sal de tetrabutilamonio no se producen los azobencenos esperados. En este caso se obtiene una fenazina como producto o no reacciona. En el caso de la anilina y la paratoluidina se obtuvo una fenazina como producto.

3.- Se separaron y purificaron los productos de reacción por medio de cromatografía de columna y recristalización.

4.- Se caracterizaron los productos obtenidos en las reacciones de oxidación por medio de espectroscopia de UV, IR,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{19}\text{F}$  RMN y Masas.

5.- Se determinaron las condiciones para llevar a cabo la oxidación de aminas aromáticas primarias a azobencenos simétricos o fenazinas.

Como una extensión de este trabajo, se pueden considerar los siguientes puntos:

1.- Realizar oxidaciones con aminas aromáticas primarias con diferentes sustituyentes para determinar el efecto del oxidante sobre ellas.

2.- Usar diferentes solventes, tanto en el medio de reacción como para realizar las extracciones, con el fin de mejorar rendimientos después de la recristalización.

**BIBLIOGRAFIA**

1. O. H. Wheeler y D. Gonzalez, Tetrahedron, 20, 189 (1964).
2. H. Firouzabadi y Z. Mostafavipoor, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 914 (1983).
3. K. H. Pausacher y J. G. Scroggie, J. Chem. Soc., 4003 (1954).
4. J. Burdon, C. J. Morton y D. F. Thomas, J. Chem. Soc., 2621 (1965).
5. S. L. Goldstein y E. McNelis, J. Org. Chem., 38, 183 (1973).
6. M. Wilkinson, Ph.D. Tesis, Manchester (1966).
7. J. M. Birchall, R.N. Haszeldine y J. E. G. Kemp, J. Chem. Soc. C, 449 (1970).
8. A. G. Hudson, A. E. Pedler y J. C. Tatlow, Tetrahedron Letters, 17, 2143 (1968).
9. J. J. Deadman, M. Jarman, R. McCague, R. McKenna y S. Neidle, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 971 (1989).
10. R. E. Banks y A. Prakash, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1365 (1974).
11. R. E. Banks, M. G. Barlow, J. C. Hornby y T. J. Noakes, J. Fluorine Chem., 13, 179 (1978).
12. J. Raifer, S.C. Sikka, F. Rivera, D.j. Handelsman, J. Clin. Endocrinol. Metab. 63, 1193 (1986).
13. M. Ayub, M.J. Levell, J. Steroid Biochem. 28, 521 (1987).

14. M. Jarman, S. E. Barrie, J.J. Deadman, J. Houghton, R. McCague y M.G Rowlands, J. Med.Chem. 33, 2452 (1990).
15. D. J. Pope, A.P. Gilbert, D.J. Easter, R.P. Chan, J.C. Turner, S. Gottfried, D.V. Parke, J. Pharm. Pharmacol. 33, 297 (1981).
16. B. Trahanovsk, Oxidations in Organic Chemistry, Academia Press, New York, ed. (1973).
17. Leu, Spitzer, J. Org. Chem. 35, 3589 (1970).
18. Heywood, Phillyn. J. Org. Chem. 25, 1699 (1960).
19. S. M. Mehta, M.V.Vakilwala, J. Amer. Chem. Soc. 74,563 (1952).
20. E.Bamberger, W. Ham , Ann. 382,82 (1911).
21. A. Claun, Ann. 168, 1 (1873).

**APENDICE A. ESPECTROS DE IR.**

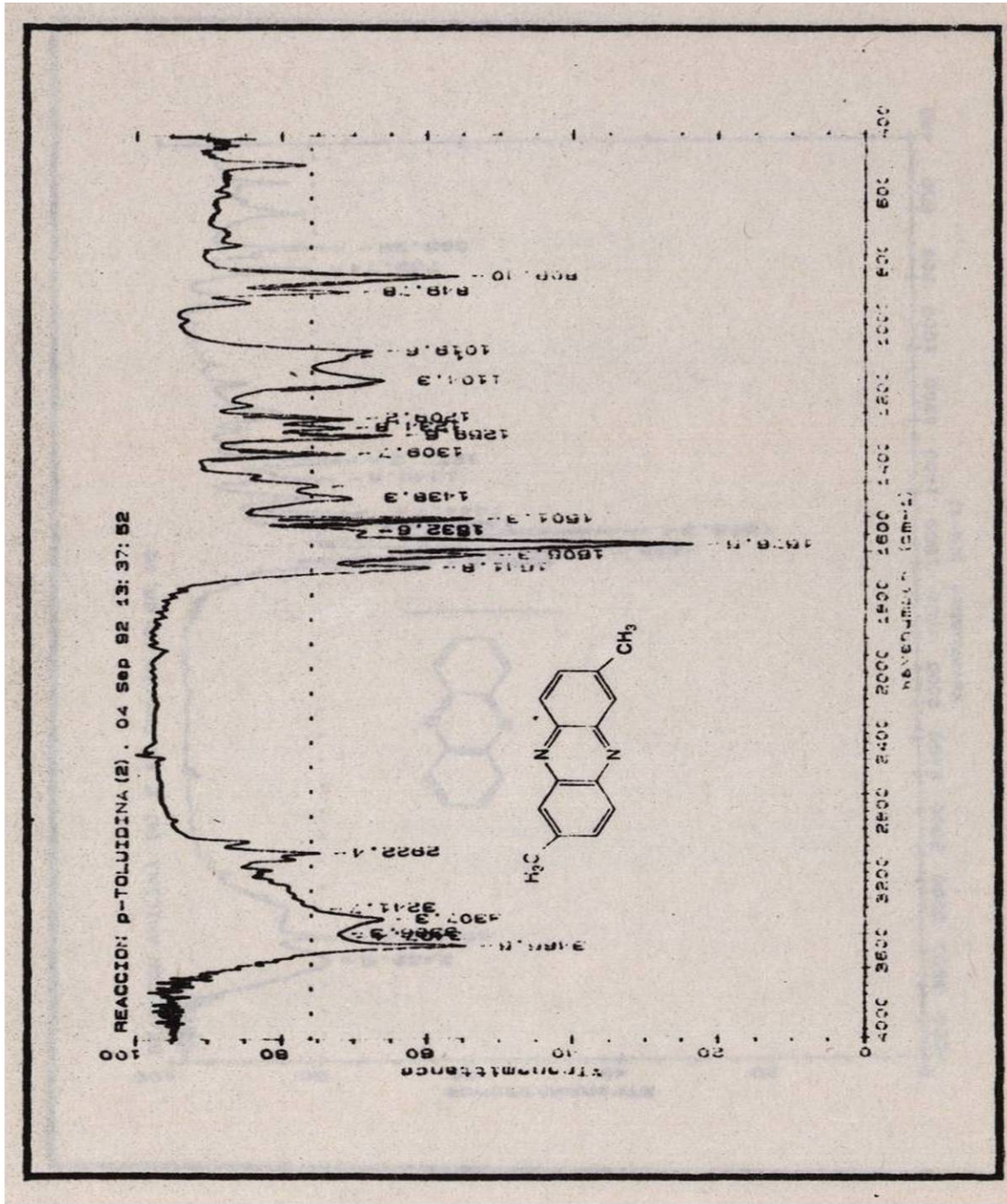


FIGURA 12. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO 17

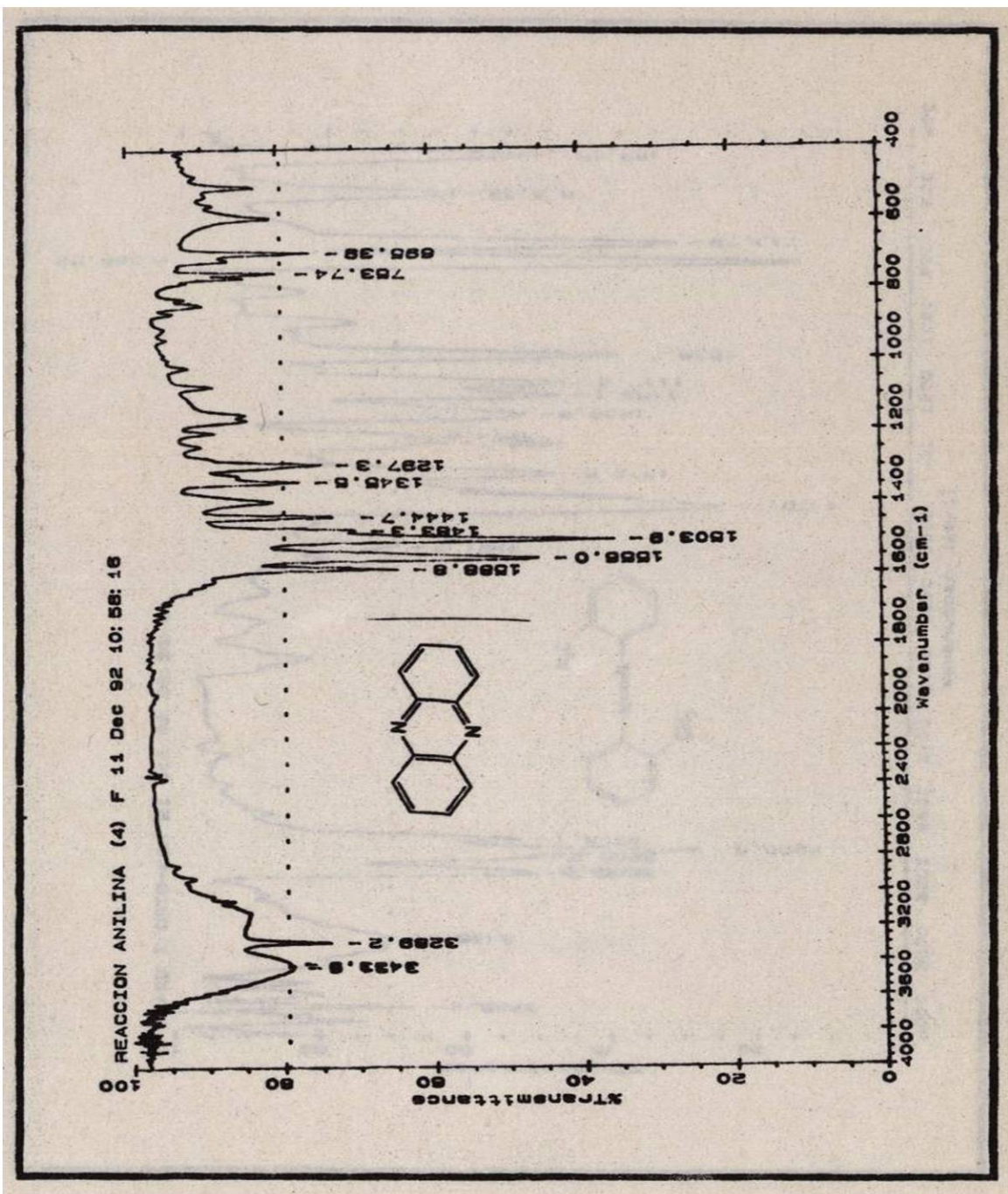


FIGURA 13. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO 19



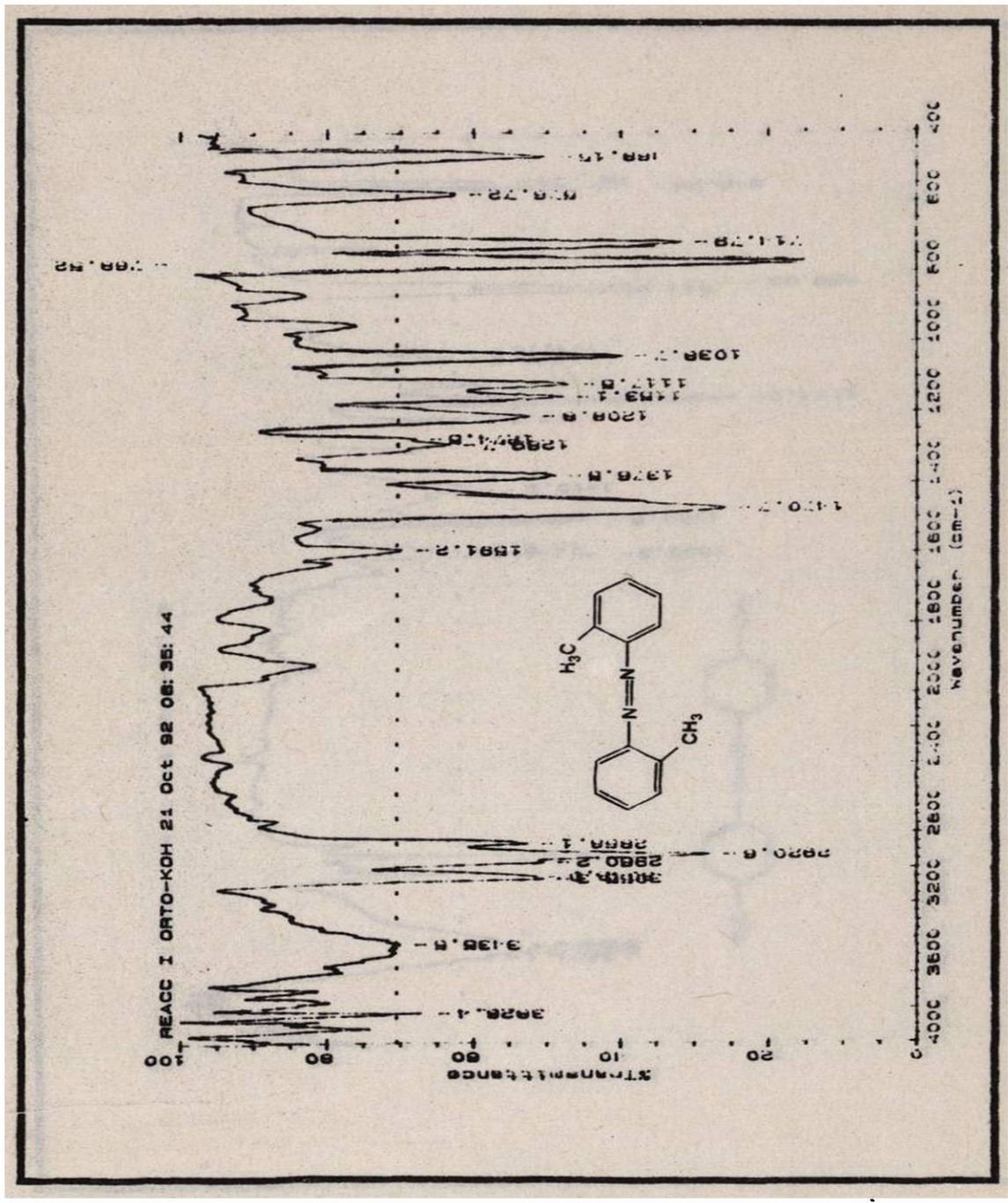


FIGURA 14. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO 21

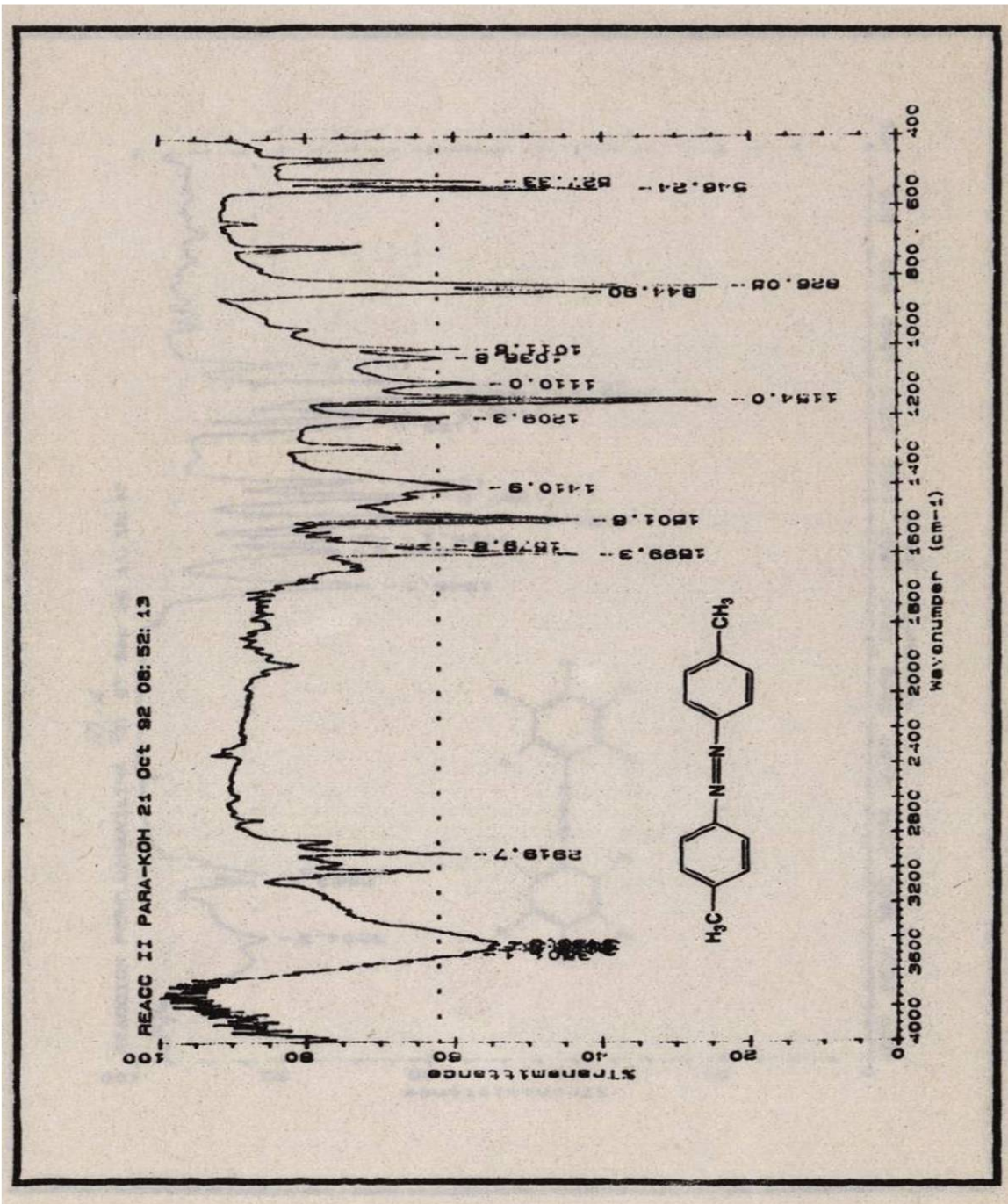


FIGURA 15. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO 22

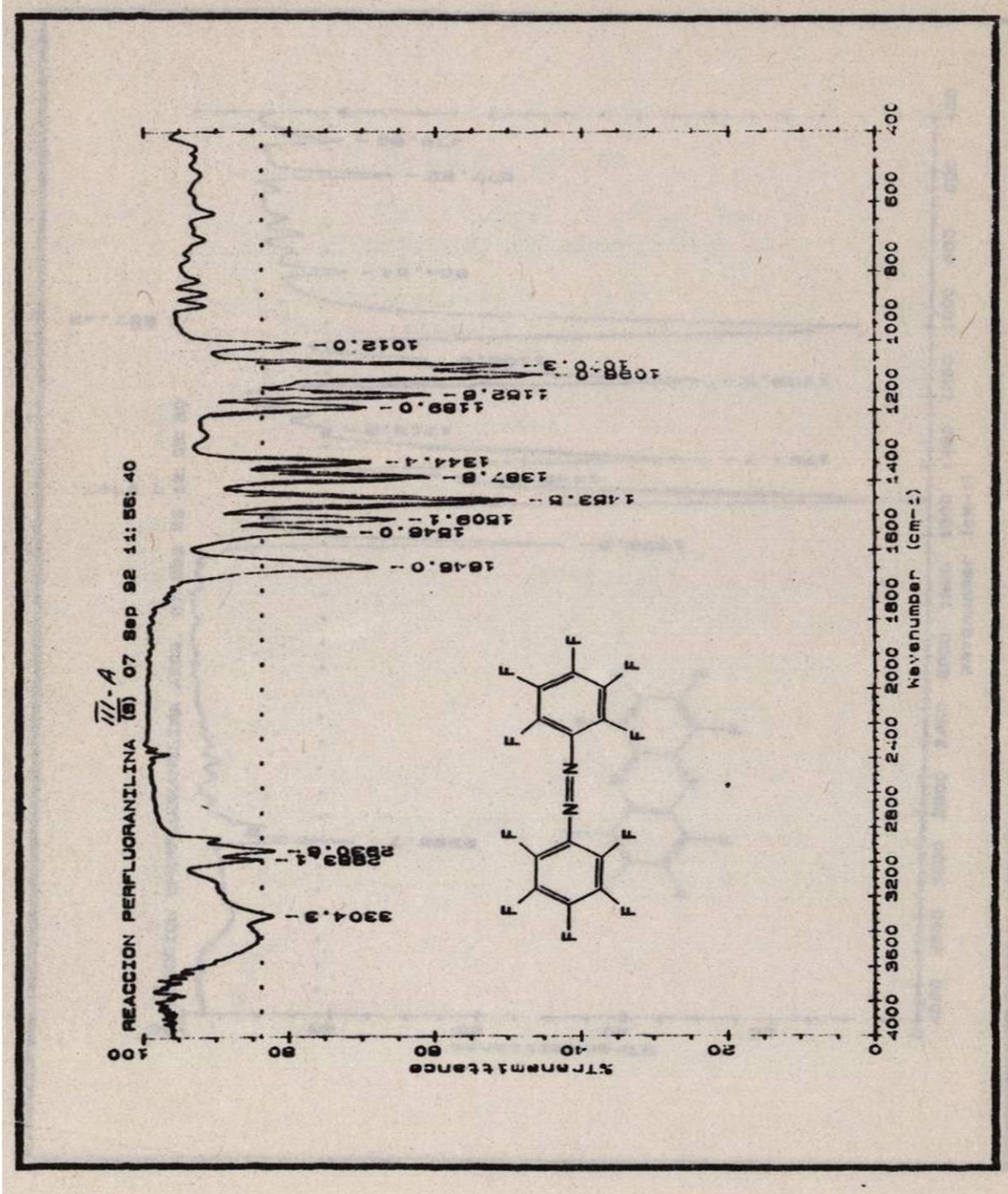


FIGURA 16. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO 8

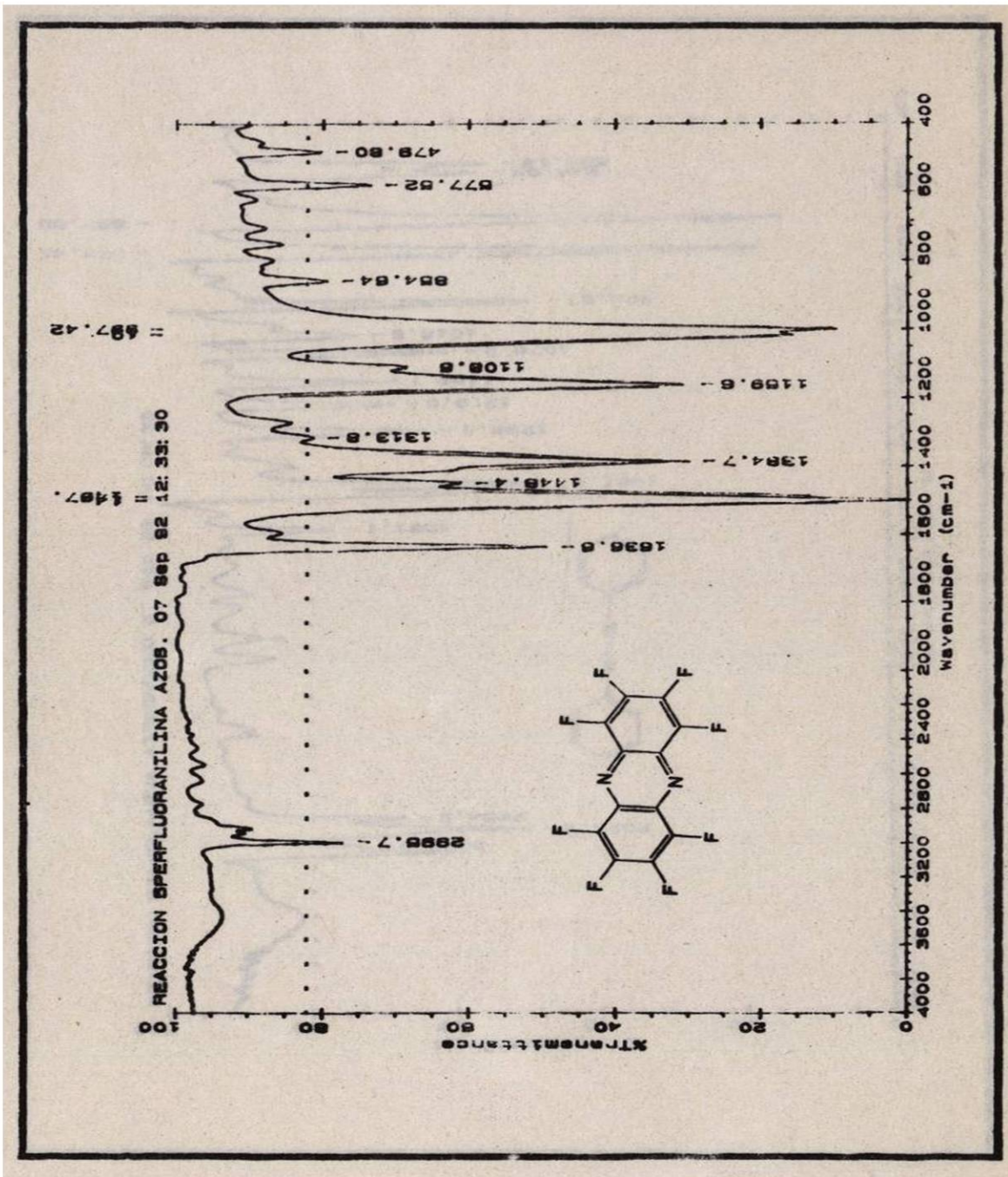


FIGURA 17. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO 9

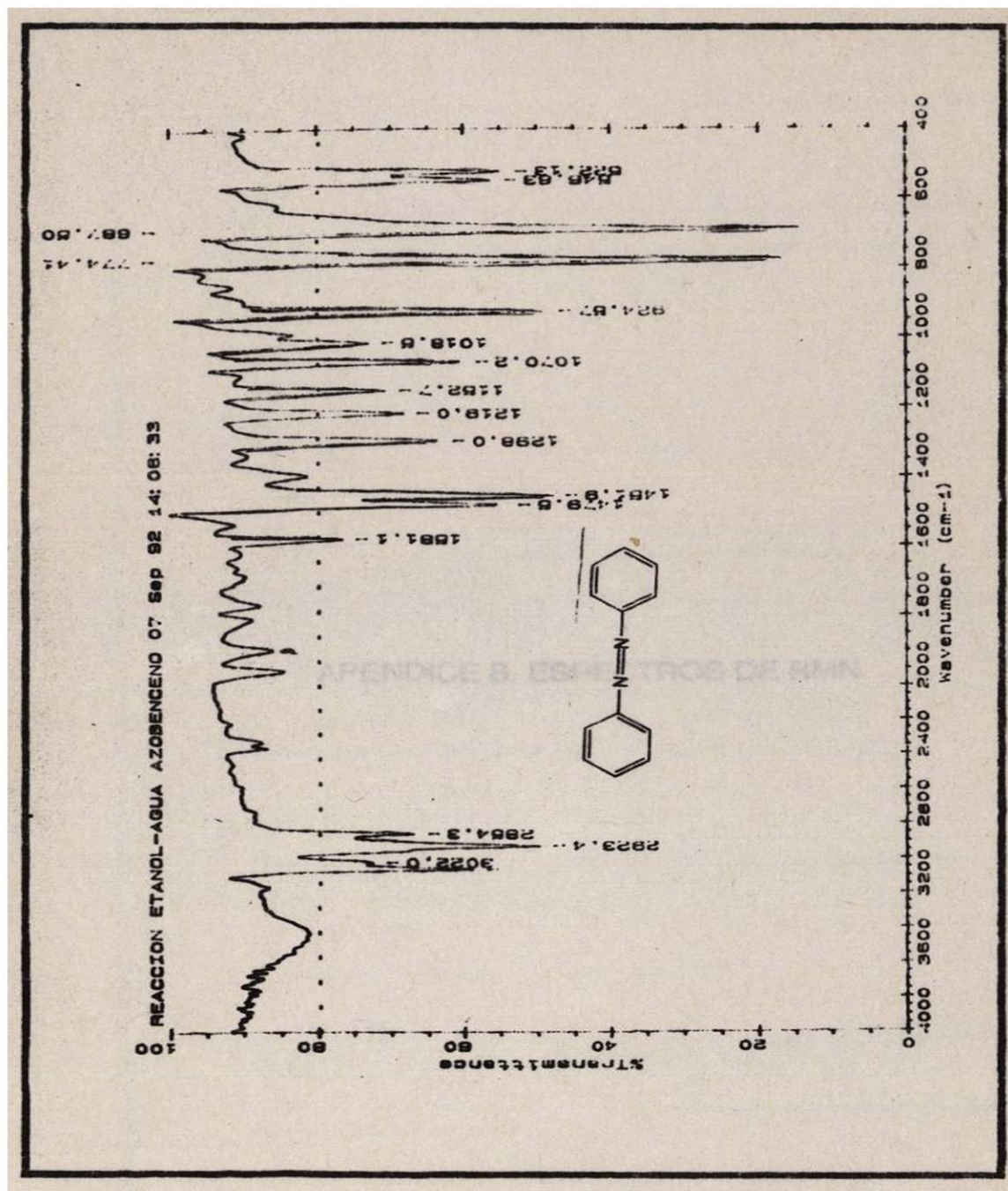
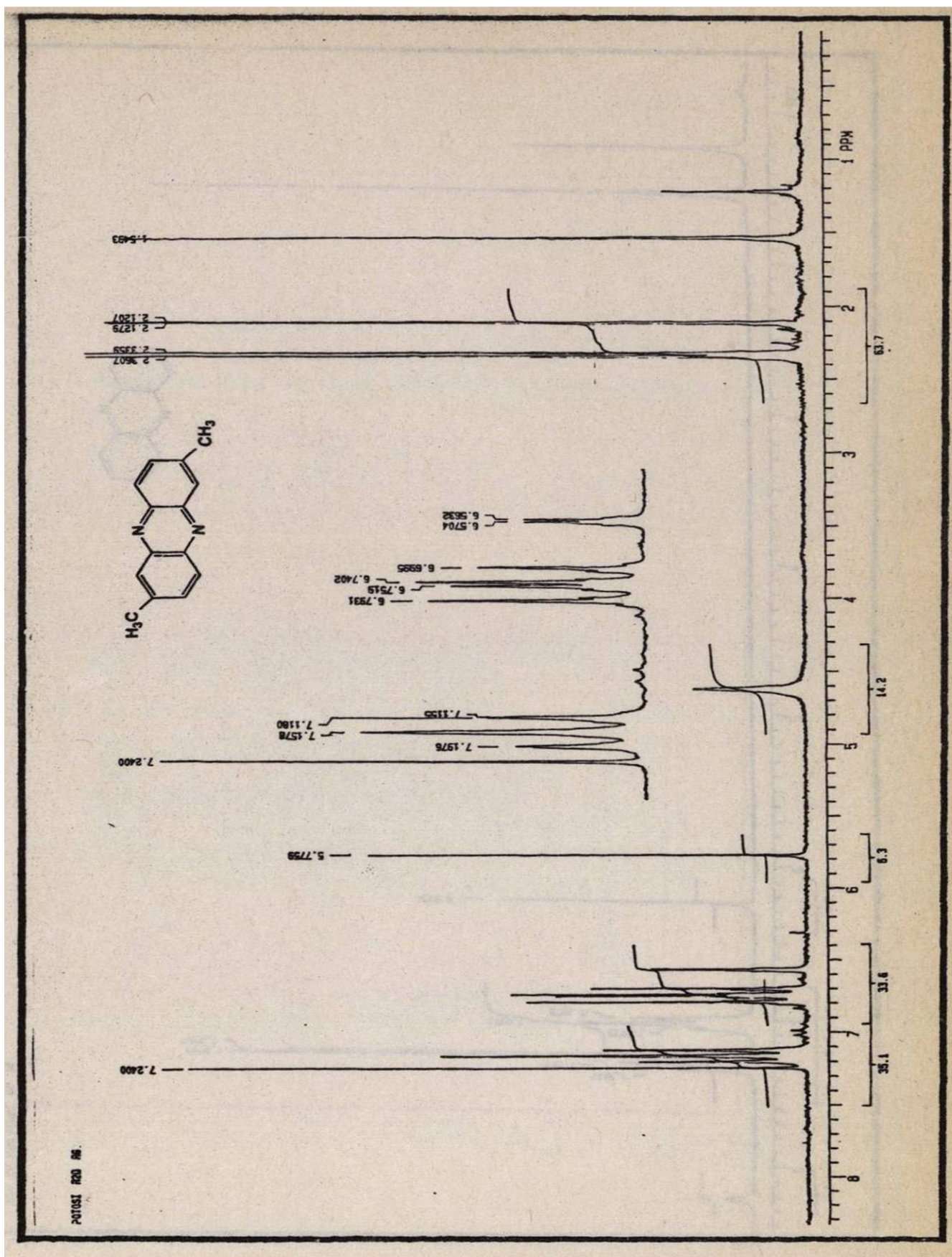


FIGURA 18. ESPECTRO DE IR DEL COMPUESTO 23

**APENDICE B. ESPECTROS DE RMN.**

FIGURA 19. ESPECTRO DE RMN DEL COMPUESTO 17



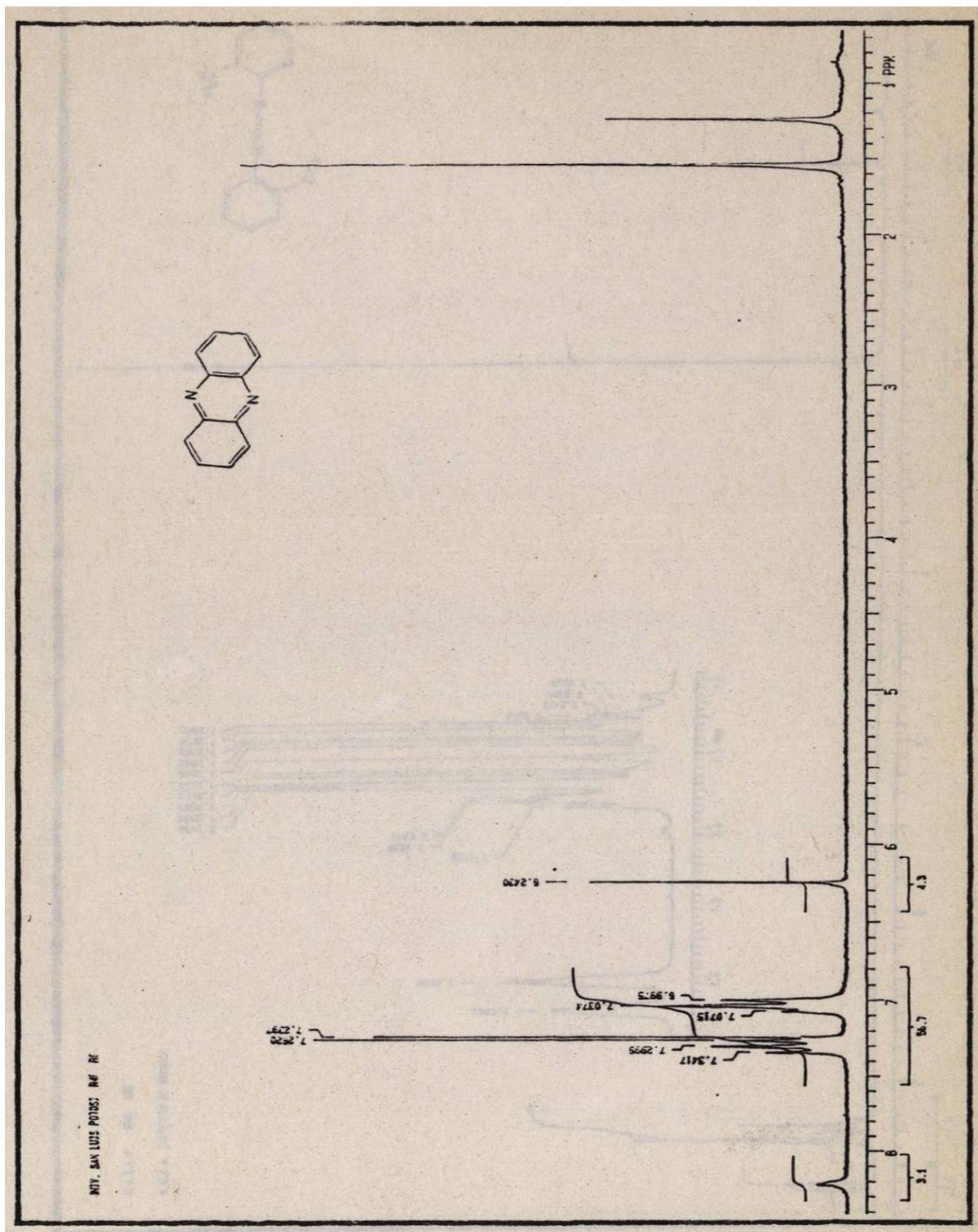


FIGURA 20. ESPECTRO DE RMN DEL COMPUESTO 10



FIGURA 21. ESPECTRO DE RMN DEL COMPUESTO 21

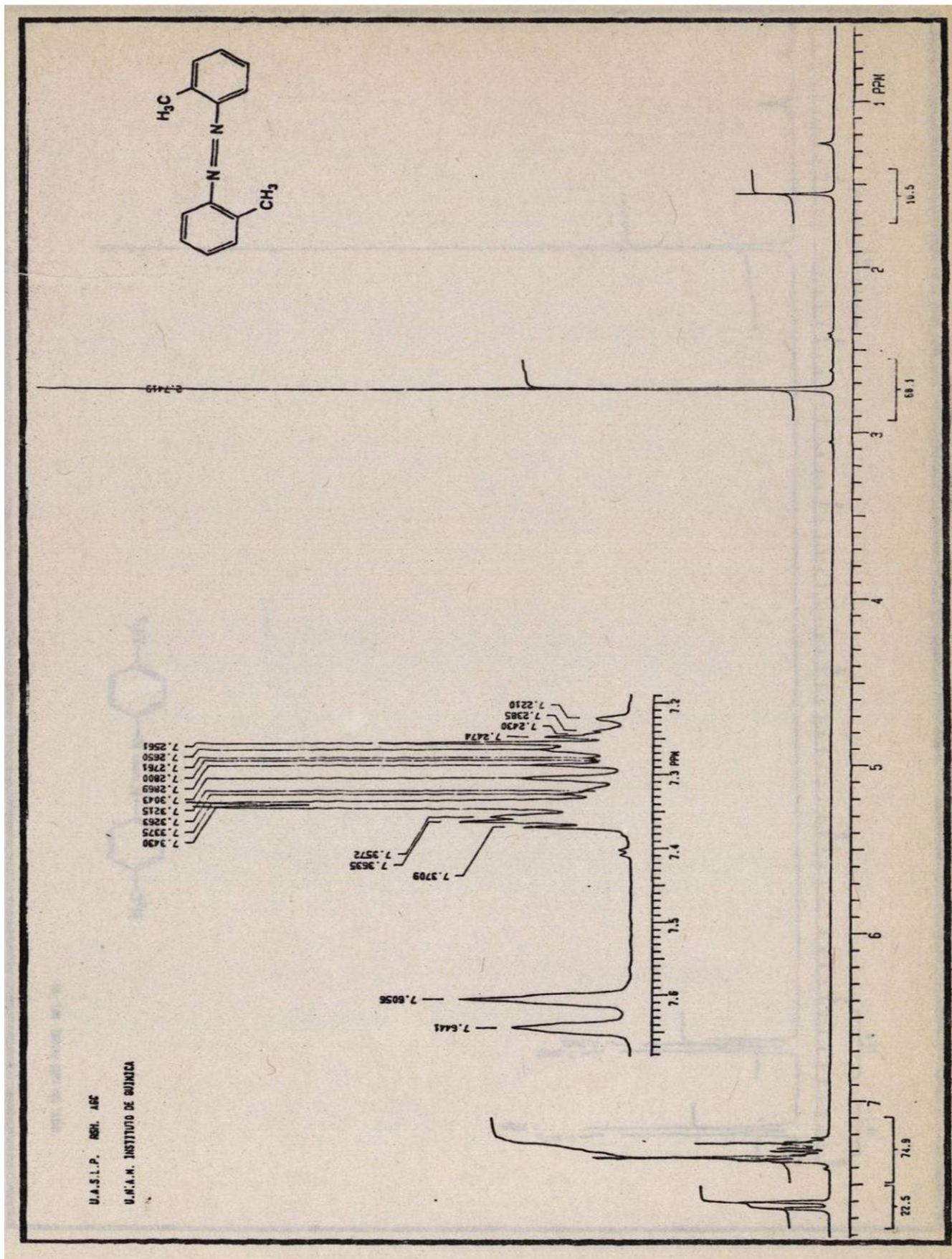


FIGURA 22. ESPECTRO DE RMN DEL COMPUESTO 22

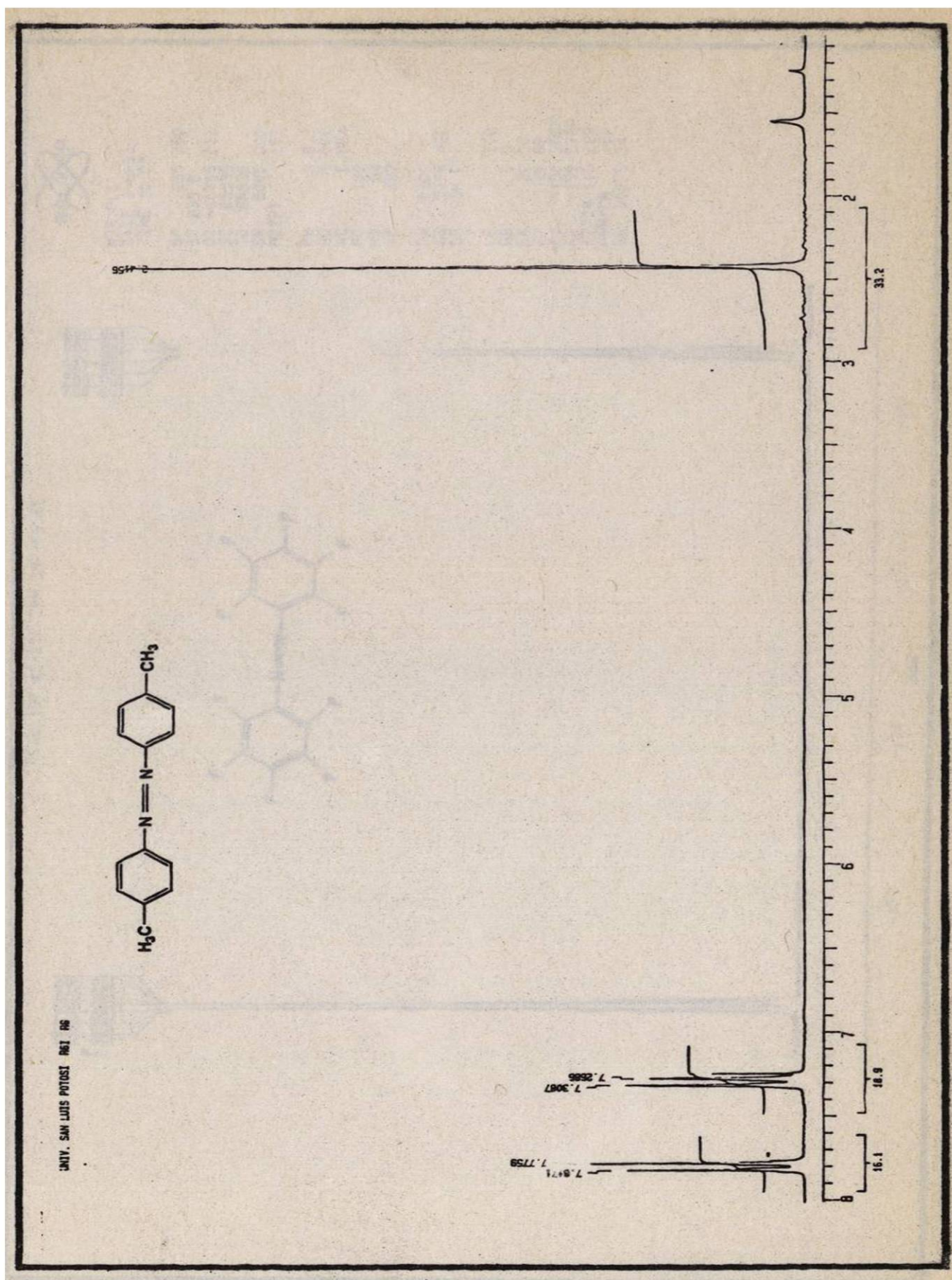


FIGURA 23. ESPECTRO DE RMN DEL COMPUESTO 8

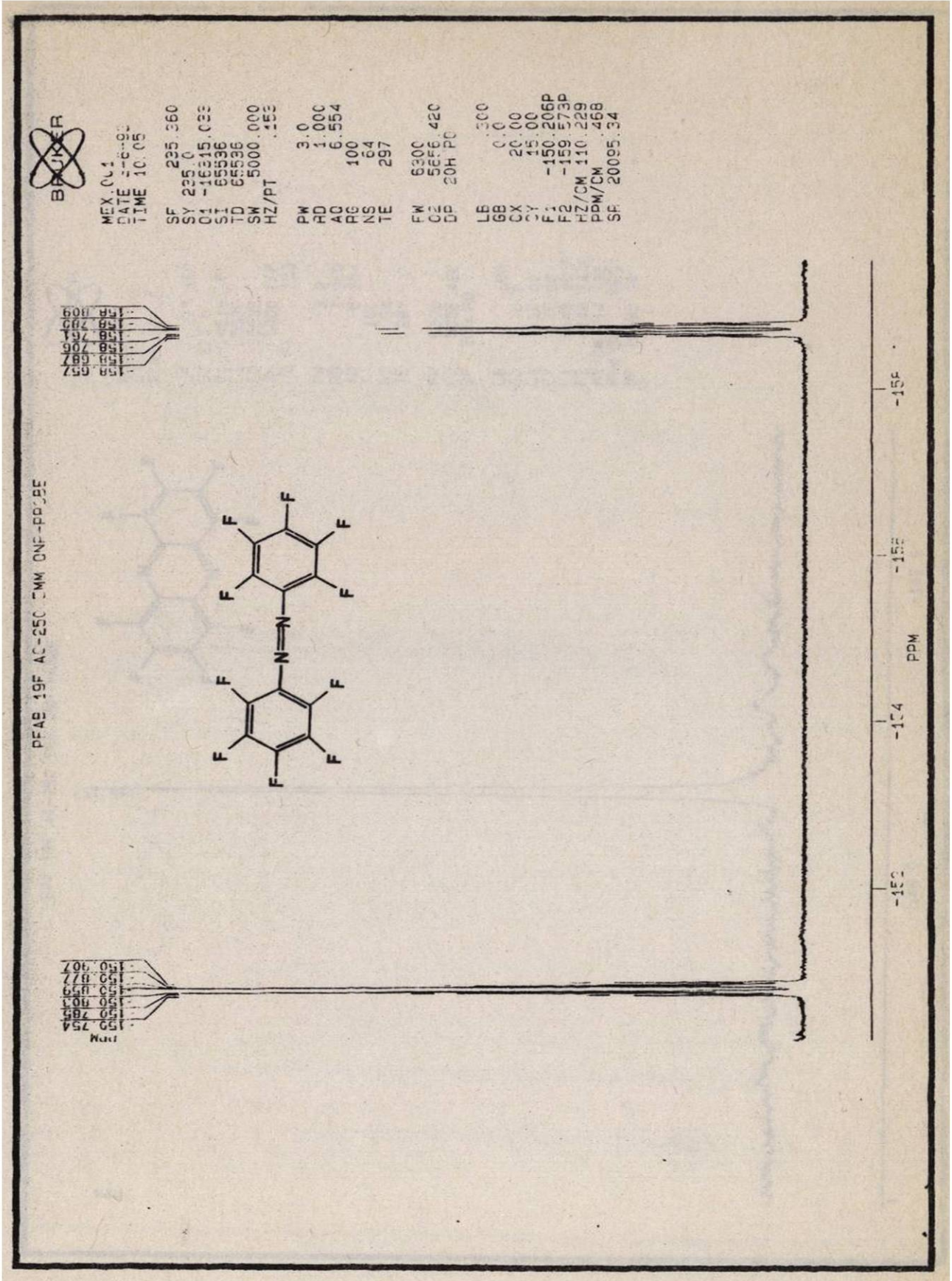


FIGURA 24. ESPECTRO DE RMN DEL COMPUESTO 9

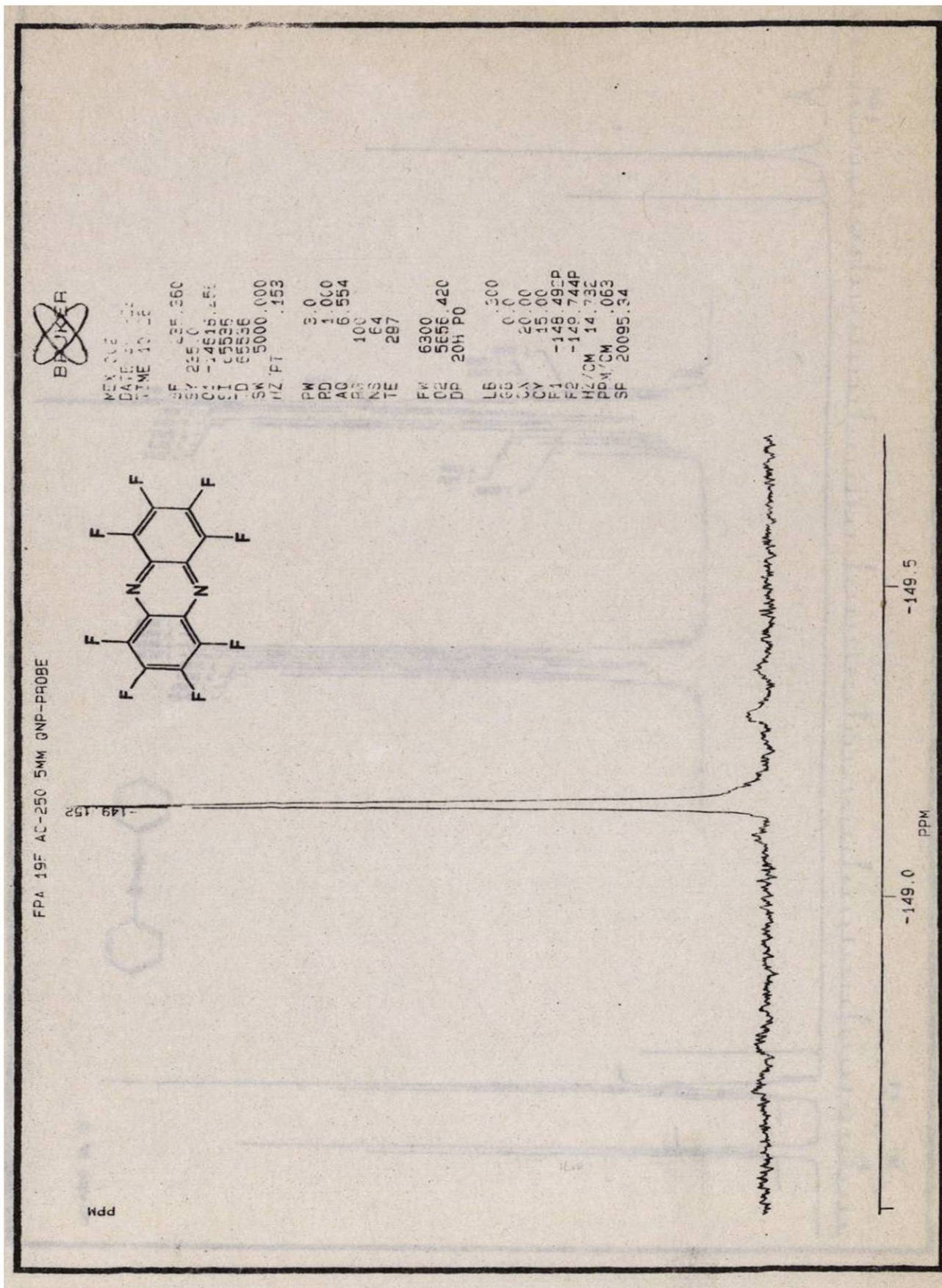
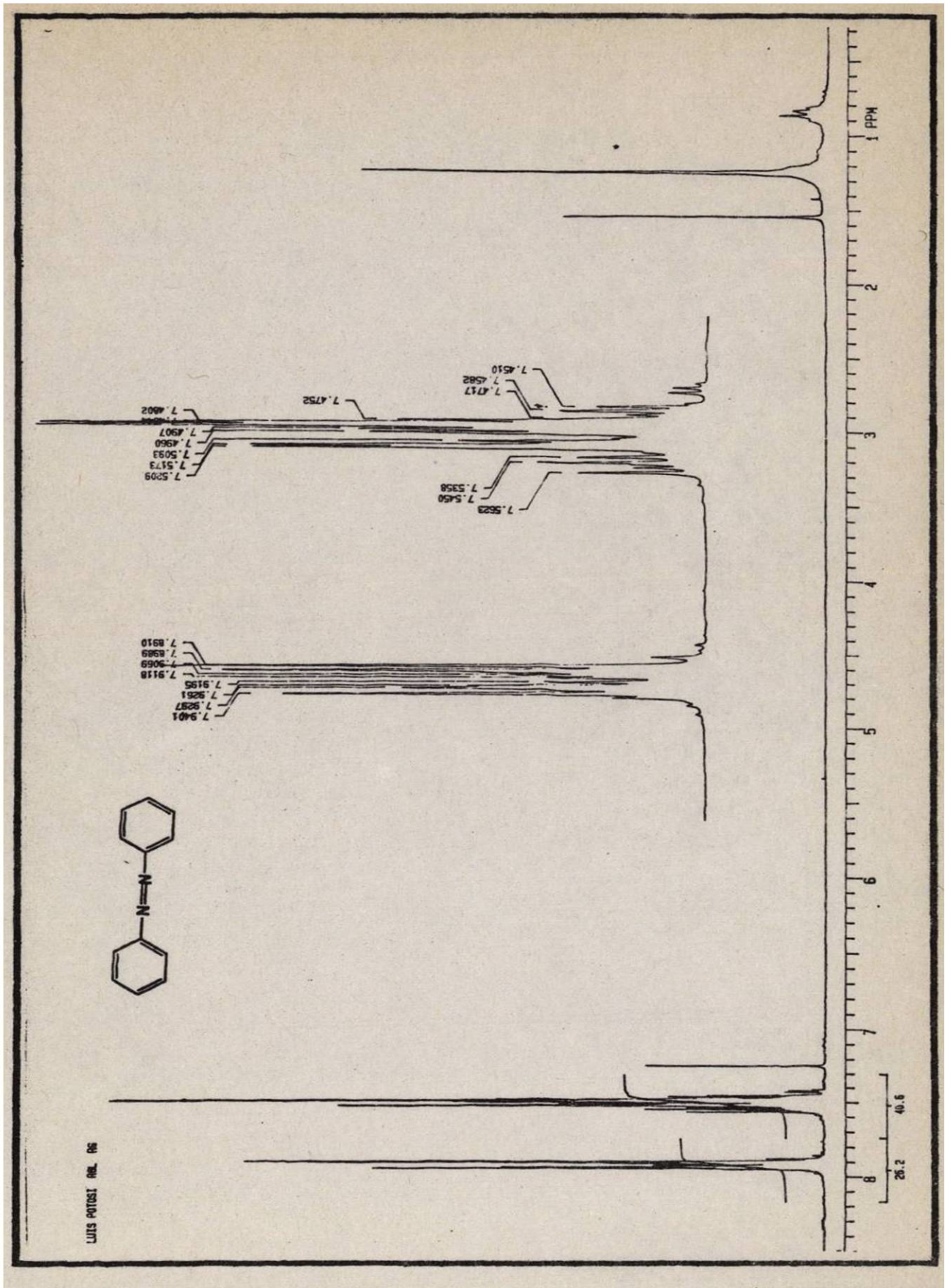


FIGURA 25. ESPECTRO DE RMN DEL COMPUESTO 23



*Arista 370, C.P.78000  
San Luis Potosi, SLP.*