

1
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLÁN"**

**ANÁLISIS CUANTITATIVO DE
REACTIVOS ORGANOLITADOS**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

ABRAHAN HERNANDEZ PEREZ

DIRECTOR DE TESIS

M. EN C. RENE MIRANDA RUALCABA



CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

1988

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está 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. INTRODUCCION.....	1
II. GENERALIDADES.....	3
1. Aplicación de alquil litios.....	
2. Métodos de valoración de alquil litios.....	6
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	15
1. Síntesis de arensulfonilhidracinas....	17
2. Esquema de síntesis.....	18
3. Síntesis de sustratos.....	19
4. Tabla experimental No. 1.....	20
5. Método de valoración.....	23
IV. RESULTADOS.....	24
V. DISCUSION.....	26
VI. CONCLUSIONES.....	31
VII. APENDICE.....	32
VIII. BIBLIOGRAFIA.....	46

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

La determinación exacta de la concentración de reactivos organolitados y organomagnésicos puede llevarse a cabo por diferentes procedimientos, los cuales varían en el grado de exactitud, generalidad y en la accesibilidad del reactivo valorante. El más útil de estos procedimientos permite el análisis del reactivo organometálico sin la interferencia de alguna de las bases (alcóxido o hidróxido), las cuales, pueden estar presentes como un resultado de oxidación o de hidrólisis, por lo que los procedimientos analíticos que miden directamente la concentración de un reactivo organometálico son significativamente más útiles que una simple valoración de base total con solución patrón de ácido, el cuál, no distingue entre las diferentes bases que pueden estar presentes.

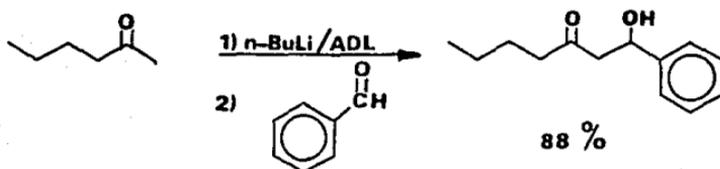
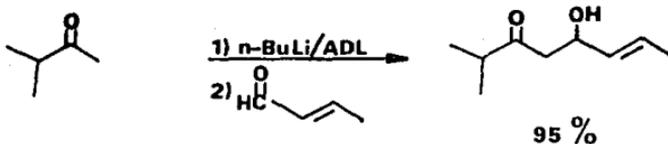
En éste trabajo se presenta un método directo para la valoración de alquil litios en solución, éste depende de la conversión de una arensulfonilhidrazona o una arensulfonamida a un dianión intensamente colorido. La formación del dianión en solución de tetrahidrofurano (THF) anhidro es cuantitativa y el vire al punto de equivalencia está bien definido.

En cuanto a los reactivos valorantes usados en el método que aquí se presenta, cabe resaltar su facilidad de preparación a partir de materia prima muy accesible, así como, la facilidad de manipulación y almacenamiento de los mismos.

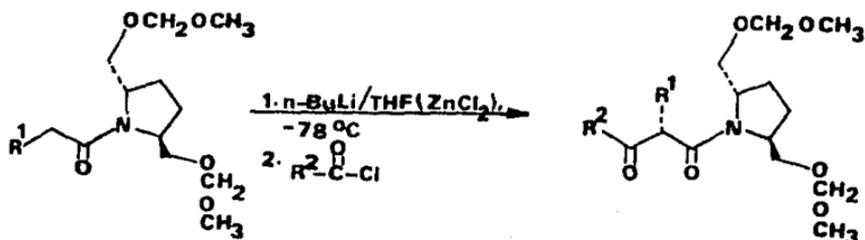
GENERALIDADES

El rápido desarrollo de la química de carbaniones (1,2) en los últimos años, se debe en gran medida a la disponibilidad comercial de reactivos organolitados tales como el n-butil litio, metil litio, fenil litio, tert-butil litio, sec-butil litio, etc. Estos reactivos se deterioran con el tiempo por la acción del oxígeno y la humedad con que pudieran entrar en contacto. Por lo tanto es muy importante conocer la concentración real del organolitio (3) antes de ser usado en Síntesis Orgánica o al realizar alguna reacción clásica como por ejemplo:

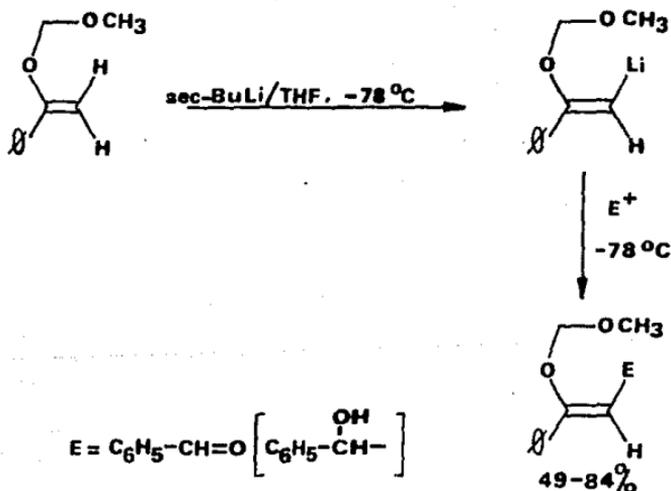
a) Reacciones de aldolización regioespecifica (4).



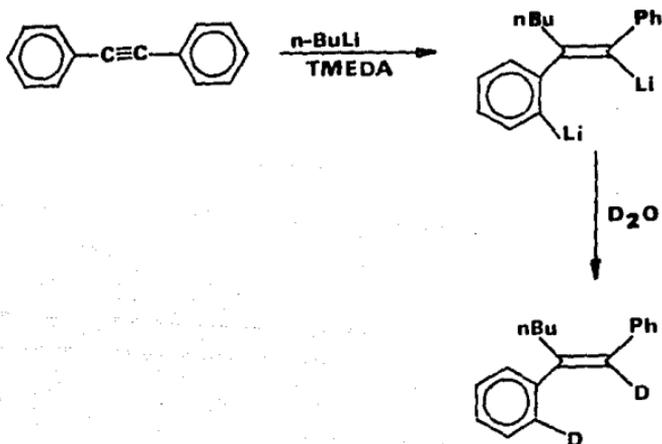
- b) Síntesis con alto grado de enantioselectividad de 3-oxoalcanamidas (5).



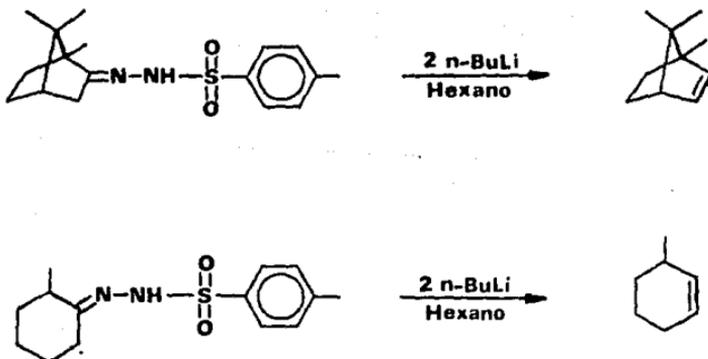
- c) Beta-sustitución de éteres vinílicos (6).



d) Adición a enlaces múltiples carbono-carbono (6).



e) Reacción de Shapiro (7).



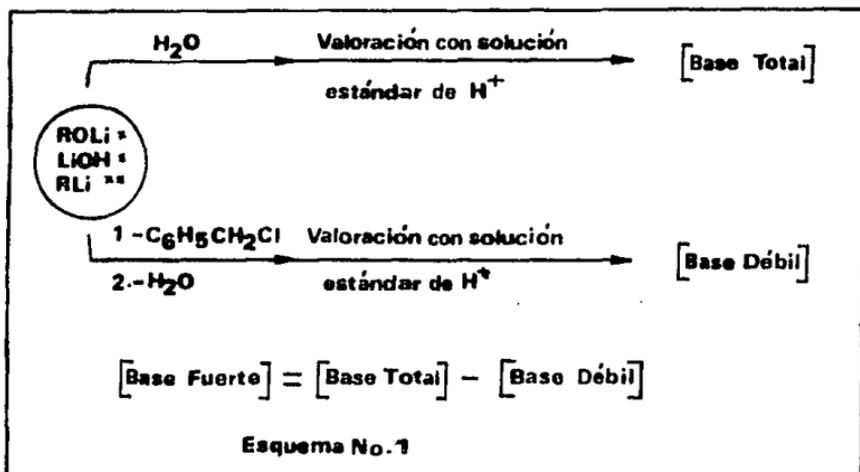
VALORACION DE SOLUCIONES DE ORGANOLITIOS:

Los primeros métodos para la determinación cuantitativa de reactivos organolitados (8) consistían en una simple valoración ácido base, en la cual no era posible distinguir entre la base producto de la hidrólisis del organolitio (RLi) y la proveniente del ROLi también como del hidróxido de litio y óxido de litio formados por la reacción de RLi con el agua y oxígeno respectivamente. Por lo que este método conducía siempre a resultados muy poco confiables.

Como un primer intento para desarrollar un método más confiable, Ziegler (9) propuso una valoración diferencial basada en la determinación de dos alícuotas; la primera para el hidróxido de litio total y la segunda para determinar el LiOH presente después de destruir el RLi con bromuro de n-butilo y dibencil mercurio.

Siendo la diferencia entre las dos valoraciones la cantidad de organolitio. Aunque los resultados no eran tan buenos como se esperaba y que el método sólo se podía aplicar a alquil litios, sirvió, sin embargo como antecedente para que Gilman (10,11) en la década de los cuarentas desarrollara un método para la evaluación de la concentración de organolitios en solución, que es usado aún con frecuencia. Este método

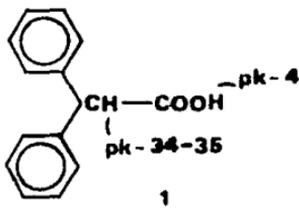
consiste en una doble valoración, se determina primero la concentración de base total y luego la concentración de base débil* (atrapando la base fuerte** mediante una reacción con cloruro de bencilo). La concentración de base fuerte se obtiene entonces por sustracción (ver esquema No. 1).



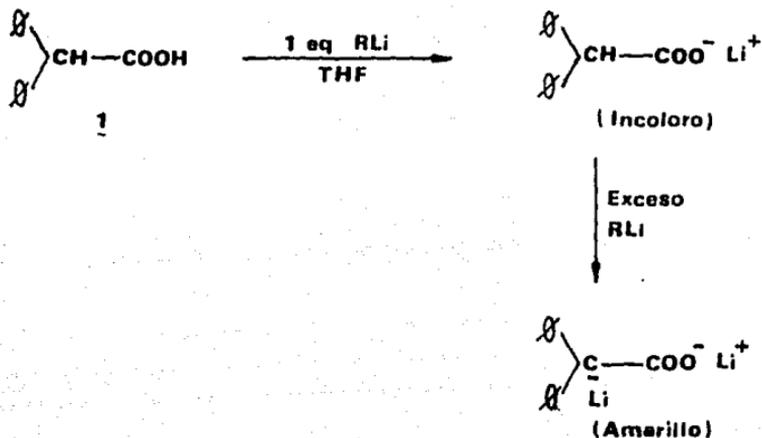
El proceso anterior da lugar a un margen de error que puede ser apreciable, y algunas veces da una estimación menor a la real, debido a que puede existir una reacción incompleta entre el organolitio y el cloruro de bencilo, o a que el alcóxido reacciona también con este último.

Otros métodos volumétricos que han sido empleados

incluyen la determinación oxidimétrica de n-butil litio en hidrocarburos usando pentóxido de vanadio (12) y la valoración directa con ácidos carboxílicos (13) y alcoholes (14), usando para estos dos últimos métodos trifenilmetano como indicador. Otro método que es empleado en la actualidad hace uso de la 1,10-fenantrolina y de la 2,2'-biquinolina como indicadores. Estos indicadores forman un complejo colorido con butil litio; (rojo y amarillo-verde, respectivamente), el color desaparece instantaneamente al adicionar un equivalente de sec-butanol. El problema de turbidez en disolventes hidrocarburos se evita ya que el butóxido de litio es soluble; por otro lado los éteres interfieren en la reacción. Este método es especialmente útil para el análisis de rutina de soluciones de alquil litios. Kofron y Baclawski (15) en 1976 propusieron usar como reactivo valorante e indicador a la vez al ácido difenilacético, 1.



Este compuesto tiene dos hidrógenos ácidos con diferentes valores de pKa, lo que hace posible una compensación interna, ya que el hidrógeno benílico no puede ser abstraído hasta que se regenera completamente la base débil (Esquema No. 2).



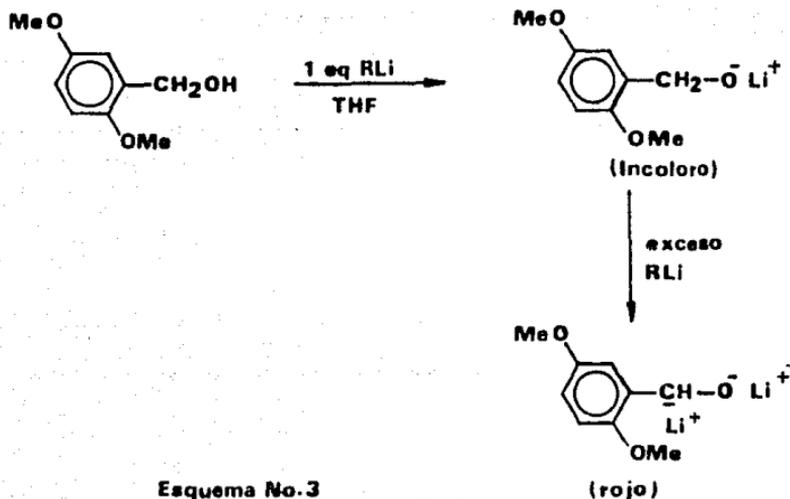
Esquema No. 2

Así se puede valorar la base fuerte sin que la base débil interfiera en la determinación.

Desafortunadamente, en muchas ocasiones es difícil detectar el punto de equivalencia al usar este indicador, ya que cuando en la solución de organolitio existe una concentración alta de alcóxido de litio, se observa la aparición inmediata de un color amarillo al empezar a ser agregada a la solución del ácido difenilacético, lo cual interfiere en la determinación.

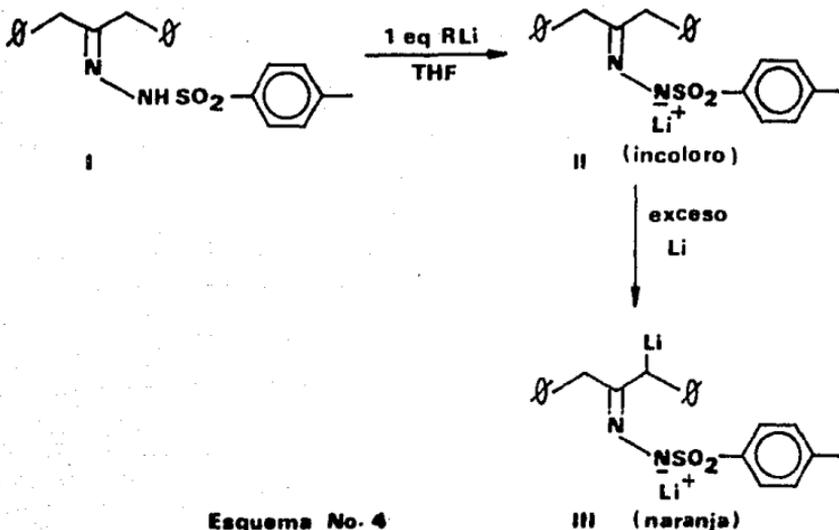
En la actualidad existe descrito otro compuesto que puede ser usado para valorar soluciones de organolitios:

el alcohol 2,5-dimetoxibencílico (16) en THF, Et₂O o Benceno. El punto final es bien definido, sin embargo, como este compuesto es líquido a temperatura ambiente, se ve limitada su utilidad (Esquema No. 3).



Esquema No.3

En 1980 Lipton y Shapiro (17) propusieron usar la tosilhidrazona de la 1,3-difenil-2-propanona como reactivo valorante e indicador a la vez para la determinación de la concentración de soluciones de reactivos de alquil litio. Este procedimiento se basa en la conversión de la tosilhidrazona de la 1,3-difenil-2-propanona (I) en THF al dianión (III) el cual es intensamente colorido, (Esquema No. 4).

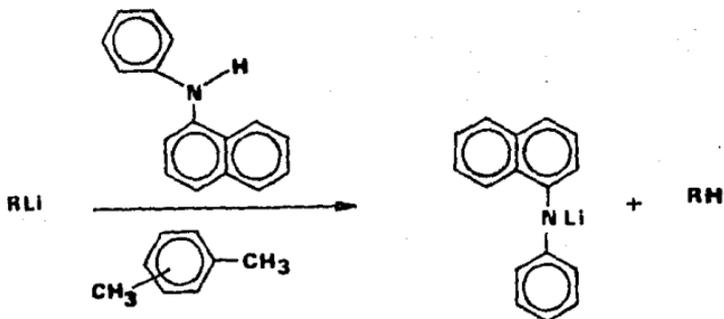


Esquema No. 4

Se conoce bien (18) la conversión de tosilhidrazonas en alquenos por la acción de dos equivalentes de alquil litio, y se ha demostrado que procede vía un dianión como intermediario (19). La formación del dianión en THF es cuantitativa e instantánea, inclusive a bajas temperaturas en sistemas que contienen átomos de hidrógeno α al grupo hidrazona; primarios o secundarios (20).

Los valores obtenidos con éste reactivo concuerdan con los obtenidos con otros métodos establecidos, sin embargo, este reactivo es difícil de conseguir y su costo es muy alto.

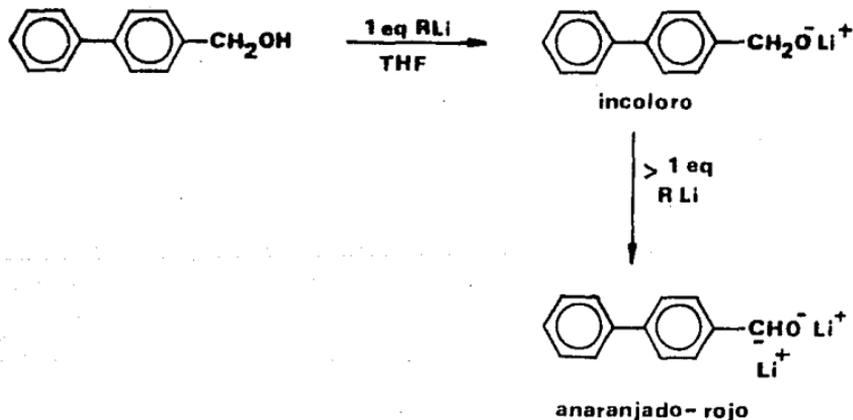
Otro reactivo de utilidad para la valoración de alquil litios es la N-fenil-1-naftilamina (21). Este procedimiento depende de una reacción ácido-base entre una diaril am y el organolitio. Seguida de una valoración de la solución amarillo-naranja resultante, con una solución de sec-butanol en xileno hasta el punto final de color blanco o incoloro. (Esquema No. 5).



Esquema No. 5

Los principales requerimientos para obtener buenos resultados con este método son que el reactivo organometálico que va a ser valorado tiene que ser sustancialmente más básico que la N-fenil-1-naftil amina y que la solución del reactivo organometálico no contenga impurezas coloridas.

El método más reciente para determinación de alquil litios implica el uso del 4-bifenilmetanol, como reactivo valorante e indicador a la vez el cual fue reportado por E. Juaristi y Martínez Richa en 1983 (22). Este método se basa en el hecho de que el dianión del 4-bifenilmetanol da una coloración canela (anaranjado-rojo), que es bastante evidente, siendo pequeño el margen de error en las determinaciones. (Esquema No. 6).



Esquema No. 6

El 4-bifenil metanol es un sólido de fácil purificación, y de fácil manejo y aunque el procedimiento para obtener este compuesto procede con altos rendimientos, se tiene que llevar a cabo en tres pasos relativamente largos lo que dificulta la obtención.

Cabe hacer notar que la 1,10-fenantrolina, la 2,2'-biquinolina, el ácido difenil acético, la N-fenil-1-naftilamina, el alcohol 2,5-dimetoxibencílico, la 1,3-difenil acetona p-tosilhidrazona y el 4-bifenil metanol son comercializados por Aldrich Chemical Co.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

La pureza de los productos y el desarrollo de las reacciones se determinaron por cromatografía en capa fina utilizando cromato-placas de sílica gel F-54, usando como reveladores sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2 N, vapores de yodo, y/ó luz ultravioleta.

El tetrahidrofurano usado como disolvente en las valoraciones de los alquil litios se purificó y seco; se paso a través de una columna empacada con alúmina, se reflujo en presencia de hidróxido de potasio sólido por 6 horas y finalmente se reflujo en presencia de alambre de sodio metálico y benzofenona como indicador. Todo el material de vidrio usado en las valoraciones se seco durante una noche a 110 °C y posteriormente se enfrió en un desecador con CaCl_2 anh. a vacío. La barra magnética y la cánula fueron tratadas de la misma manera, a esta última se le paso una corriente de nitrógeno.

El peso de las muestras de reactivo valorante se determinaron en una balanza analítica con una precisión de 0.0001 gr.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato

Fisher-Jones y no están corregidos.

Todos los productos fueron caracterizados por sus correspondientes espectros de: masas, de resonancia magnética nuclear de protones así como de espectroscopía en el infrarrojo (23-26).

Los espectros de masas se obtuvieron en un aparato Hewlett Packard 5985-B, mediante la técnica de impacto electrónico a 70 eV. Los espectros de RMN¹H se registraron en un aparato Varian EM-390. El disolvente usado en todos los casos fué deuterocloroformo (CDCl_3), con tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Para indicar patrones de acoplamiento se usan las siguientes abreviaturas: s = señal simple, d = señal doble, t = señal triple, c = señal cuádruple y m = señal múltiple. Todos los desplazamientos químicos se reportan en δ (ppm), con respecto al TMS. Los espectros en el infrarrojo se obtuvieron en un aparato Pye Unicam SP3-200 en la FES-Cuautitlán. Algunos se corrieron en solución de cloroformo y otros en pastilla de bromuro de potasio. Es conveniente mencionar que debido al vasto número de los productos, no se consideró adecuado anexar en forma completa la espectroscopía correspondiente.

La preparación de todos los compuestos se llevo a

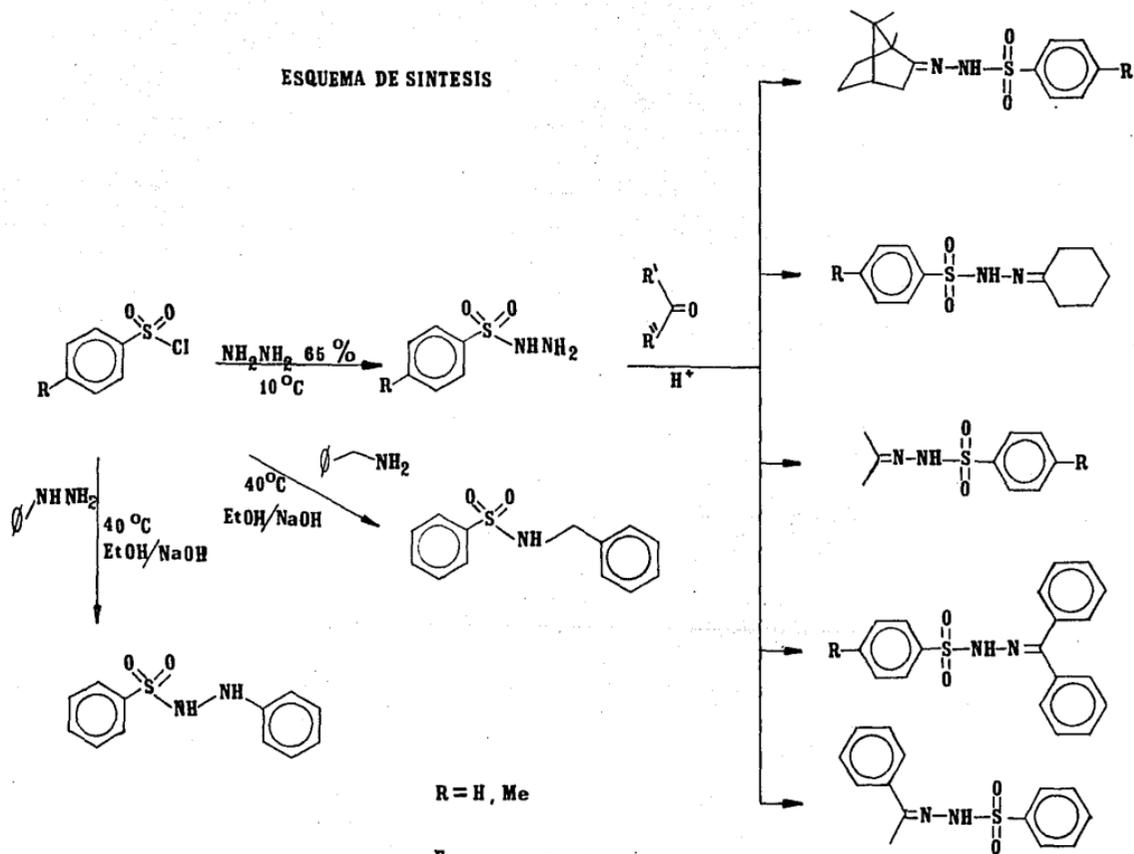
cabo siguiendo la ruta de síntesis mostrada en el esquema No. 7.

MÉTODOS DE SÍNTESIS

Bencensulfonilhidracina y Tosilhidracina (27).

En un matraz bola de tres bocas provisto de un termómetro, un embudo de adición, refrigerante y agitación magnética se colocan 36.0 g de cloruro de bencensulfonilo o cloruro de tosilo y 80 ml de THF. Esta mezcla se coloca en un baño de hielo, con agitación se adicionan 42 ml de solución de hidracina (hidrato de hidracina al 65%) a una velocidad tal que la temperatura se mantenga de entre 10 y 20 °C. Terminada la adición se mantiene la agitación por 30 minutos más. Después de este período la mezcla de reacción se transfiere a un embudo de separación, la fase acuosa se desecha y la fase orgánica se filtra a través de una cama de celita, el filtrado se concentra y se coloca en baño de hielo para inducir la cristalización. El producto se filtra en buchner, se lava con hexano y se seca a vacío; se recrystaliza de THF.

ESQUEMA DE SINTESIS



Bencensulfonilhidrazonas y Tosilhidrazonas.

En un matraz bola provisto de refrigerante y agitación magnética se colocan 0.2 moles de la cetona y 0.24 moles de bencensulfonilhidracina o para-toluensulfonilhidracina y se disuelven en 300 ml de etanol al 95%, se le adicionan 7 ml de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla con agitación se lleva a reflujo y se mantiene de 20 minutos a 3 horas (ver tabla experimental No. 1). Terminado el periodo de reflujo se enfría en hielo para inducir la cristalización, lograda ésta se filtra el sólido, se lava con etanol frío y se seca a vacío, se recrystaliza de etanol ó de etanol-THF.

Fenilhidracina Bencensulfonamida y Bencilamina Bencensulfonamida.

En una matraz bola se colocan 20 ml de hidróxido de sodio al 2% se le adicionan 120 ml de etanol al 95%, a ésta mezcla se le adicionan 0.7 moles de cloruro de bencensulfonilo, a continuación y a temperatura ambiente se adicionan 0.11 moles de fenilhidracina o bencilamina respectivamente. Terminada la adición se mantiene la agitación por 10 minutos, terminado este periodo se coloca la mezcla de reacción en un baño de hielo hasta su cristalización, el sólido se filtra a vacío se lava con ácido clorhídrico 10% y finalmente con etanol frío, se seca a vacío, se recrystaliza de metanol o etanol.

TABLA EXPERIMENTAL No. 1 CARACTERIZACION DE REACTIVOS PROPUESTOS

PRODUCTO	RENDIMIENTO %	TIEMPO HRS.	PUNTO DE FUSION °C	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (cm ⁻¹)	ESPECTROSCOPIA RMN ¹ H δ ppm	ESPECTROMETRIA DE MASAS (m/z)
BENCENSULFONIL-HIDRACINA	85	1.5	104-5	3350 (N-H) 1330 (S=O) 1160 (S=O)	7.3-7.55 (m,3H) 7.8-8.00 (m,2H)	172 M ⁺ 77 P.B.
P-TOLUENSULFONIL-HIDRACINA	82	1.5	109-10	3246 (N-H) 1309 (S=O) 1162 (S=O)	2.38 (s,3H) 7.60 (A ₂ B ₂ ,4H)	186 M ⁺ 91 P.B.
ALCANFOR BENCEN-SULFONILHIDRAZONA	78	3	133-4	3210 (N-H) 1660 (C=N) 1165 (S=O)	0.45 (s,3H) 0.85 (d,6H) 1.05-2.35 (m,7H) 7.4-7.6 (m,3H) 7.85-8.0 (m,2H)	306 M ⁺ 165 P.B.
ALCANFOR P-TOLUEN-SULFONILHIDRAZONA	73.1	3	172-3	3260 (N-H) 1585 (C=N) 1375 (S=O) 1150 (S=O)	0.48 (s,3H) 0.87 (d,6H) 1.05-2.15 (m,7H) 2.38 (s,3H) 7.52 (A ₂ B ₂ ,4H)	320 M ⁺ 163 P.B.

BENZOFENONA BENZEN- SULFONILHIDRAZONA	91.6	1	193-4	3265 (N-H) 1315 (S=O) 1165 (S=O)	1.52 (s,1H) 7-7.52 (m,13H) 7.85-8.03 (m,2H)	336 M ⁺ 195 P. B.
BENZOFENONA P-TOLUEN SULFONILHIDRAZONA	92	0.5	187-8	3280 (N-H) 1340 (S=O) 1175 (S=O)	1.55 (s,1H) 2.4 (s,3H) 7-7.4 (m,10H) 7.62 (A ₂ B ₂ , 4H)	350 M ⁺ 195 P. B.
CICLOHEXANONA BENZEN- SULFONILHIDRAZONA	81.3	0.25	151-2	3295 (N-H) 1630 (C=N) 1325 (S=O) 1160 (S=O)	1.25 (s,1H) 1.57 (s,6H) 2.20 (s,4H) 7.35-7.62 (m,3H) 7.82-8.02 (m,2H)	252 M ⁺ 77 P. B.
CICLOHEXANONA P-TOLUEN- SULFONILHIDRAZONA	68.7	0.25	148-9	3290 (N-H) 1595 (C=N) 1325 (S=O) 1160 (S=O)	1.25 (s,1H) 1.58 (s,6H) 2.22 (s,4H) 2.42 (s,3H) 7.54 (A ₂ B ₂ , 4H)	266 M ⁺ 111 P. B.
ACETONA BENZEN- SULFONILHIDRAZONA	56.6	0.25	140-1	3095 (N=H) 1370 (S=O)	1.82 (d,6H) 2.13 (s,1H) 7.40-7.6 (m,3H) 7.85-80.0 (m,2H)	212 M ⁺ 71 P. B.

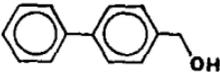
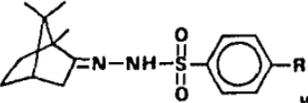
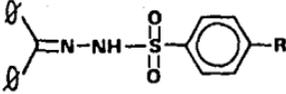
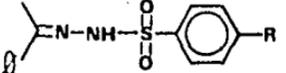
ACETONA P-TOLUEN-SULFOLHIDRAZONA	47.2	0.25	146-7	3300 (N-H) 1595 (C=N) 1330 (S=O) 1165 (S=O)	1.78 (s, 3H) 1.89 (s, 3H) 2.39 (s, 3H) 7.56(A ₂ B ₂ , 4H)	226 71	M+ P. B.
ACETOFENONA BENCEN-SULFONILHIDRAZONA	55	1	128-9	3320 (N-H) 1340 (S=O) 1170 (S=O)	2.2 (s, 3H) 7.0-7.4(m, 8H) 7.83-8.0(m, 2H)	274 147	H ⁺ P. B.
FENILHIDRACINA BENCENSULFONAMIDA	46.9	0.25	150-1	3350 (N-H) 1335 (S=O) 1160 (S=O)	9.5 (d, 2H) 7-7.5 (m, 8H) 7.83-8.0(m, 2H)	248 107	H ⁺ P. B.
BENCILAMINA BENCENSULFONAMIDA	83.8	0.25	85-6	3380 (N-H) 1325 (S=O) 1155 (S=O)	2.2 (d, 2H) 7.01-7.53(m, 8H) 7.8-8.01 (m, 2H)	247 106	H ⁺ P. B.

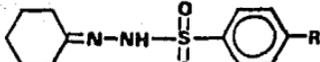
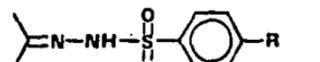
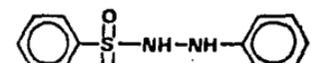
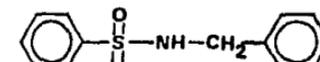
Método de Valoración de Soluciones de Compuestos Organolitados.

En un matraz erlenmeyer de 25 o 50 ml, perfectamente seco y provisto de una barra magnética se colocan ca. 100 mg del reactivo a utilizar, recristalizado varias veces. El Matraz se tapa con un septum se hace vacío por algunos minutos, a continuación se introduce una corriente de nitrógeno por 5 minutos. Mediante cánula se adicionan ca. de 15 ml de THF y con una jeringa se agrega gota a gota la solución del organolitio de concentración desconocida hasta la aparición del color respectivo (tabla experimental No. 2), que indica el punto de equivalencia.

Mediante este método se valoraron soluciones comerciales de n-butil litio y t-butil litio, los resultados se muestran en la tabla experimental No. 2, en donde se comparan con los obtenidos con el alcohol p-fenilbencílico el cual fue usado como referencia.

TABLA EXPERIMENTAL No. 2. RESULTADOS DE LA VALORACION DE ALQUIL LITIOS

REACTIVO VALORANTE	LOTE No. 1. DE n-BuLi		LOTE No. 2. DE n-BuLi		t-BuLi		VIRE
	CONC. ^a (M)	D ^b	CONC. ^a (M)	D ^b	CONC. ^a (M)	D ^b	
 STD	0.876		0.905		1.580		INCOLORO- AMARILLO NARANJA
 H Me	0.871 0.865	-0.005 +0.012	0.961 0.892	+ 0.056 -0.013	1.520 1.495	-0.060 -0.085	INCOLORO- AMARILLO NARANJA
 H Me	0.815 0.865	-0.061 -0.011	0.944 0.950	+0.039 +0.045	1.510 1.580	-0.070 0.000	AMARILLO PALIDO - CANELA
 H	0.985	+0.109	1.013	+0.108	1.320	-0.260	INCOLORO- AMARILLO NARANJA

	H	0.967	+0.091	1.190	+0.285	1.605	+0.025	INCOLORO-AMARILLO
	Me	0.995	+0.119	1.250	+0.345	1.670	+0.090	
	H	0.993	+0.116	1.160	+0.255	1.680	+0.100	INCOLORO-AMARILLO
	Me	1.041	+0.164	1.260	+0.355	1.640	+0.060	
		0.983	+0.106	1.310	+0.405	1.400	-0.180	INCOLORO-AMARILLO
		*	*	*	*	*	*	INCOLORO-CANELA

^a La concentración aquí reportada es el promedio de tres determinaciones.

^b Diferencia entre el valor obtenido con el estándar y el obtenido con los reactivos propuestos.

** Aparece una coloración hasta después de varios minutos de adicionada la solución de alquid litio.

D I S C U S I O N

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS PROPUESTOS COMO REACTIVOS VALORANTES.

La obtención de los compuestos a utilizar como entidades reactivo-indicador se llevo a cabo, de acuerdo a la ruta de síntesis mostrada en el esquema No. 7.

En consideración al tipo de aplicación dada en este trabajo a los compuestos en estudio, hubo la necesidad de recrystalizar varias veces para obtener especies con muy alto grado de pureza. La caracterización de los mismos se llevo a cabo por métodos espectroscópicos comunes (RNN'H, IR, EM).

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El análisis de la correspondiente espectroscopia en el infrarrojo de los compuestos sintetizados es congruente con la estructura de los mismos ya que muestra bandas de absorción características como:

a) De 3095-3380 cm^{-1} estiramiento N-H.

b) De 1309-1375. cm^{-1} estiramiento asimétrico S=O

c) De 1150-1175 cm^{-1} estiramiento simétrico de S=O

d) De 1585-1660 cm^{-1} estiramiento C=N, de intensidad variable.

ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR PROTONICA.

Las señales correspondientes a los protones N-H, aparecen a campos bajos con desplazamientos de alrededor de $\delta=10$ o más altos dependiendo de la hidrazona de que se trate.

Las señales correspondientes a los protones metilénico y de metilo aparecen a campos altos; $\delta=0.45-2.4$, correspondiendo el mayor desplazamiento a los protones de metilos unidos a anillos aromáticos.

Debido a la alta desprotección de los protones unidos a anillos aromáticos, las señales correspondientes aparecen a desplazamientos de entre $\delta=7.0$ y $\delta=8.03$, como multipletes o sistemas A_2B_2 para las tosilhidrazonas.

Por lo tanto la espectroscopía de RMN'H proporciona buenas evidencias de la presencia de los compuestos sintetizados.

ESPECTROMETRIA DE MASAS

Los datos de espectrometría de masas corroboran la presencia de las entidades preparadas ya que: los iones moleculares corresponden con los pesos moleculares de los compuestos estudiados. Por otro lado todas las arenosulfonilhidrazonas siguen un patrón de fragmentación muy característico, resaltando la ruptura del enlace N-S, formandose dos fragmentos $RC-N-NH^+$ y $RC_6H_5SO_2^+$ siendo el primero de ellos el que corresponde al pico base en la mayoría de los espectros.

VALORACION DE ALQUIL LITIOS

En la valoración de los organolitios se usó como reactivo patrón el 4-bifenilmetanol, el cual es el reactivo más recientemente reportado y que además ha sido sugerido por Aldrich Chemical Co. como un reactivo alternativo en la determinación de alquil litios (VIDE SUPRA).

De los reactivos probados la bencensulfonamida de la bencilamina, no da un cambio de coloración definido en el punto de equivalencia, esto se puede deber a la baja acidez de los hidrógenos bencílicos, por lo que no es de utilidad como reactivo valorante e indicador a la vez.

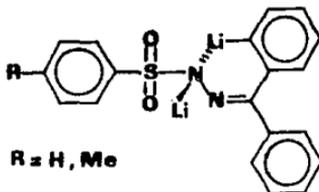
En cuanto a los demás compuestos analizados tenemos que la bencensulfonamida de la fenilhidracina así como las bencensulfonilhidrazonas de la acetona, ciclohexanona y acetofenona al igual de las tosilhidrazonas de la acetona y ciclohexanona; aunque dan cambios de coloración bien definidos en el punto de equivalencia, se obtienen valores de concentración altos, lo que pudiera justificarse haciendo una correlación estructura reactividad.

De las especies estudiadas resaltan plenamente las bencensulfonilhidrazonas del alcanfor y de la benzofenona así como las tosilhidrazonas respectivas, ya que arrojan resultados que resultan semejantes con el método de Juaristi, el cual precisamente se utilizó como método patrón.

De los resultados obtenidos se observa que no hay una diferencia realmente importante en los valores obtenidos entre las dos hidrazonas del alcanfor así como de la benzofenona. Tal como ha sido previamente propuesto por Shapiro, la coloración en este tipo de reacciones es debida a la formación de un dianión (Esquema No. 4).

En la formación de dicho dianión para la mayoría de nuestras especies se propone que primero reaccione el hidrógeno unido al nitrógeno formandose el monoanión el cual en

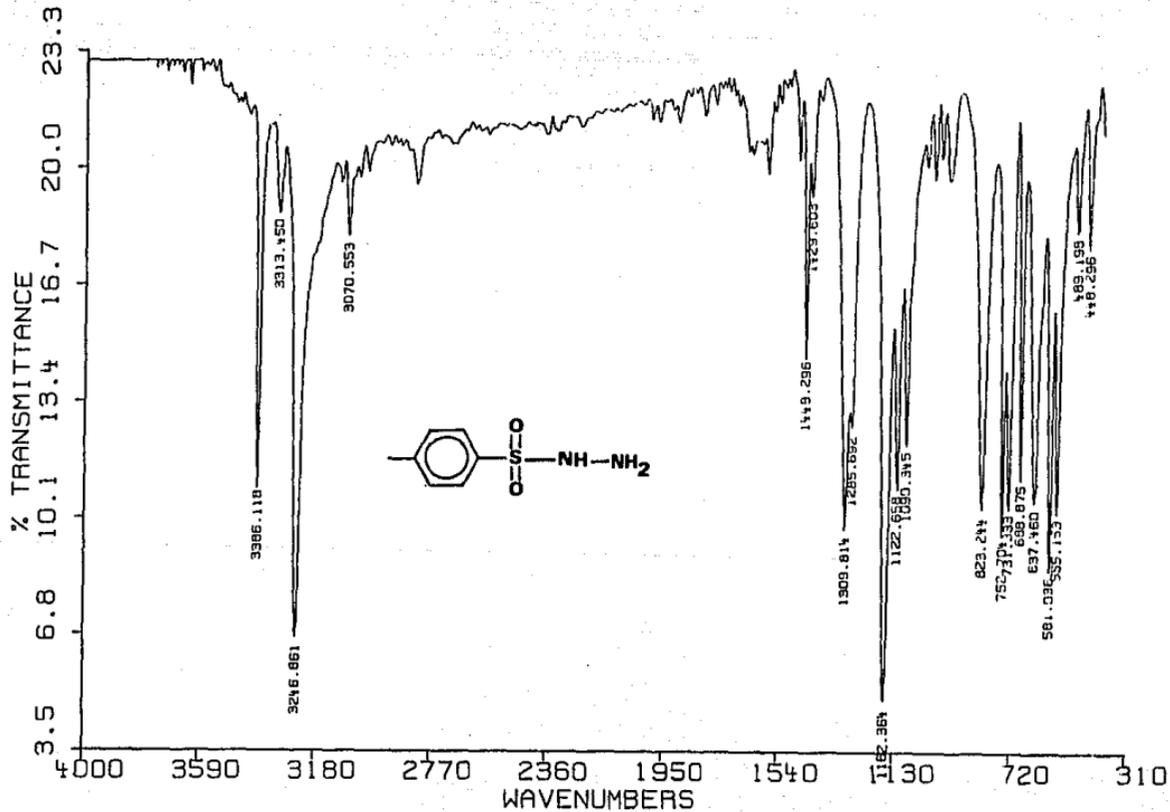
la mayoría de los compuestos probados es incoloro o de un amarillo muy pálido a excepción de las hidrazonas de la benzofenona en las que la coloración es de un amarillo más intenso, lo que se puede explicar en base a una mayor posibilidad de resonancia de la carga negativa hacia los anillos aromáticos que correspondían a la benzofenona. La formación del monoanión requiere de un equivalente del equil litio con lo que un pequeño exceso del organolitio permite la formación del dianión, el cual se forma por la abstracción de uno de los hidrógenos α al grupo hidrazona. El caso de las hidrazonas de la benzofenona es muy especial ya que no contiene hidrógenos α y sin embargo presentan un vire bien definido, que se puede explicar proponiendo la abstracción de un hidrógeno de uno de los anillos aromáticos provenientes de la benzofenona lo cual es una proposición que queda para ser demostrada experimentalmente, pudiendo sugerirse una estructura cíclica muy estable de seis miembros (Esquema No. 8).

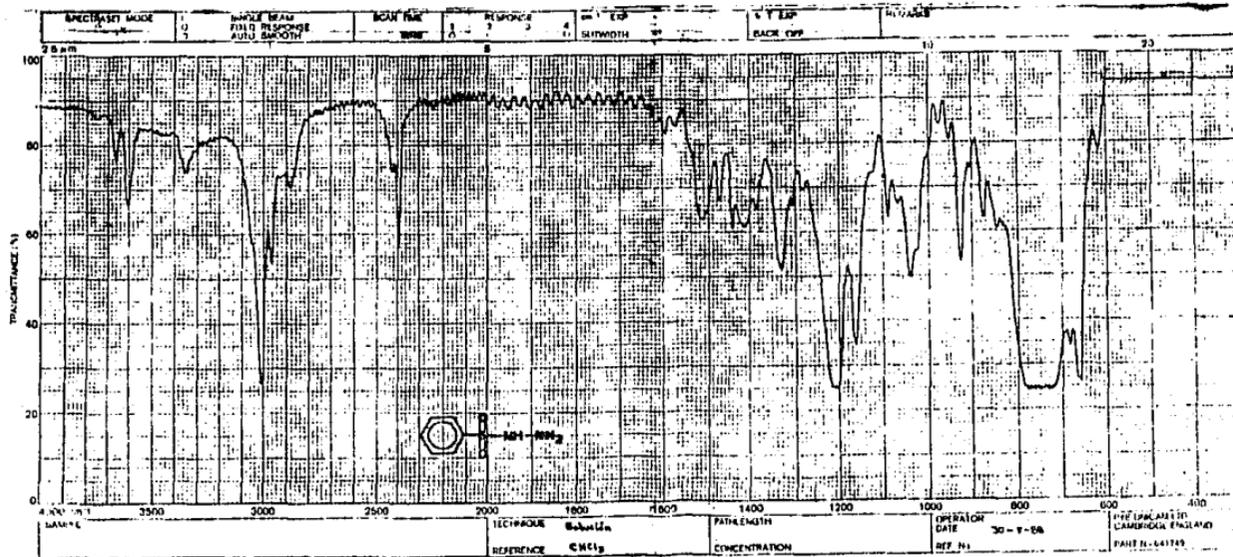


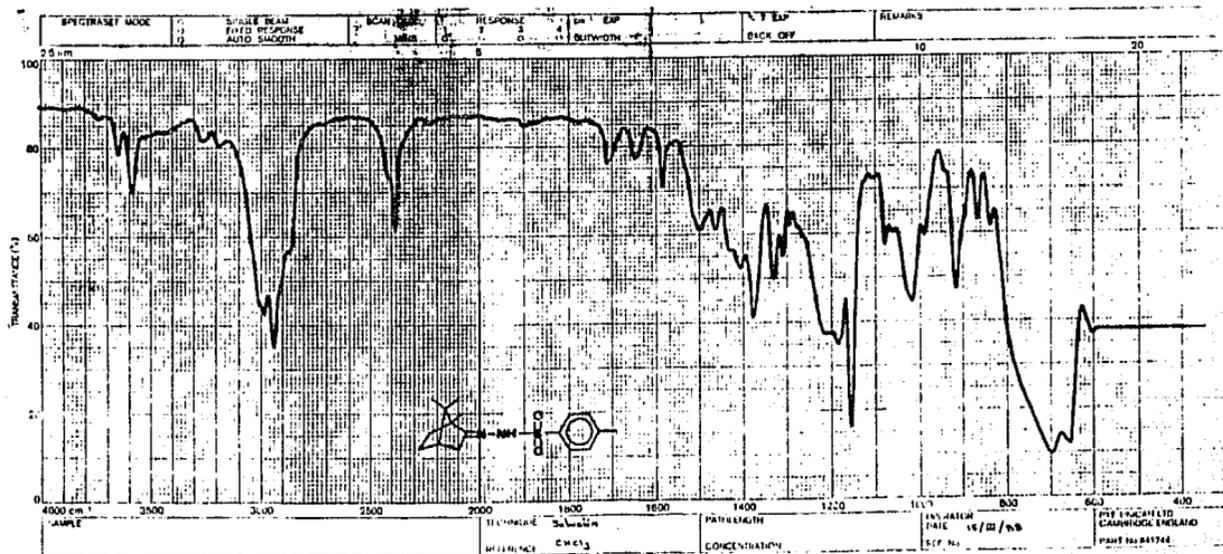
Esquema No. 8

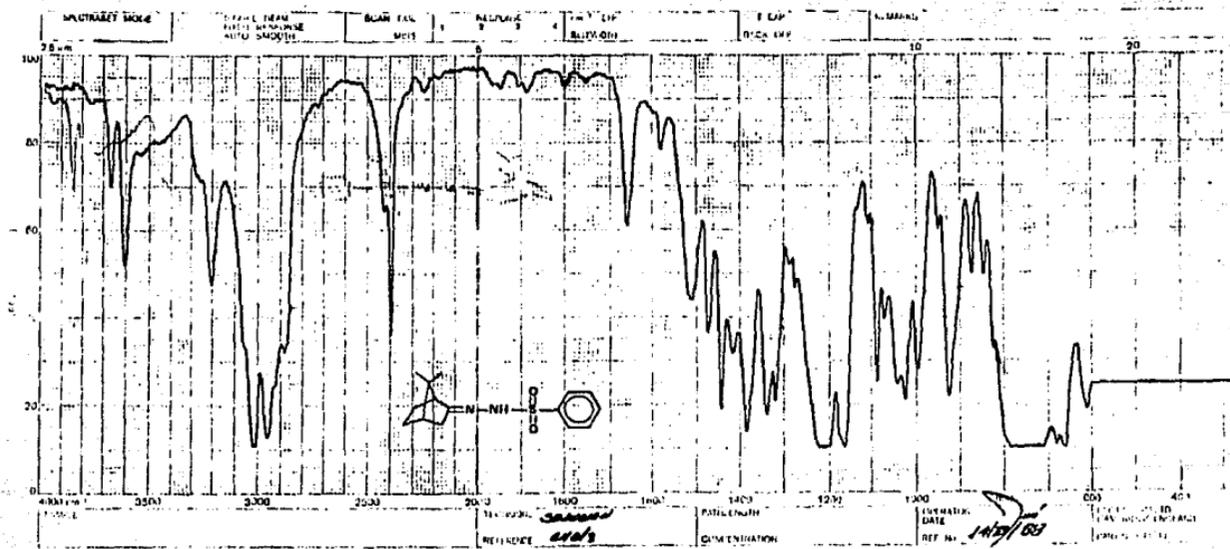
CONCLUSIONES

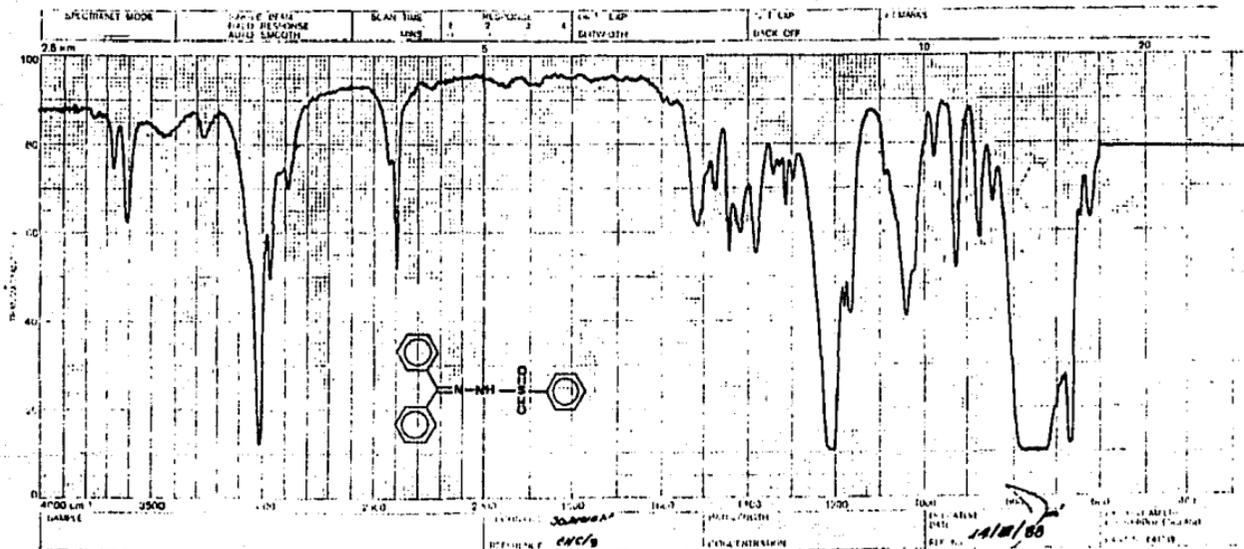
1. La validez del método aquí propuesto para la determinación de alquil litios es altamente congruente con respecto a los previamente reportados por Shapiro y Juaristi y por ende muy competitivo con otros más reportados en la literatura.
2. Se recomienda preferentemente el uso de las sulfonilhidrazonas tanto del alcanfor como de la benzofenona, tomando en consideración que son las que mejor se apegan a los datos comparativos con la muestra patrón.
3. Sugerimos un estudio detallado de la estructura de los dianiones responsables de la coloración.
4. Actualmente se continúa haciendo estudios de los reactivos-indicadores con diferentes disoluciones de reactivos organomagnésicos para efecto de hacer más general el método.
5. De la misma manera se están realizando estudios en el mismo sentido con arensulfonilhidrazonas y arensulfonamidas sustituidas con grupos electroattractores.

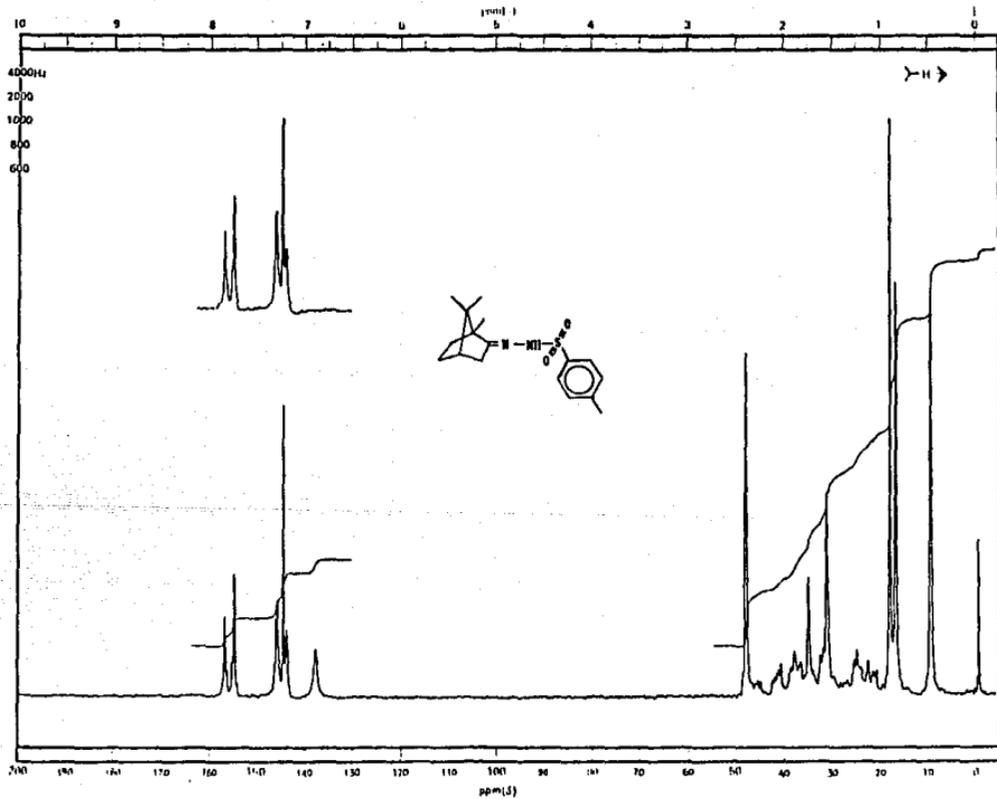


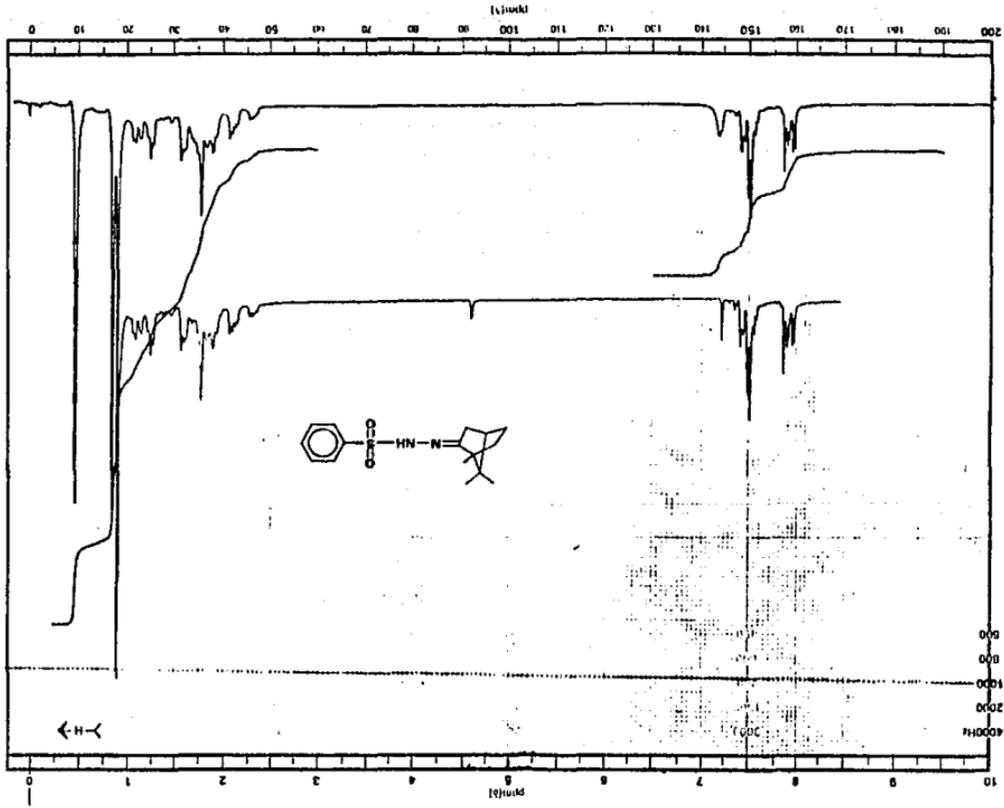


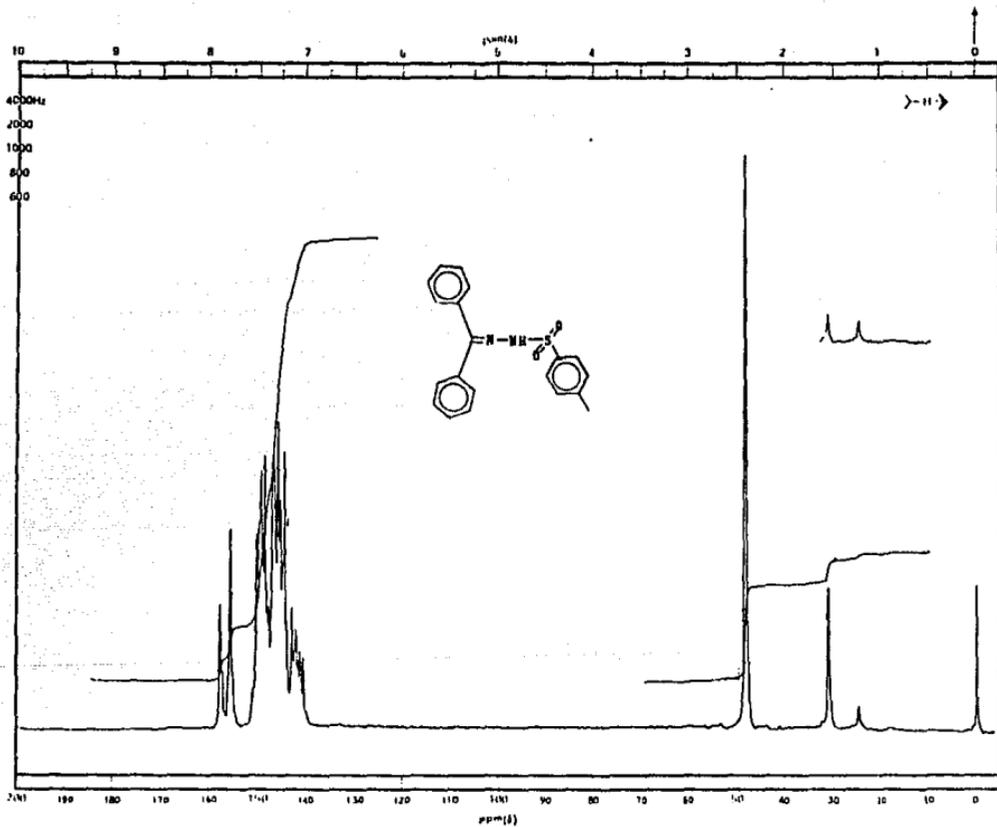


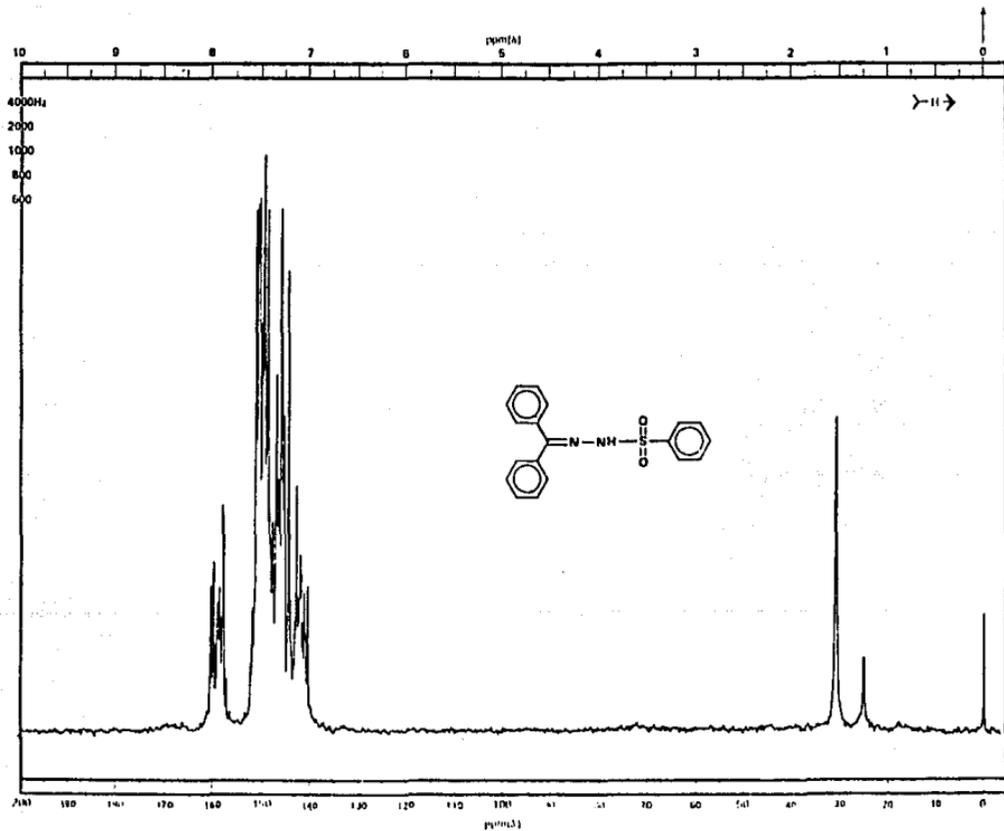


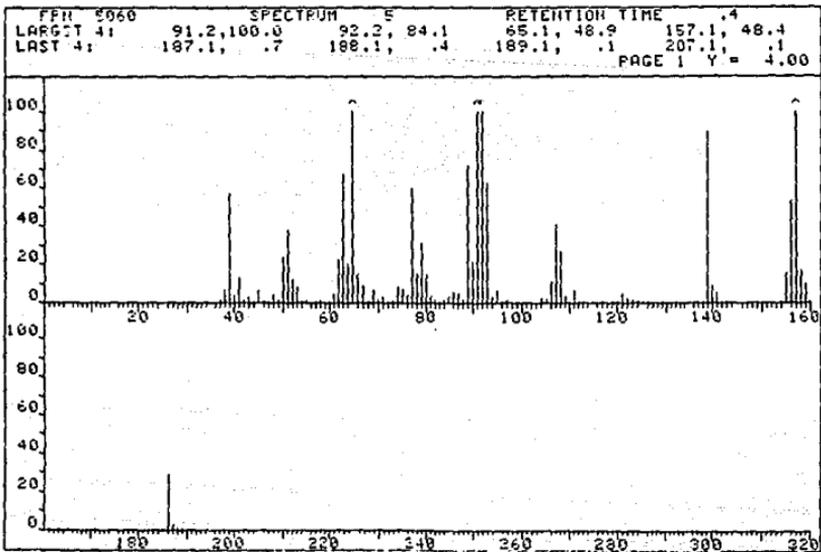
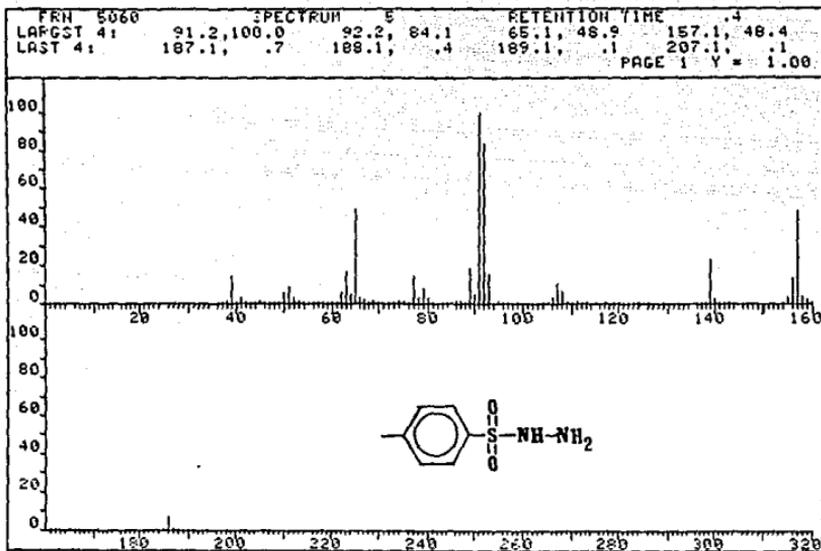




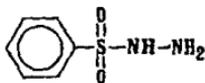
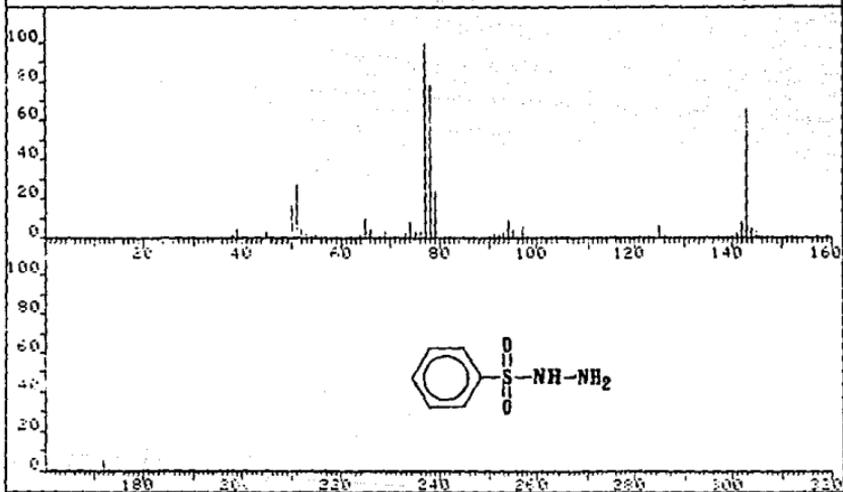




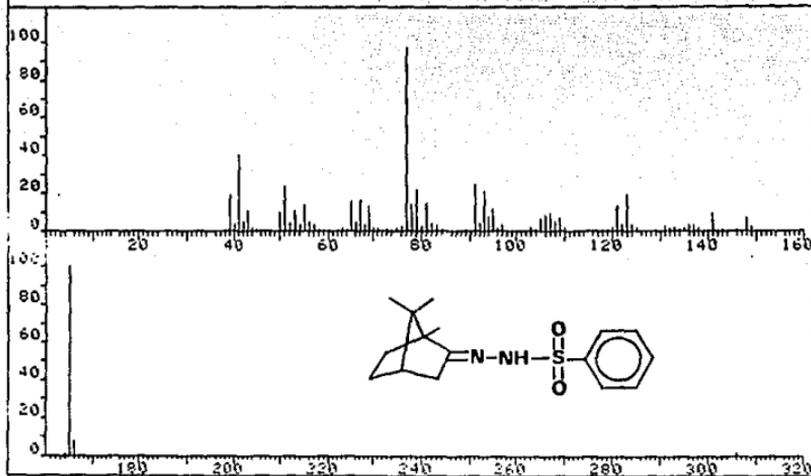




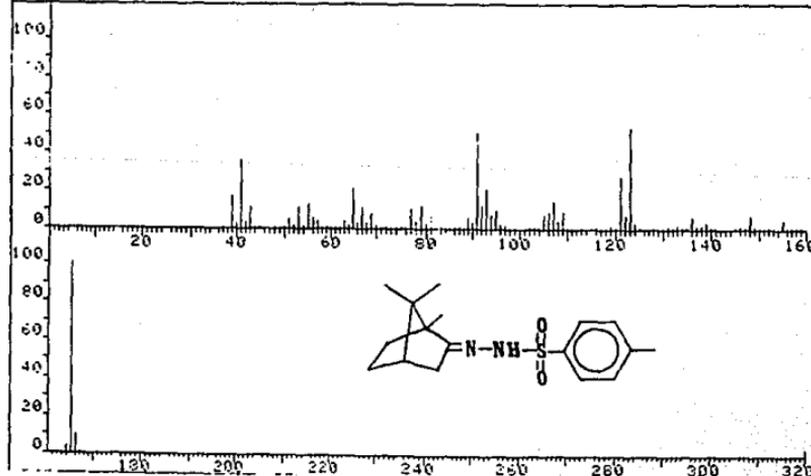
FRN 5057	SPECTRUM 27		RETENTION TIME 1.9	
LARGST 4:	77.1, 100.0	78.1, 78.0	143.0, 66.3	51.2, 27.9
LAST 4:	256.3, .1	257.3, .0	284.2, .1	446.3, .1
PAGE 1 Y = 1.00				



FP# 5126	SPECTRUM 56	RETENTION TIME 3.8
LAGST 4: 165.1,100.0	77.1, 96.8	41.2, 39.8
LAST 4: 165.1,100.0	166.2, 7.4	167.2, .8
		91.2, 24.2
		306.3, 1.0
		PAGE 1 Y = 1.00

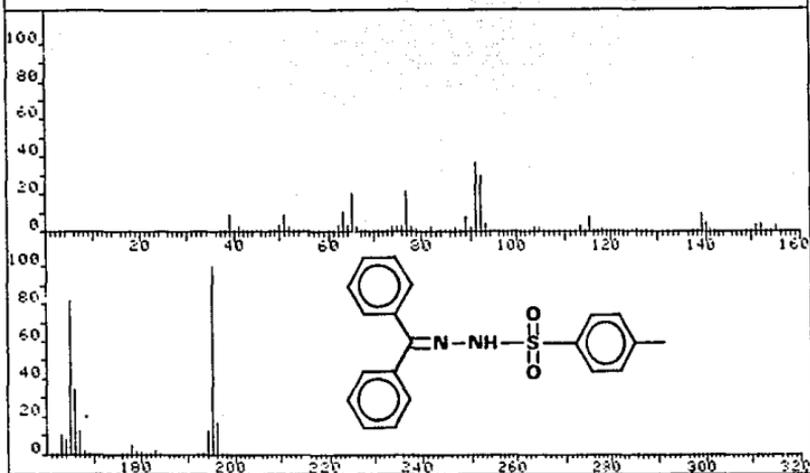


FP# 5123	SPECTRUM 32	RETENTION TIME 2.2
LAGST 4: 165.2,100.0	123.1, 52.8	91.1, 51.1
LAST 4: 171.1, .1	320.2, 3.3	321.2, .5
		41.1, 35.7
		322.2, .2
		PAGE 1 Y = 1.00



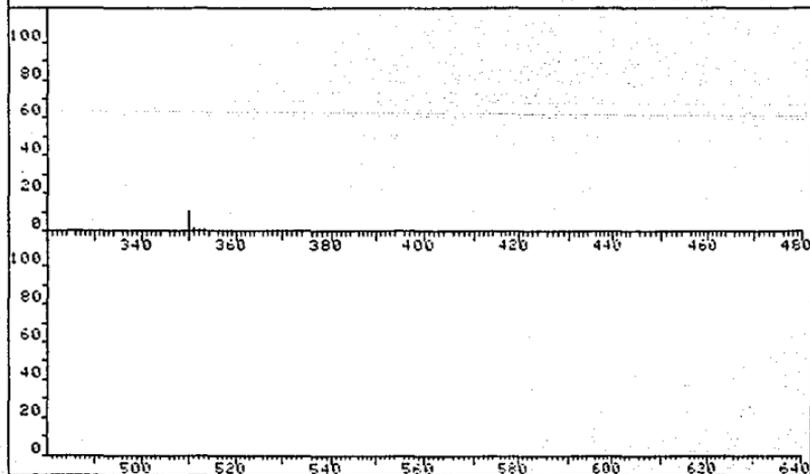
PK#	RT	AREA	%	RT	AREA	%
LARGST 4:	195.1	1100.0	81.4	91.1	36.9	166.2, 34.2
LAST 4:	350.1	10.6	1.5	352.1	.9	353.2, .1

RETENTION TIME 2.5
PAGE 1 Y = 1.00

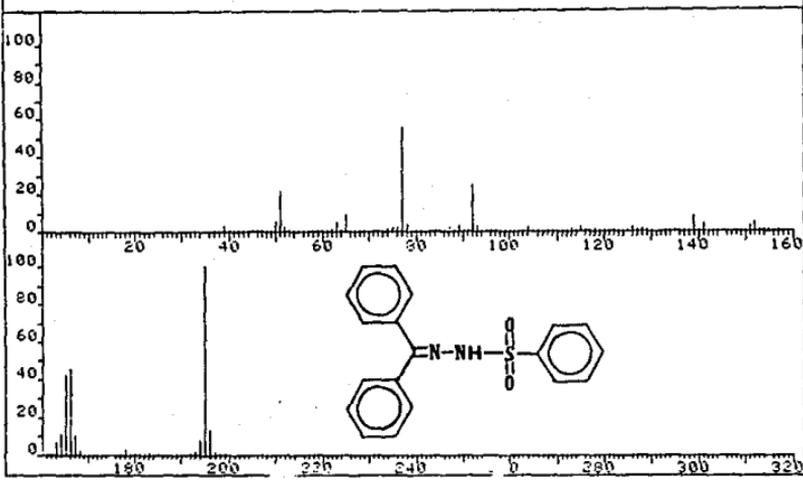


PK#	RT	AREA	%	RT	AREA	%
LARGST 4:	195.1	1100.0	81.4	91.1	36.9	166.2, 34.2
LAST 4:	350.1	10.6	1.5	352.1	.9	353.2, .1

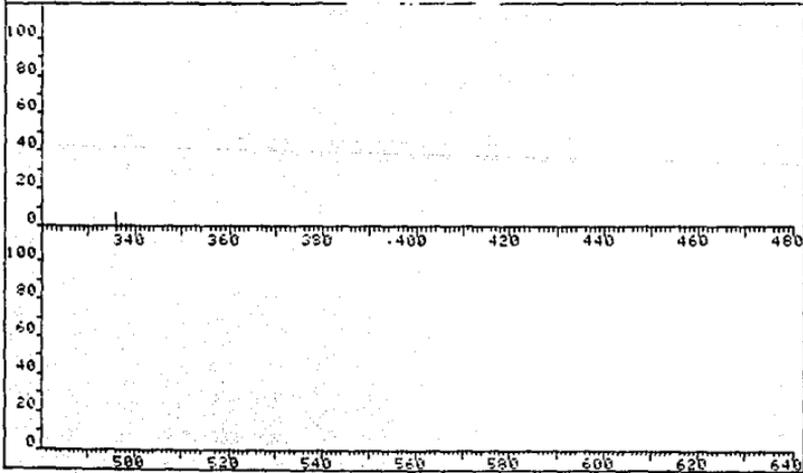
RETENTION TIME 2.5
PAGE 2 Y = 1.00



FRN 5279	SPECTRUM 77		RETENTION TIME 5.2	
LARGST 4:	195.1, 100.0	77.1, 55.1	166.1, 45.8	165.2, 42.5
LAST 4:	336.1, 7.0	337.1, 1.4	338.1, .5	339.1, .1
				PAGE 1 Y = 1.00



FRN 5279	SPECTRUM 77		RETENTION TIME 5.2	
LARGST 4:	195.1, 100.0	77.1, 55.1	166.1, 45.8	165.2, 42.5
LAST 4:	336.1, 7.0	337.1, 1.4	338.1, .5	339.1, .1
				PAGE 2 Y = 1.00



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

1. Stowel, J.C., "Carbanions in Organic Synthesis", Wiley: New York, (1979).
2. Bunce, E. y Durst, T., "Comprehensive Carbanion Chemistry" Elsevier: Amsterdam (1980).
3. Wakefield, B.J., "The Chemistry of Organolithium Compounds", Pergamon: Oxford (1974); pp. 72-74.
4. Stark, G., Kraus, G.A., and Garcia, G.A. J. Org. Chem., 39, 3459, (1974).
5. Ito, Y., Katsuki, T., Yamaguchi, M. Tetrahedron Lett., 25, (52), 6015-6016, (1984).
6. McDougal, P.G., Rico, J.G. Tetrahedron Lett., 25, (52), 5977-5980, (1984).
7. Shapiro, R.H., Heath, M.J. J. Amer. Chem. Soc., 89, (22), (1967).
8. Gilman, H., Wilkinson, P. D., Fishel, W. P. and Meyers, C.H. J. Amer. Chem. Soc., 45, 150, (1923).

9. Ziegler, K., Grösmann, F., Kleiner, H., and Schäfer, O. Ann. 473, 150, (1929).
- 10 Gilman, H., Haubein, A. H. J. Amer. Chem. Soc., 66, 1515 (1944).
- 11 Gilman, H., and Gartledge, F.K. J. Organometal. Chem., 2, 447-454, (1964).
- 12 Colins, P. F., Kamienski, C.W., Esmay, D.L. and Ellestad, R.B. Analyt. Chem., 33, 468, (1961).
- 13 Eppley, R. L. and Dixon, J. A. J. Organometal. Chem., 8, 176, (1967).
- 14 Watson, S.C. and Eatsman, J. F. J. Organometal. Chem., 9 165, (1967).
- 15 Kofron, W.G., Baclawski, L. M. J. Org. chem., 41, 1849, (1976).
- 16 Winkle, M.R., Lasinger, J.M., ronald, R.C. J.C.S. Chem. Commun., 87, (1980).

- 17 Lipton, M.F., Sorensen, C.M., Sadler, A.C., Shapiro, R. H. J. Organometal. Chem., 186, 155-158, (1980).
- 18 Shapiro, R. H. Org. Reactions, 23, 405, (1976).
- 19 Shapiro, R. H., Lipton, M.F., Kolonko, K. J., Buswel, R.L. and Capuano, L.A. Tetrahedron Lett., 1811, (1975).
- 20 Lipton, M.F. and Shapiro, R.H. J. Org. Chem., 43, 1409, (1978).
- 21 Bergbreiter, D.E. and Pendergrass, E., J. Org. Chem., 46, 219-220, (1981).
- 22 Juaristi, E., Martínez-Richa, A., García-Rivera, A., Cruz Sánchez, J. S. J. Org. Chem., 48, 2603, (1983).
- 23 John, R.D. Aplicaciones de Espectroscopía de Absorción en Compuestos Orgánicos, Prentice Hall: México, (1973).
- 24 Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon, W. Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos, Alambra: España, (1980).

- 25 Silverstein, R.M. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley: New York, (1974).
- 26 Cooper, J. W., Spectroscopic Techniques for Organic Chemists, Wiley: New York, (1980).
- 27 Baumgarten, H.E., Organic Synthesis, 5, 1055-1057, (1973).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA