



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

FALLA DE ORIGEN

Desalquilación oxidativa de 1,4-Dihidropiridinas con
carbonato de plata soportado en una arcilla bentonitica

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA
P R E S E N T A :
SOCORRO CHIAPA NAVARRO

DIRECTORES DE TESIS

M. EN C. J. GUILLERMO PENIERES C

M. EN C. FRANCISCO J. DELGADO R



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

I	INTRODUCCION	1
II	GENERALIDADES	3
III	RESULTADOS Y DISCUSION	18
IV	PARTE EXPERIMENTAL	28
V	CONCLUSIONES	37
VI	BIBLIOGRAFIA	38

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

DESALQUILACION OXIDATIVA DE 1,4-DIHIROPYRIDINAS
CON CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN UNA ARCILLA
BENTONITICA

I INTRODUCCION

DENTRO DE LA FAMILIA DE LOS SISTEMAS HETEROCÍCLICOS DE SEIS MIEMBROS, UNA GRAN VARIEDAD DE COMPUESTOS - CON ACTIVIDAD BIOLÓGICA Y/O FISIOLÓGICA PRESENTAN - DENTRO DE SU ESTRUCTURA UN SISTEMA PIRIDÍNICO. DESDE HACE MUCHO TIEMPO, Y HASTA LA FECHA SE CUENTA CON UNA RUTA SINTÉTICA PARA LA OBTENCIÓN DE PIRIDINAS, ESTE MÉTODO TRADICIONAL ES EL PROPUESTO POR -- HÄNTZSCH (1), EN DONDE EN PRIMERA INSTANCIA SE DEBE LLEGAR A OBTENER UNA 1,4-DIHIROPYRIDINA Y POSTERIOR MENTE, MEDIANTE UN PROCESO OXIDATIVO SOBRE ESTA, LLEGAR A LA FORMACIÓN DEL SISTEMA AROMÁTICO CORRESPONDIENTE. LOS SUSTRATOS UTILIZADOS EN ESTE PROCEDIMIENTO GENERALMENTE SON DE TIPO COMERCIAL, POR LO QUE SE LE HA DADO A ESTE MÉTODO EL NOMBRE DE "MÉTODO GENERAL" PARA LA SÍNTESIS DE ESTE TIPO DE SISTEMAS. VARIOS - AUTORES HAN ESTUDIADO DIFERENTES SISTEMAS OXIDANTES PARA TRANSFORMAR DIHIROPYRIDINAS A PIRIDINAS, DE TAL FORMA QUE SE ENCUENTRA REPORTADO EN LA LITERATURA UNA SERIE DE AGENTES OXIDANTES. DENTRO DE ESTOS TENEMOS AL ÁCIDO NITROSO (2), ÁCIDO NÍTRICO FUMANTE (3), TRIÓXIDO DE NITRÓGENO (4), ETC. POR OTRO LADO, DESDE HA CE TIEMPO SE HAN ESTUDIADO SISTEMAS HETEROGÉNEOS, CON EL FIN DE FAVORECER REACCIONES MEDIANTE EL USO DE REACTIVOS SOPORTADOS. ENTRE LOS DIFERENTES SOPORTES QUE

SE HAN EMPLEADO CON ESTE FIN SE ENCUENTRAN LA SILICE, ALÚMINA, CELITA, CARBÓN ACTIVADO, ARCILLA BENTONÍTICA, PRINCIPALMENTE, Y DIFERENTES REACTIVOS COMO AGENTES - NUCLEOFÍLICOS, AGENTES ELECTROFÍLICOS, REDUCTORES Y - OXIDANTES.

LA FINALIDAD DE ESTE TRABAJO ES DEMOSTRAR QUE EL CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN BENTONITA, ACTUARÁ SELECTIVAMENTE EN LA OXIDACIÓN DE 1,4-DIHIROPYRIDINAS QUE - TENGAN COMO SUSTITUYENTES EN POSICIÓN 4 UN ÁTOMO DE H Y UN RADICAL ALQUILO COMO: ALILO, BENCILO, ETC. ELIMINADO EL RADICAL EN ESTA POSICIÓN, OBTENIENDO DE ESTA FORMA LA MISMA PIRIDINA EN CADA CASO.

G E N E R A L I D A D E S

II GENERALIDADES

LA OXIDACIÓN ES EL NOMBRE CON EL QUE SE DESIGNAN EN SENTIDO ESTRICTO, TODAS LAS REACCIONES QUÍMICAS EN LAS QUE UN ELEMENTO O SUSTANCIA, REACCIONAN CON EL OXÍGENO. (5)

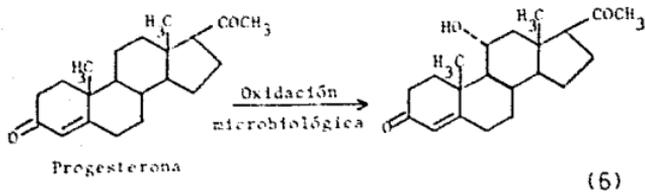
OTRA DEFINICIÓN ESTABLECE: LA PÉRDIDA DE UN ELECTRÓN (Ó MÁS), SUFRIDA POR UN ELEMENTO SE CONOCE COMO OXIDACIÓN.

EN QUÍMICA SE UTILIZAN LOS CONCEPTOS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN BAJO LOS SIGUIENTES PUNTOS DE VISTA: POR EJEMPLO CUANDO UN ELEMENTO DONA Ó ACEPTA ELECTRONES SE DICE QUE SE OXIDA Ó REDUCE, RESPECTIVAMENTE.

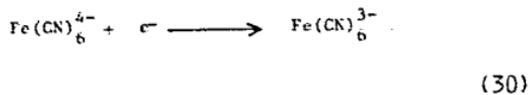
EN QUÍMICA ORGÁNICA, NO SIEMPRE RESULTA EVIDENTE QUE PARTE DE UNA MOLÉCULA HA GANADO Ó PERDIDO ELECTRONES, ASÍ QUE COMO DEFINICIÓN PRÁCTICA SE ESTABLECE QUE, - CUANDO UNA MOLÉCULA ORGÁNICA TIENE UN AUMENTO EN SU CONTENIDO DE OXÍGENO Ó UNA DISMINUCIÓN EN SU CONTENIDO DE HIDRÓGENO, SE DICE QUE HA SIDO OXIDADA.

LOS AGENTES OXIDANTES QUE PUEDEN USARSE SON MUY VARIADOS DEPENDIENDO DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA - BIQUÍMICO, INORGÁNICO U ORGÁNICO. (6, 9)

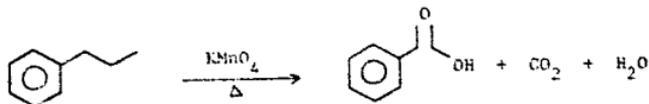
OXIDACION BIOQUIMICA



OXIDACION INORGANICA



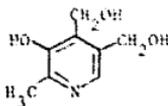
OXIDACION ORGANICA



LOS SISTEMAS HETEROCÍCLICOS SON COMPUESTOS EN LOS QUE UNO Ó MÁS CARBONOS DEL ANILLO HAN SIDO REEMPLAZADOS POR UN HETEROÁTOMO.

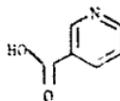
UNA GRAN VARIEDAD DE SISTEMAS HETEROCÍCLICOS DE INTERÉS BIOLÓGICO Y/O FARMACOLÓGICO CONTIENEN AL NITRÓGENO COMO HETEROÁTOMO; POR EJEMPLO: ANTIBIÓTICOS, ANFETAMINAS, CLOROFILA, GRUPO HEMO, VITAMINA B₆ Ó PIRIDOXINA, ETC.

EN MUCHOS DE ESTOS SISTEMAS, UN ANILLO SUSTITUIDO DE SEIS MIEMBROS INSATURADO CON UN NITRÓGENO, LA PIRIDINA, ES UN COMPONENTE IMPORTANTE DENTRO DE LA ESTRUCTURA DE ELLOS. (7, 8, 10, 11, 12)



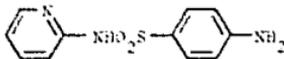
Piridoxina
Es una de las tres formas en las cuales la Vitamina B₆ se presenta en fuentes naturales

(33)



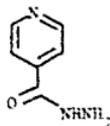
Acido nicotínico (Niacina)
Fármaco usado en el tratamiento de la Aterosclerosis y la Pelagra

(33)



Sulfapiridina
Fármaco Antimicrobiano

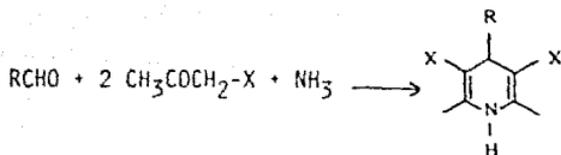
(33)



Isoniacida
Fármaco Antituberculoso

(33)

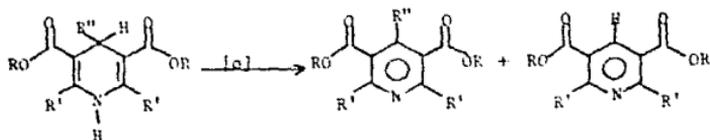
T A B L A I
DIHIDROPIRIDINAS



R	X	PUNTO DE FUSION (° C)	RENDIMIENTO (%)
ME	COOET	130-131	80
ET	COOET	110-111	72
I-PR	COOET	95-97	61
	COOET	139-140	73
	COOET	128-130	48
C ₆ H ₅	COOET	157-159	75
C ₆ H ₅ CH ₂	COOET	115-117	63
C ₆ H ₅ CH=CH	COOET	148-150	52
I-PR	CN	148-149	62
T-BU	CN	208-210	38
	CN	220-225	72
C ₆ H ₅ CH ₂	CN	167-170	26
ME, ME	CN	237-238	35
ME, C ₆ H ₅ CH ₂	CN	157-160	26

OXIDACION DE DIHIDROPIRIDINAS

UNA VEZ PREPARADAS LAS 1,4-DIHIDROPIRIDINAS, ÉSTAS PUEDEN SER TRATADAS POR DIFERENTES AGENTES OXIDANTES PARA PRODUCIR EL SISTEMA AROMÁTICO DE PIRIDINA.



POR OTRO LADO, SE HAN REPORTADO UNA GRAN VARIEDAD DE MÉTODOS PARA EFECTUAR LA OXIDACIÓN DE LAS 1,4-DIHIDROPIRIDINAS Y OBTENER LA PIRIDINA CORRESPONDIENTE. ENTRE LOS CUALES SE ENCUENTRAN LAS OXIDACIONES QUÍMICAS, ELECTROQUÍMICAS Y FOTOOXIDACIONES.

OXIDACIONES QUÍMICAS

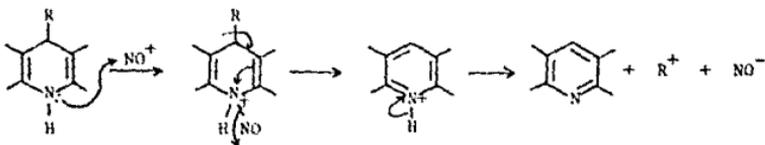
EN ESTE TIPO DE OXIDACIONES SE HAN EMPLEADO DIVERSOS AGENTES OXIDANTES COMO: AC. NITRICO FUMANTE, TRIÓXIDO DE NITRÓGENO, AZUFRE, NITRITO DE SODIO EN ÁCIDO ACÉTICO, FERRICIANURO DE POTASIO EN MEDIO ALCALINO, DIFENILPICRILHIDRAZILO, PERÓXIDO DE BENZOILO. (3,4,32, 29, 16)

CON EL FIN DE POSTULAR UN MECANISMO DE REACCIÓN SE HAN REPORTADO ALGUNOS EXPERIMENTOS COMO LOS REALIZADOS POR ENGELMANN, JEANRENAUD Y AYLING, AL RECOPIRAR LOS RESULTADOS DE DICHS TRABAJOS LOEV Y SNADER PREPARARON VARIAS DIHIDROPYRIDINAS 4-SUSTITUÍDAS 3,5-DICARBETOXI (IVA) Y 3,5-DICIANODIHDROLUTIDINAS (IVB), OXIDÁNDOLAS POSTERIORMENTE CON ÁCIDO NÍTRICO, TABLA II AL ANALIZAR LA TABLA II SE OBSERVA QUE EN LA SERIE DIESTER (IVA), NO ES IMPORTANTE QUE EL GRUPO R SEA ELECTRODONADOR MODERADO Ó FUERTE, YA QUE DE IGUAL MANERA TENDRÁ LA HABILIDAD DE LIBERAR EL ELECTRÓN, PERDIÉNDOLO DURANTE LA OXIDACIÓN, OCURRIENDO ASÍ, LA DESALQUILACIÓN. (REACCIONES 5,8,10 Y 12).

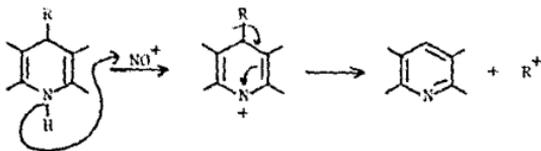
EN CAMBIO EN LA SERIE CIANO (IVB) SOLAMENTE QUE R SEA UN GRUPO ELECTRODONADOR FUERTE CEDERÁ EL ELECTRÓN, DÁNDOSE TAMBIÉN LA DESALQUILACIÓN. (REACCIONES 7 Y 13).

CON ESTOS RESULTADOS SE PROPONE QUE EL MECANISMO DE LA REACCIÓN ENVUELVE LA ELIMINACIÓN DE UN CARBOCATION ESTABLE DURANTE EL CURSO DE LA OXIDACIÓN; TAMBIÉN SE HACE EVIDENTE LA IMPORTANTE INFLUENCIA DE LOS FACTORES ESTÉRICOS.

EL MECANISMO PROPUESTO INVOLUCRA UN ATAQUE EN LA POSICIÓN 1, COMO AQUÍ PODEMOS OBSERVAR:

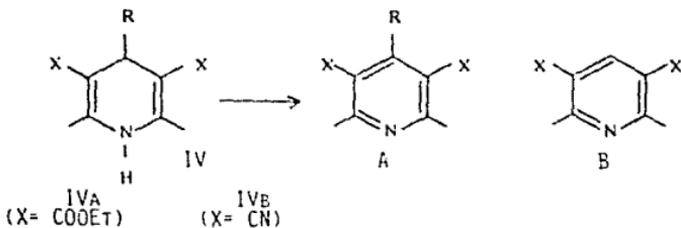


Ú, TAMBIÉN SE HA PROPUESTO EL SIGUIENTE MECANISMO:



T A B L A 11

RESULTADOS DE LA OXIDACION



	R	R	PRODUCTO	P. DE FUSION (° C)	RENDIMIENTO DE A (%)
1	ME		A	LÍQUIDO	87
2		ME	A	110-111	46
3	ET		A		
4		ET	A		
5	1-PR		B		
6		1-PR	A	LÍQUIDO	90
7		1-BU	B (48 %)		
8			B (70 %)		
9			A	160-162	70
10			B (91 %)		
11	C ₆ H ₅		A	53-64.5	53
12	C ₆ H ₅ CH ₂		B (90 %)		
13		C ₆ H ₅ CH ₂	B (48 %)		
14	C ₆ H ₅ CH=CH		A	162-165	60

OXIDACIONES ELECTROQUIMICAS

SE HAN REALIZADO VARIOS EXPERIMENTOS OXIDANDO 1,4-DI
HIDROPIRIDINAS MEDIANTE MÉTODOS ELECTROQUIMICOS COMO:
VOLTAMETRIA D.C., VOLTAMETRIA CÍCLICA Y COULOMETRIA,
PARA LOS CUALES HAN SIDO UTILIZADOS DIFERENTES ELEC-
TRODOS COMO POR EJEMPLO DE GRAFITO, DE CALOMEL, DE -
PLATINO, EMPLEANDO DIVERSAS SOLUCIONES COMO SON:
SOLUCIONES ACUOSAS DE ACETONA CONTENIENDO PERCLORATO
DE SODIO, SOLUCIÓN ACUOSA BUFFER DE MeCN ó DMF, ó --
BIEN CON UN SOLVENTE NO ACUOSO COMO BENZONITRILLO.
(18,19,20,21,22,23,24,25)

FOTO OXIDACIONES

TAMBIÉN SE HAN EFECTUADO EXPERIMENTOS EN LOS QUE SE
OBTIENE LA PIRIDINA CORRESPONDIENTE MEDIANTE LA FOTO
OXIDACIÓN DE LAS 1,4-DIHDROPIRIDINAS;ALGUNAS VECES
UTILIZANDO LÁMPARAS DE MERCURIO EN PRESENCIA DE AIRE
U OXÍGENO, ALGUNAS OTRAS IRRADIANDO EN ACETONITRILLO
EN PRESENCIA DE OXÍGENO ó NITRÓGENO. (17)

ORIGEN DE LA TIERRA BENTONITICA

EN ALEMANIA SE DESCUBRIERON EN EL AÑO DE 1905, CONSIDERABLES CAPAS DE ARCILLA LAS CUALES TENÍAN LAS MISMAS PROPIEDADES QUE LAS TIERRAS FULLER AMERICANAS EMPLEADAS PARA LA PURIFICACIÓN DE ACEITES Y GRASAS.

EN MÉXICO SE ESTABLECIÓ EN 1965 LA COMPAÑÍA TONSIL MEXICANA S.A. DE C.V. LA CUAL INICIÓ LA EXPLOTACIÓN DE FONDOS MINEROS ARCILLOSOS LOCALIZADOS EN ZONAS - ÁRIDAS DE MÉXICO COMO SON LOS ESTADOS DE MORELOS, DURANGO Y TLAXCALA, ENCONTRÁNDOSE QUE DICHAS ARCILLAS TIENEN CARACTERÍSTICAS SIMILARES A LAS TIERRAS FULLER Y A LAS ARCILLAS ALEMANAS.

ACTUALMENTE MÉXICO DISPONE DE TONSIL (NOMBRE COMERCIAL DE LAS ARCILLAS BENTONÍTICAS), PARA LA REFINACIÓN DE ACEITES, GRASAS, HIDROCARBUROS Y CERAS DE TODO TIPO, PARA LA DECOLORACIÓN DE ÉSTAS ASÍ COMO DE JABONES, AZUFRE Y OTROS PRODUCTOS ORGÁNICOS; CUYA COMPOSICIÓN QUÍMICA ES LA DE UN HIDROSILICATO DE ALUMINIO CON ALGÚN CONTENIDO DE ÓXIDOS DE FIERRO Y MAGNESIO, POSTERIORMENTE SE FILTRA, SE LAVA PARA ELIMINAR EL EXCESO DE ÁCIDO Y SE SECA A UNA TEMPERATURA - APROXIMADA DE 120°C, CONTENIENDO FINALMENTE, DE 0.2 A 0.3% DE ÁCIDO RESIDUAL. (26, 27)

LOS SILICATOS

LOS SILICATOS PUEDEN SER NATURALES Y ARTIFICIALES; LOS PRIMEROS ABUNDAN EN LA CORTEZA TERRESTRE Y CONSTITUYEN LA MAYOR PARTE DE LOS MINERALES Y DE LAS ROCAS Y TIENEN FÓRMULAS MUY COMPLEJAS.

LA CLASIFICACIÓN MÁS UTILIZADA DE LOS SILICATOS ES LA DE STRUNZ, SEGÚN LA CUAL LOS DIVERSOS MINERALES SE SUBDIVIDEN DEL MODO SIGUIENTE: (5)

A.- NESOSILICATOS

SILICATOS A ESTRUCTURAS INSULARES O GRUPOS AISLADOS DE TETRAEDROS.

B.- SEROSILICATOS

SILICATOS A GRUPOS.

C.- FILOSILICATOS

SILICATOS EN ESTRATOS LAMINARES.

D.- TECTOSILICATOS

SILICATOS TRIDIMENSIONALES.

NUESTRO PUNTO DE ATENCIÓN SERÁ PARA LOS FILOSILICATOS; DE LOS CUALES MENCIONAREMOS LAS SUBCLASES QUE LOS COMPONEN:

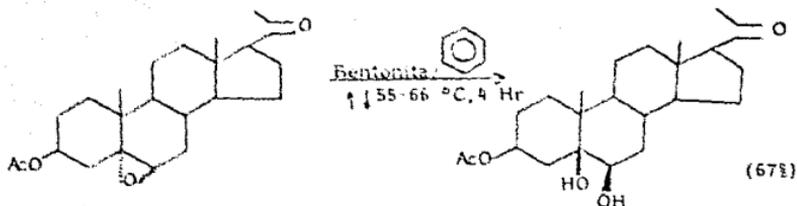
	SUBCLASE
FILOSILICATOS	KAOLINITA
	SERPENTINA
	PIROFILITA
	TALCO
	MONTMORILONITA *
	VERMICULITA

ENFOCÁNDOSE ESPECIALMENTE EN LA SUBCLASE MONTMORILONITA $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot x H_2O$, YA QUE A ESTA SUBCLASE PERTENECE LA ARCILLA BENTONÍTICA EMPLEADA EN LA OXIDACIÓN DE LAS 1,4-DIHIPOFIRIDINAS - DE NUESTRO ESTUDIO.

EL USO DE ESTA ARCILLA BENTONÍTICA (TONSIL) COMO SOPORTE DE REACTIVOS Y/O CATALIZADOR DE REACCIÓN SE HA DESARROLLADO DURANTE LOS ÚLTIMOS AÑOS. SE HA OBSERVADO QUE ESTA ARCILLA SIRVE PARA UNA GRAN DIVERSIDAD DE REACCIONES COMO:

EJEMPLO:

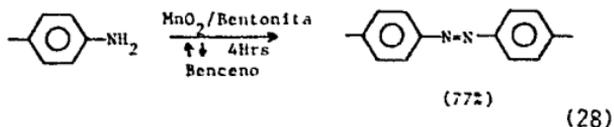
- APERTURA REGIOESPECÍFICA DE OXIRANOS.



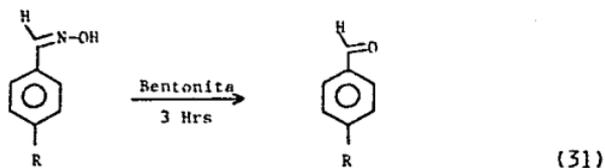
(57%)

(26)

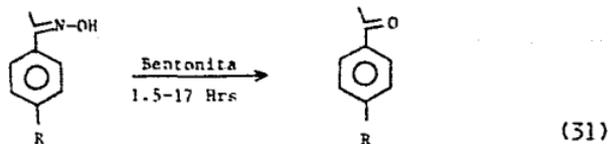
- OBTENCIÓN DE COMPUESTOS AZO USANDO $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BENTONITA}$
Y $\text{MnO}_2/\text{BENTONITA}$



- REGENERACIÓN DE GRUPOS CARBONILO DE ALDEHÍDOS Y
CETONAS, A PARTIR DE LA OXIMA CORRESPONDIENTE



R	2
Me	96
OH	86



R	2
Me	99
NO_2	88

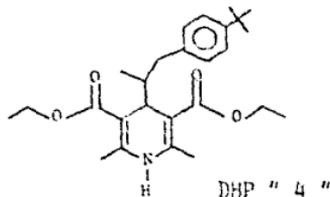
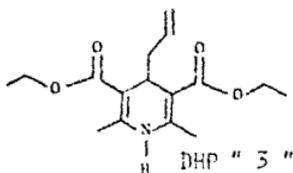
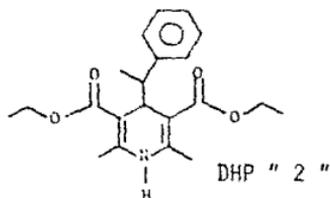
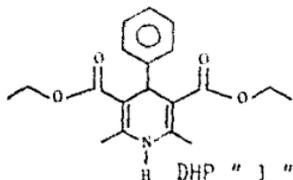
R E S U L T A D O S

Y

D I S C U S I O N

III RESULTADOS Y DISCUSION

LAS 1,4-DIHIROPYRIDINAS (1 A 4) SINTETIZADAS EN ESTE TRABAJO FUERON OBTENIDAS SIGUIENDO EL MÉTODO DE HÄNTZSCH, POR UNA REACCIÓN DE CONDENSACIÓN ENTRE ACETOACETATO DE ETILO, AMONÍACO Y DIFERENTES ALDEHÍDOS.



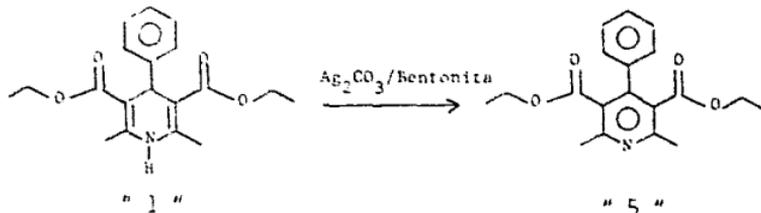
TODOS ELLOS GUARDAN UNA RELACIÓN ESTRUCTURAL BASTANTE ESTRECHA, DIFERENCIÁNDOSE ÚNICAMENTE POR EL TIPO DE SUSTITUYENTE EN POSICIÓN 4. ASÍ LA DIHIROPYRIDINA " 1 " TIENE COMO SUSTITUYENTE EN 4 UN RADICAL FENILO, EL COMPUESTO " 2 " TIENE UN RADICAL BENCÍLICO EN POSICIÓN 4, MIENTRAS QUE " 3 " TIENE UN RADICAL ALÍLICO Y FINALMENTE " 4 " TIENE UN RADICAL EN DONDE UN CARBONO SECUNDARIO SE UNE AL ANILLO HETEROCÍCLICO.

DE IGUAL MANERA, EN LA ESPECTROSCOPIA UTILIZADA PARA SU CARACTERIZACIÓN (I.R., RMN¹H, E.M.), SE OBSERVAN ALGUNAS SEÑALES COMUNES EN TODOS ELLOS. ASÍ POR --- EJEMPLO EN SUS CORRESPONDIENTES ESPECTROS DE INFRA--- ROJO APARECEN: UNA BANDA BASTANTE FINA CARACTERÍSTICA DE AMINAS SECUNDARIAS, EN 3340 cm^{-1} Y ASIGNADA AL ENLACE N-H; UNA SEÑAL EN 1720 cm^{-1} ATRIBUÍDA AL ENLACE C=O Y UNA SEÑAL EN 1640 cm^{-1} ATRIBUIBLE AL ENLACE C=C.

MIENTRAS QUE EN RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDRÓGENO TAMBIÉN SE OBSERVAN SEÑALES COMUNES A TODAS LAS 1,4-DIHIROPYRIDINAS PREPARADAS Y ESTAS SON: UNA SEÑAL AMPLIA EN 5.75 PPM ATRIBUÍDA AL ENLACE N-H, UN CUARTETO ATRIBUIBLE A LOS METILENOS DEL GRUPO CARBETOXI ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), UNA SEÑAL TRIPLE EN 1.25 PPM - DEBIDO AL METILLO DEL GRUPO CARBETOXI ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) Y FINALMENTE UNA SEÑAL SIMPLE EN 2.3 PPM ASIGNADA AL RADICAL METILO EN POSICIONES 2 Y 6 DE LA DIHIROPYRIDINA.

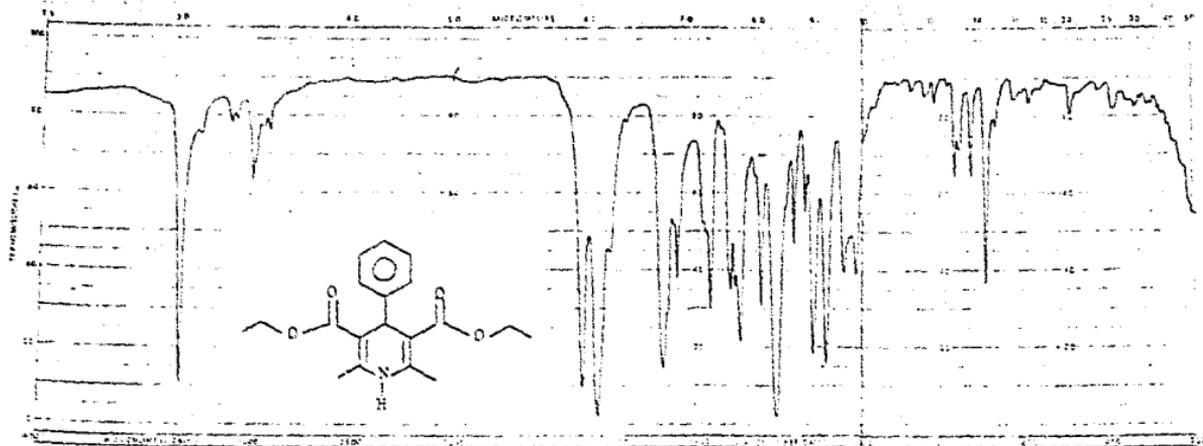
EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS ENCONTRAMOS TAMBIÉN SIMILITUD EN LAS SEÑALES OBTENIDAS. EL IÓN MOLECULAR DE M⁺327 QUE ES IGUAL AL PESO MOLECULAR Y UN PICO BASE A 250 M/2.

DENTRO DE LOS OBJETIVOS PLANTEADOS ESTÁ EL DE CORROBORAR LAS PROPIEDADES OXIDANTES DEL CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN UNA ARCILLA BENTONÍTICA, LO CUAL FUE COMPROBADO AL OXIDAR LA 1,4-DIHIROPYRIDINA " 1 " A SU CORRESPONDIENTE PIRIDINA " 5 ". (29).



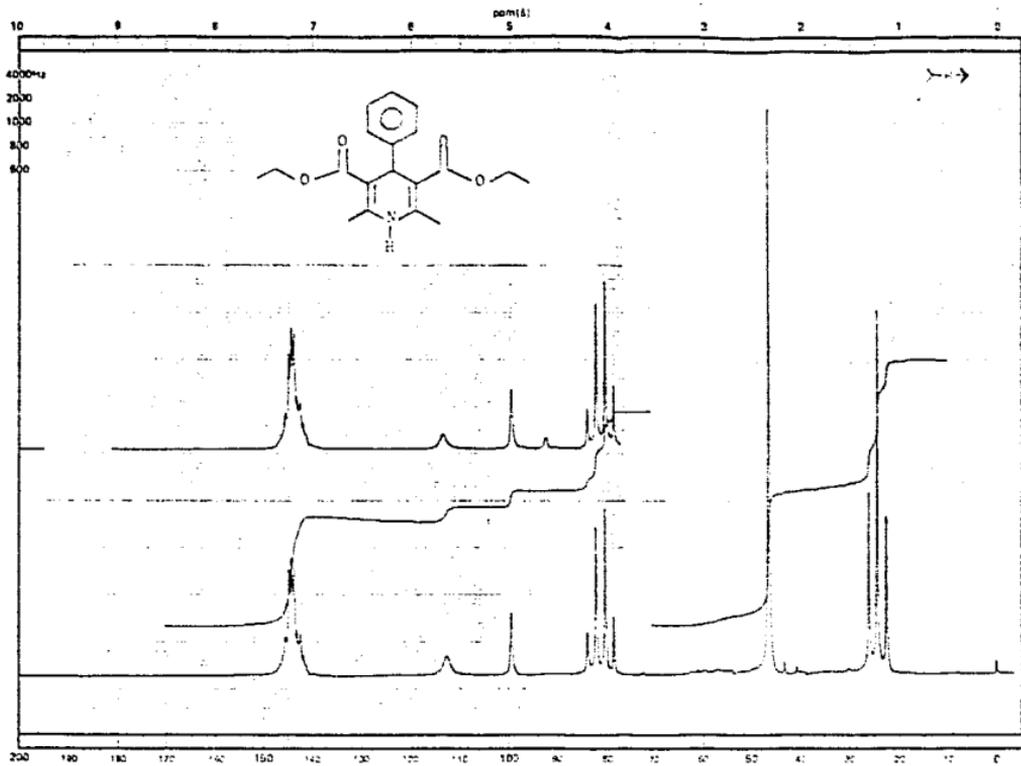
DE LA REACCIÓN ENTRE LA 3,5-DICARBETOXI-4-FENIL-2,6-DIMETIL-1,4-DIHIROPIDRIDINA (" 1 ") (ESPECTROS 1 Y 2) Y EL CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN BENTONITA, SE AISLA UN SÓLIDO COLOR AMARILLO PÁLIDO CON PUNTO DE FUSIÓN DE 63° C, EN UN RENDIMIENTO DEL 49 %, PRODUCTO QUE TANTO EN I.R. COMO EN RMN'H, NO MUESTRA UNA DE LAS SEÑALES CARACTERÍSTICAS DEL COMPUESTO " 1 ", ASÍ EN I.R. (ESPECTRO 3) DESAPARECE LA SEÑAL A ----- $\approx 3340 \text{ cm}^{-1}$ DEL ENLACE N-H, ESTA MISMA SEÑAL A --- 5.75 PPM TAMPOCO ES OBSERVADA EN RMN'H, ASÍ COMO LA SEÑAL EN 5.0 PPM CORRESPONDIENTE AL H EN POSICIÓN 4 (ESPECTRO 4).

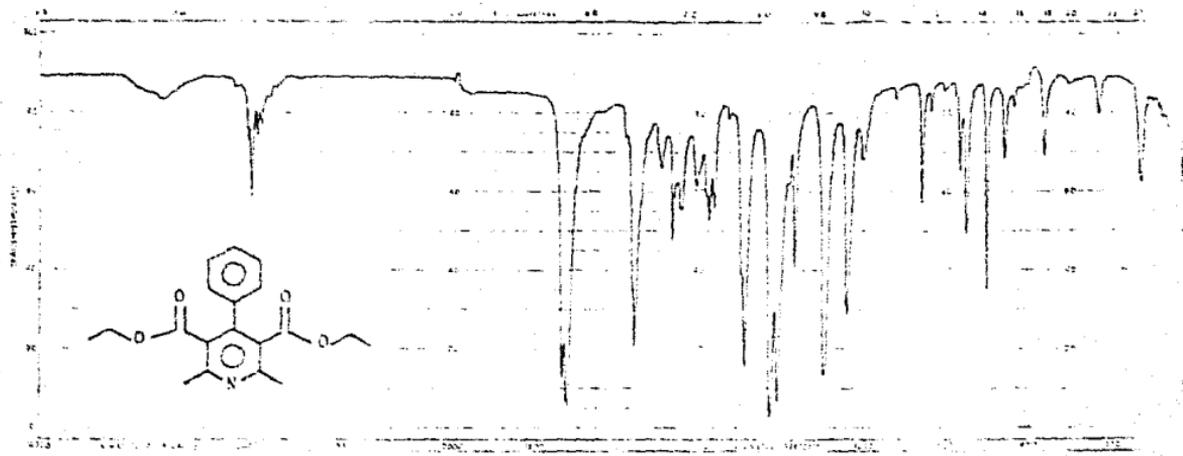
EL PRODUCTO OBTENIDO PRESENTA EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS UN IÓN MOLECULAR DE M^+ 327 Y UN PICO BASE A ---- 236 M/Z, QUE CORRESPONDE A LA 3,5-DICARBETOXY-4-FENIL-2,6-DIMETIL PIRIDINA (ESPECTRO 5).



ESPECTRO NO. 1

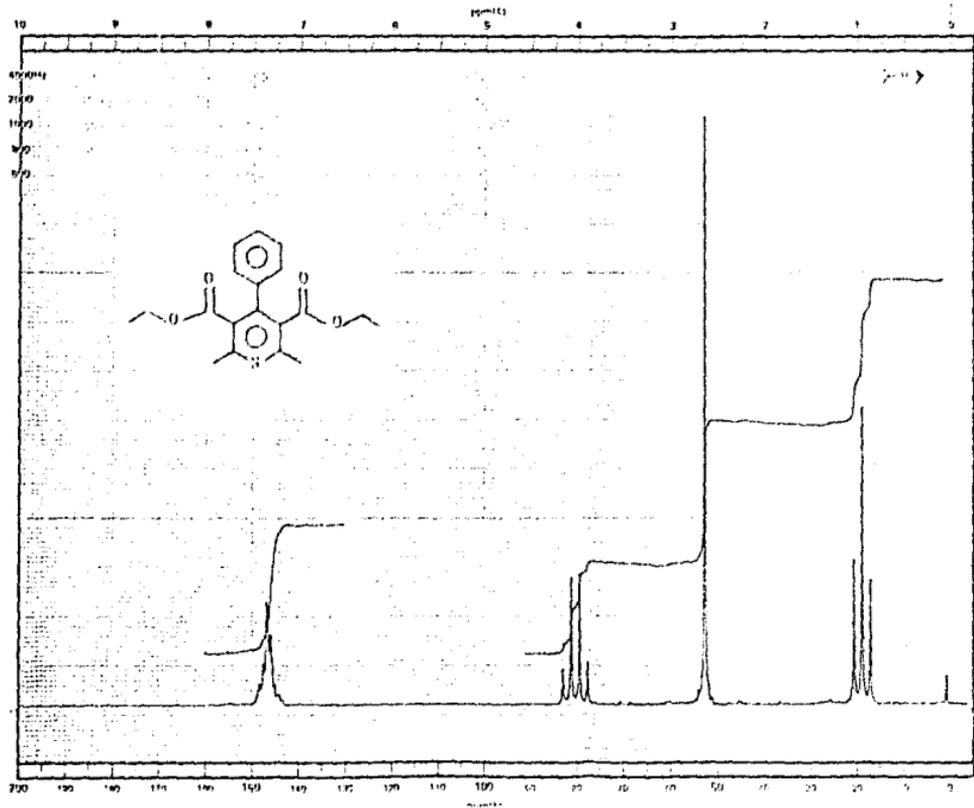
ESPECTRO NO. 2





ESPECTRO NO. 3

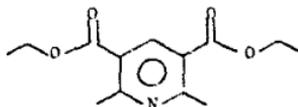
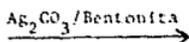
ESPECTRO NO. 4



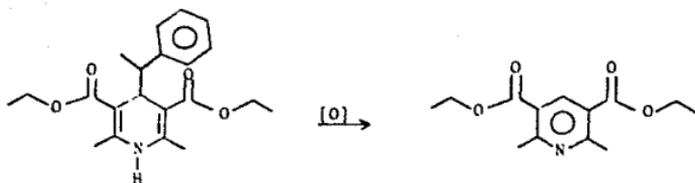
UNA VEZ CORROBORADO EL PODER OXIDANTE DEL CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN BENTONITA, Y DE ACUERDO AL OBJETIVO PRINCIPAL DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS, SE OXIDARON LAS 1,4-DIHIROPYRIDINAS " 2 ", " 3 " Y -- " 4 ".

ESTOS COMPUESTOS TIENEN EN POSICIÓN 4, DIFERENTES - SUSTITUYENTES, CON CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES -- BASTANTE DEFINIDAS (RADICAL ALÍLICO, BENCÍLICO Y SECUNDARIO), LOS CUALES FUERON PREPARADOS ESPECIALMENTE PARA CUMPLIR LAS METAS DE ESTE TRABAJO, EN EL CUAL SE PROPONE QUE DURANTE EL PROCESO DE OXIDACIÓN EL SUSTITUYENTE EN POSICIÓN 4 SEA ELIMINADO, Y CADA UNA DE ESTAS 1,4-DIHIROPYRIDINAS GENEREN RESPECTIVAMENTE EL MISMO PRODUCTO DE OXIDACIÓN, ES DECIR LA 3,5-DICARBOXI-2,6-DIMETIL PIRIDINA " 6 ".

- A) " 2 "
 B) " 3 "
 C) " 4 "



" 6 "



LA 3,5-DICARBETOXI-4-(1-METIL BENCIL)-2,6-DIMETIL 1,4-DIHIROPIDINA " 2 " PRESENTA EN SU ESPECTRO DE I.R. LAS SIGUIENTES BANDAS (ESPECTRO No. 6): EN 2980 cm^{-1} CARACTERÍSTICA DEL ENLACE C-H, EN 1690 cm^{-1} SE OBSERVA UNA BANDA ASIGNADA A UN ENLACE C=O Y EN 1490 cm^{-1} - UNA BANDA CARACTERÍSTICA DE UN DOBLE ENLACE C=N, FINALMENTE TAMBIÉN ES POSIBLE ASIGNAR UNA BANDA EN 800 cm^{-1} CARACTERÍSTICA DE COMPUESTOS AROMÁTICOS.

ÉSTA DIHIROPIDINA FUE PUESTA A REACCIONAR CON CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN LA ARCILLA BENTONÍTICA, SE AISLÓ UN PRODUCTO SÓLIDO DE COLOR AMARILLO PÁLIDO Y PUNTO DE FUSIÓN 63°C EN UN RENDIMIENTO DEL 55%.

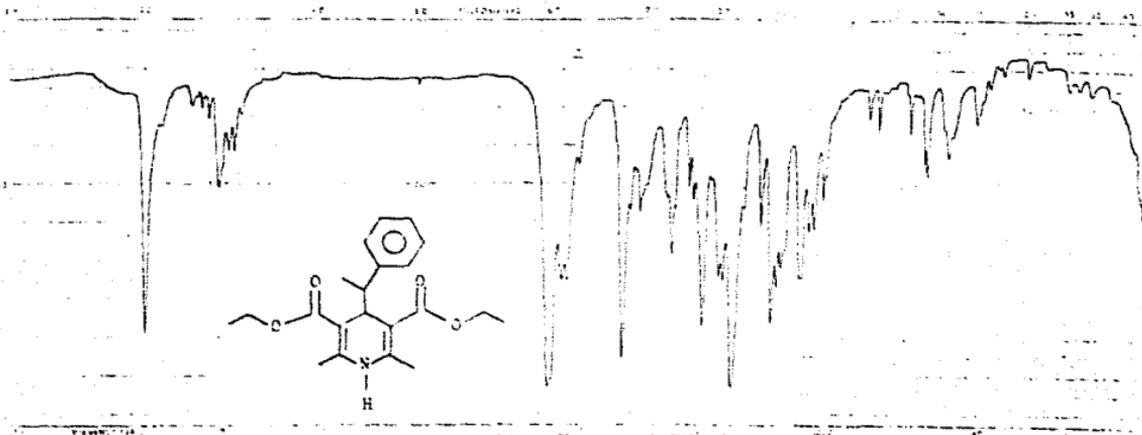
COMPARANDO EL ESPECTRO No. 6 CON EL DEL PRODUCTO DE OXIDACIÓN CON CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN BENTONITA DE " 2 " (ESPECTRO No.7), OBSERVAMOS PRINCIPALMENTE LAS SIGUIENTES DIFERENCIAS: EN EL ESPECTRO 6, SE OBSERVA EN 3455 cm^{-1} UNA BANDA ASIGNADA AL ENLACE N-H EN TANTO QUE EN EL ESPECTRO 7, DEL PRODUCTO OBTENIDO NO SE OBSERVA, INDICANDO UN CAMBIO EN EL SUSTRATO.

EN EL ESPECTRO DE RMN'H (ESPECTRO No. 8) LA DIHIROPIDINA " 2 " MUESTRA ENTRE 1.0 - 1.4 PPM SEÑALES ACOPLADAS CORRESPONDIENTES A LOS METILOS DE LOS GRUPOS CARBETOXI ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) Y EL METILO SOBRE CARBONO BENCÍLICO; EN 2.2 PPM SE OBSERVA UNA SEÑAL SIMPLE QUE INTEGRA PARA 6 HIDRÓGENOS ASIGNADA A LOS METILOS EN POSICIÓN 2 Y 6; EN

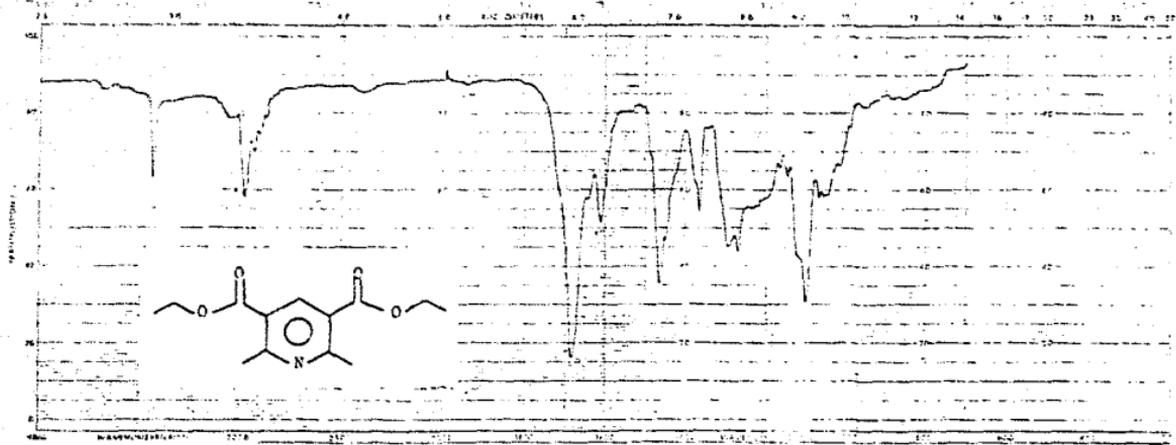
CONTRAMOS UNA SEÑAL CENTRADA EN 2.75 PPM QUE INTEGRA PARA UN HIDRÓGENO ASIGNADA AL HIDRÓGENO BENCÍLICO; - ENTRE 3.65 - 4.40 PPM SE OBSERVA UNA SEÑAL MÚLTIPLE QUE CORRESPONDE A DIFERENTES SEÑALES SOBREPUESTAS ASIGNADAS A LOS METILENOS DE LOS GRUPOS CARBETOXI ($O=C-O-CH_2-CH_3$) Y EL HIDRÓGENO EN POSICIÓN 4; SE OBSERVA UNA SEÑAL -- SIMPLE A 5.7 PPM QUE CORRESPONDE AL HIDRÓGENO SOBRE NITRÓGENO Y FINALMENTE OBSERVAMOS UNA SEÑAL EN 7.2 PPM CORRESPONDIENTE A LOS HIDRÓGENOS DEL ANILLO AROMÁTICO. POR OTRO LADO EN EL ESPECTRO DE RMN¹H (ESPECTRO No.9), DEL PRODUCTO DE OXIDACIÓN CORRESPONDIENTE MUESTRA EN 1.20 PPM UNA SEÑAL TRIPLE QUE INTEGRA PARA 6 HIDRÓGENOS LA CUAL ES ASIGNADA AL METILO DE LOS GRUPOS CARBETOXI ($O=C-O-CH_2-CH_3$); EN 2.85 PPM SE OBSERVA UNA SEÑAL SIMPLE QUE INTEGRA PARA SEIS HIDRÓGENOS Y ES ASIGNADA A LOS METILOS EN POSICIONES 2 Y 6; EN 4.40 PPM SE OBSERVA UN CUARTETO QUE INTEGRA PARA CUATRO HIDRÓGENOS ASIGNADOS AL METILENO DE LOS GRUPOS CARBETOXI ($O=C-O-CH_2-CH_3$), Y EN 8.65 PPM SE OBSERVA UNA SEÑAL SIMPLE QUE INTEGRA PARA UN HIDRÓGENO. HIDRÓGENO EN POSICIÓN 4.

ADEMÁS EL PRODUCTO OBTENIDO, PRESENTA EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS UN IÓN MOLECULAR DE M⁺ 251 Y UN PICO BASE A 205 M/Z (ESPECTRO No. 10).

DE ACUERDO A LOS DATOS ESPECTROSCÓPICOS LA ESTRUCTURA QUE SE PROPONE PARA EL PRODUCTO OBTENIDO ES LA ESPERADA, ES DECIR 3,5-DICARBETOXI-2,6-DIMETIL PIRIDINA " 6 ".

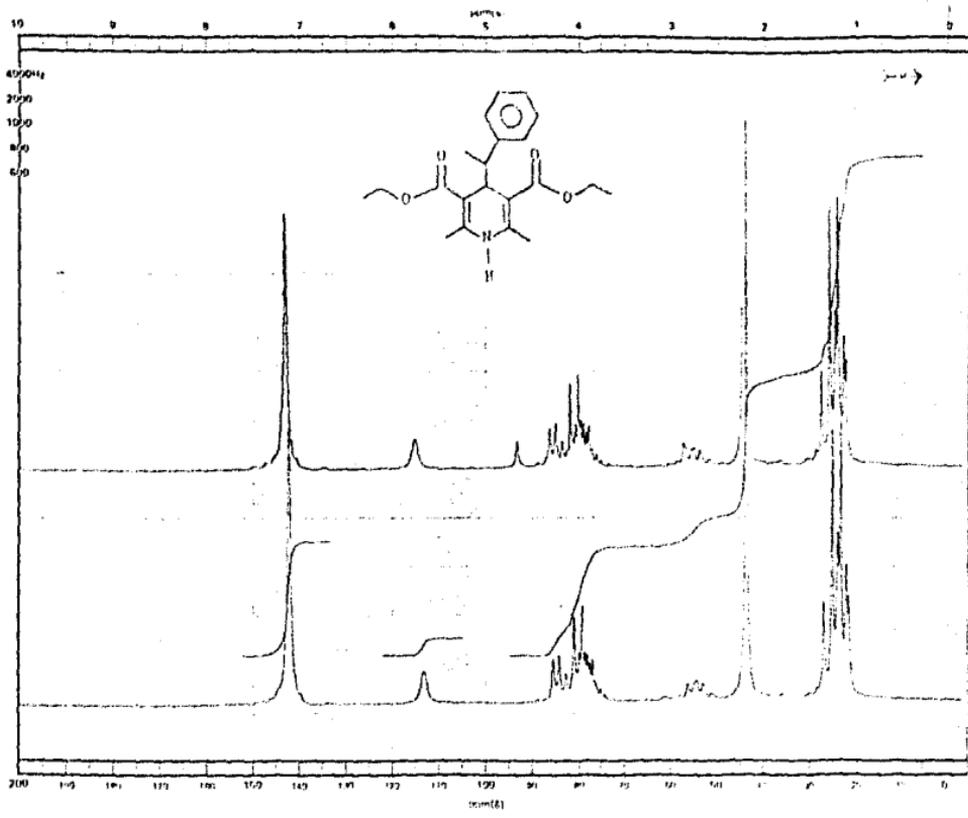


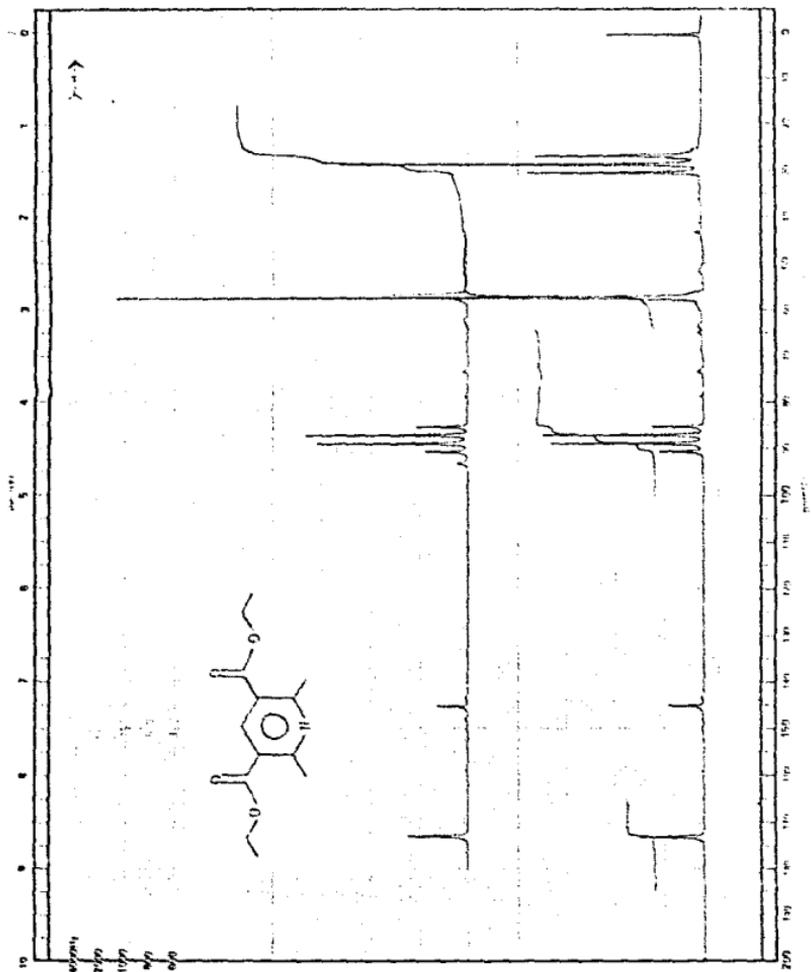
ESPECTRO NO.6



ESPECTRO NO. 7

ESPECTRO NO. 8

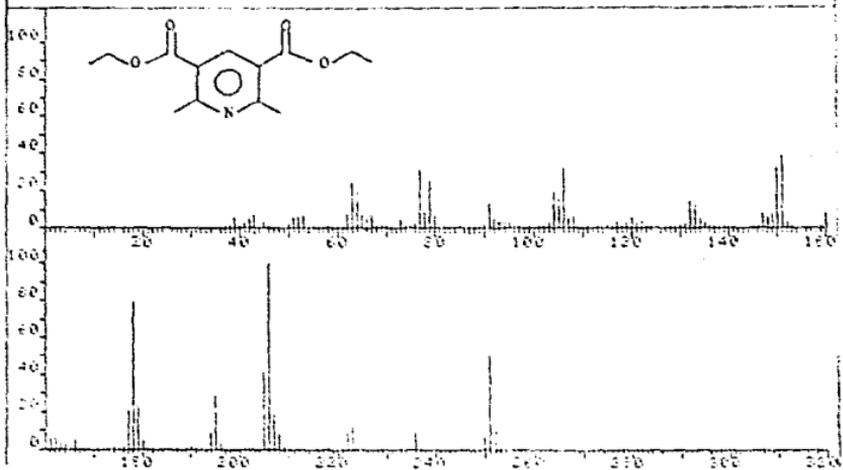




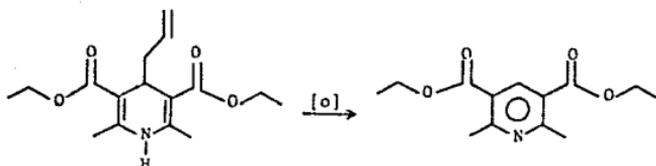
ESPECTRO NO. 9

PER	5419	SPECTRUM	5	RETENTION TIME	76
LRFGST 4:	200.0, 100.0	170.0, 70.0	251.1, 50.5	205.1, 41.6	
LAST 4:	251.1, 50.5	250.0, 10.4	253.0, 1.0	254.1, .0	

PAGE 1 Y = 1.00



ESPECTRO NO. 10

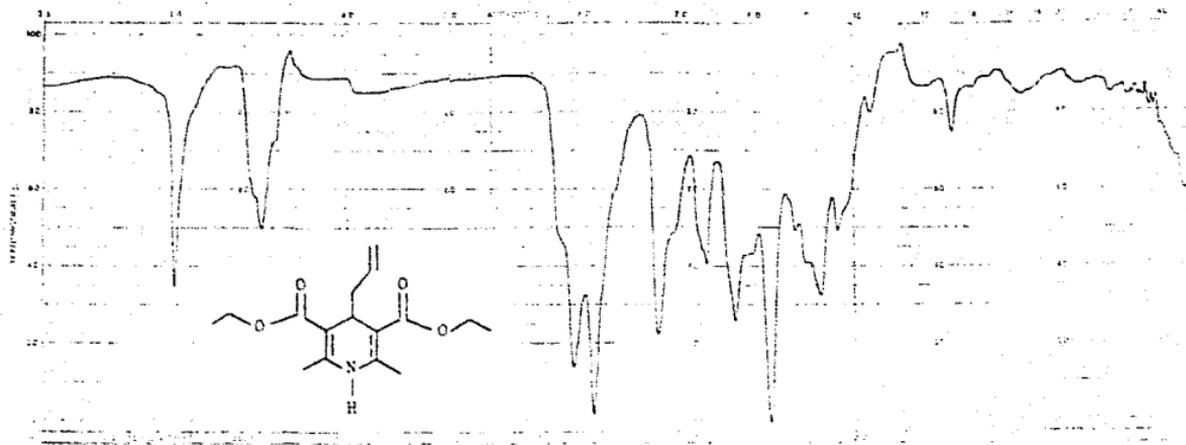


LA 3,5-DICARBETOXI-4-ALIL-2,6-DIMETIL-1,4-DIHIROPIDINA, " 3 " PRESENTA EN SU ESPECTRO DE INFRARROJO (ESPECTRO No. 11) LAS SIGUIENTES BANDAS: EN 2920 cm^{-1} CARACTERÍSTICA DEL ENLACE C-H, EN 1650 cm^{-1} SE OBSERVA UNA BANDA ASIGNADA A UN ENLACE C=O Y EN 1440 cm^{-1} UNA BANDA CARACTERÍSTICA DE UN DOBLE ENLACE C-N, FINALMENTE TAMBIÉN ES POSIBLE ASIGNAR UNA BANDA EN 800 cm^{-1} CARACTERÍSTICA DE COMPUESTOS AROMÁTICOS. ÉSTA DIHIROPIDINA FUE PUESTA A REACCIONAR CON CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN LA ARCILLA BENTONÍTICA Y SE AISLÓ UN PRODUCTO SÓLIDO DE COLOR AMARILLO PÁLIDO Y PUNTO DE FUSIÓN DE 65°C EN UN RENDIMIENTO DEL 68%. EL PRODUCTO DE OXIDACIÓN DE ESTA 1,4-DIHIROPIDINA DIÓ COMO RESULTADO UN ESPECTRO DE INFRARROJO QUE CORRESPONDE EXACTAMENTE AL MOSTRADO EN EL CASO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE LA 1,4-DIHIROPIDINA ANTERIOR (ESPECTRO No. 7). EN EL ESPECTRO DE RMN'H (ESPECTRO 12) DE LA DIHIROPIDINA " 3 ", MUESTRA A 0,7 - 1,6 PPM SEÑALES MÚLTIPLES ASIGNADAS AL METILO DE LOS GRUPOS CARBETOXI ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) Y A LOS HIDRÓGENOS ALÍLICOS; EN 2,3 PPM OBSERVAMOS UNA SEÑAL SIMPLE QUE INTEGRA PARA SEIS HIDRÓGENOS Y ES ASIGNADA A LOS METILOS EN POSICIONES 2 Y 6; EN 4,12 - 4,25 PPM SE OBSERVA UN CUARTETO QUE INTEGRA PARA CUATRO HIDRÓGENOS ASIGNADOS AL METILENO DE LOS GRUPOS CARBETOXI:

($O=C-O-CH_2-CH_3$) Y UNA SEÑAL MÚLTIPLE SOBREPUESTA CON LA ANTERIOR QUE INTEGRA PARA SEIS HIDRÓGENOS Y ES -- ASIGNADA A LOS HIDRÓGENOS VINÍLICOS TERMINALES $CH=CH_2$; EN 5-5.25 PPM SE OBSERVAN SEÑALES MÚLTIPLES QUE INTEGRA PARA DOS HIDRÓGENOS, ASIGNADAS AL HIDRÓGENO EN POSICIÓN 4 Y AL HIDRÓGENO VINÍLICO NO TERMINAL $CH_2=CH$, QUE INTEGRA PARA DOS HIDRÓGENOS; Y EN 7 PPM SE OBSERVA UNA SEÑAL SIMPLE QUE INTEGRA PARA UN HIDRÓGENO, HIDRÓGENO EN POSICIÓN 4.

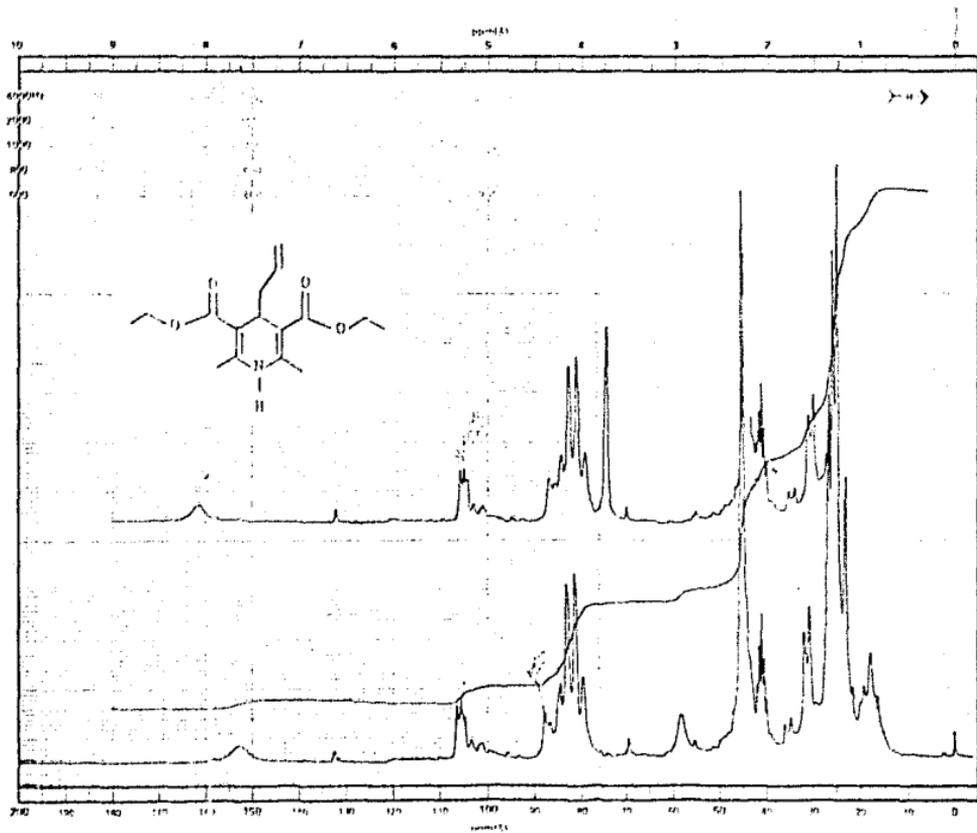
LA RMN'H DEL PRODUCTO DE OXIDACIÓN DE ESTA DIHIDROPIRIDINA, DÁ SEÑALES Y DESPLAZAMIENTOS IDÉNTICOS AL SISTEMA OBTENIDO CON LA 1,4-DIHIDROPIRIDINA " 2 ", LO QUE NOS CORROBORA DE QUE SE TRATA DEL MISMO PRODUCTO EN - AMBAS REACCIONES.

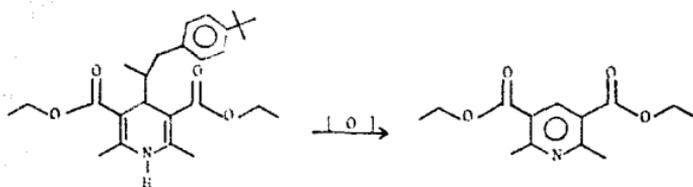
LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS PRESENTADA POR ESTE PRODUCTO ES SIMILAR A LA OBTENIDA POR EL COMPUESTO ANTERIOR (ESPECTRO NO. 10).



ESPECTRO NO. 11

ESPECTRO Nº. 12





LA 3,5-DICARBOXI-4-(2-(P-TERBUTIL)FENIL)ISOPROPIL-2,6-DIMETIL-1,4-DIHIROPIDINA " 4 " PRESENTA EN SU ESPECTRO DE I.R. (ESPECTRO No.13) LAS SIGUIENTES BANDAS: EN 2965 cm^{-1} CARACTERÍSTICA DEL ENLACE C-H, EN 1726 cm^{-1} SE OBSERVA UNA BANDA ASIGNADA A UN ENLACE C=O Y EN 1470 cm^{-1} UNA BANDA CARACTERÍSTICA DE UN DOBLE ENLACE C=N, FINALMENTE TAMBIÉN ES POSIBLE ASIGNAR UNA BANDA EN 800 cm^{-1} CARACTERÍSTICA DE COMPUESTOS AROMÁTICOS.

ESTA DIHIROPIDINA FUE PUESTA A REACCIONAR CON CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN LA ARCILLA BENTONÍ TICA SE AISLÓ UN PRODUCTO SÓLIDO DE COLOR AMARILLO PÁLIDO Y PUNTO DE FUSIÓN DE 63°C EN UN RENDIMIENTO DEL 50%.

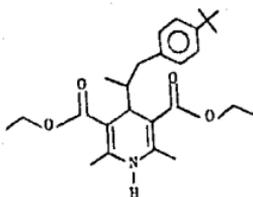
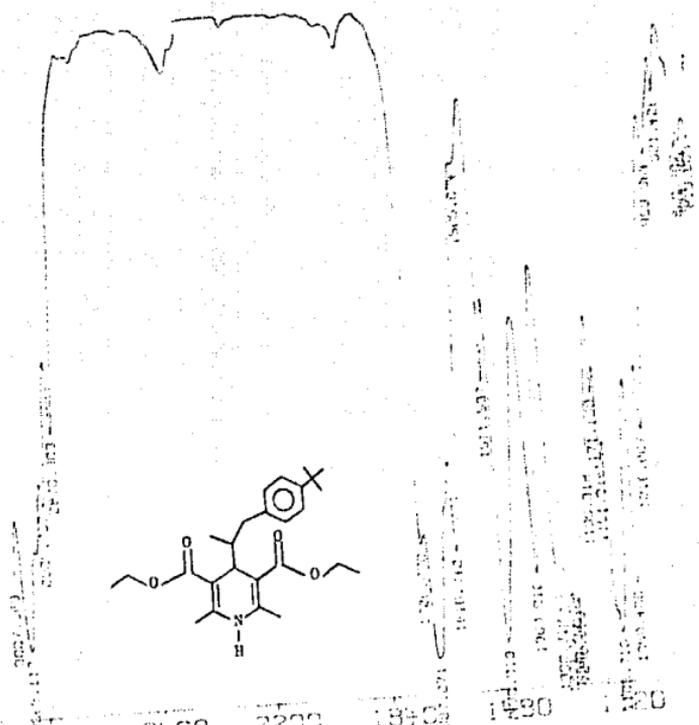
EL PRODUCTO DE OXIDACIÓN DE ESTA 1,4-DIHIROPIDINA DIÓ COMO RESULTADO UN ESPECTRO DE I.R. QUE CORRESPONDE EXACTAMENTE AL MOSTRADO EN EL CASO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE LA 1,4-DIHIROPIDINA " 2 " (ESPECTRO No.7).

LA RMN'H DEL PRODUCTO DE OXIDACIÓN DE ESTA MUESTRA DA SEÑALES Y DESPLAZAMIENTOS IDÉNTICOS AL SISTEMA OBTENIDO CON LA DIHIROPIDINA " 2 " (ESPECTRO No.9) Y A LOS DE LA DIHIROPIDINA " 3 ", LO QUE NOS CORRROBORA DE QUE SE TRATA DEL MISMO PRODUCTO EN LAS TRES REACCIONES.

DE ACUERDO A ESTOS DATOS ESPECTROSCÓPICOS LA ESTRUCTURA QUE SE PROPONE PARA EL PRODUCTO OBTENIDO ES LA ESPERADA, ES DECIR LA 3,5-DICARBÓTOXI-2,6-DIMETIL PIRIDINA. ADEMÁS EL PRODUCTO OBTENIDO PRESENTA UNA ESPECTROMETRÍA DE MASAS IGUAL A LA DE LA DIHIDROPIRIDINA " 2 " (ESPECTRO No. 10). OBSERVANDO ASÍ QUE EL PRODUCTO AISLADO - COINCIDE EN INFRARROJO, RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDRÓGENO Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON EL PRODUCTO "6".

ESPECTRO NO.13

700



3000 2920 2580 2200

WAVENUMBERS

P A R T E

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

IV PARTE EXPERIMENTAL

PARA LA OBTENCIÓN DE LAS 1,4-DIHIROPYRIDINAS UTILIZADAS, SE LLEVÓ A CABO UNA REACCIÓN DE CONDENSACIÓN ENTRE EL ACETOACETATO DE ETILO, AMONIACO Y ALDEHÍDOS.

LOS ALDEHÍDOS UTILIZADOS FUERON GRADO REACTIVO Y NO SE VERIFICÓ SU PUREZA.

LA PURIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS SE REALIZÓ POR CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA UTILIZANDO SÍLICA GEL -- (50 - 270 MALLAS) Y EL DESARROLLO DE LAS REACCIONES SE SIGUIERON POR MEDIO DE CROMATOPLACAS PREPARATIVAS DE SÍLICA GEL (F-254), USANDO COMO REVELADOR LUZ ULTRAVIOLETA.

TODOS LOS PRODUCTOS FUERON CARACTERIZADOS POR SUS CORRESPONDIENTES ESPECTROS DE INFRARROJO (I.R.), RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDRÓGENO (RMN¹H) Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS (E.M.).

LA ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDRÓGENO SE REALIZÓ EN UN APARATO F-80 A VARIAN, LA DE INFRARROJO EN UN APARATO PERKIN ELMER 337, EMPLEANDO BROMURO DE POTASIO, LOS ESPECTROS DE MASAS EN UN APARATO HEWLETT-PACKARD 5985 BGS/MS.

LOS PUNTOS DE FUSIÓN SE DETERMINARON EN UN APARATO FISHER-JONES Y NO ESTÁN CORREGIDOS.

CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN BENTONITA

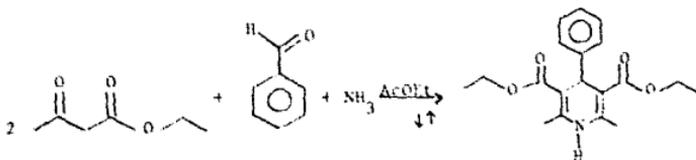
PARA LLEVAR A CABO LA PREPARACIÓN DEL CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN BENTONITA SE REALIZÓ LO SIGUIENTE:

EN UN MATRAZ SE COLOCAN 30 G DE LA BENTONITA, SE AÑADEN 34 G (200 MMOL) DE AgNO_3 EN 200 ML DE AGUA DESTILADA BAJO AGITACIÓN MAGNÉTICA.

POSTERIORMENTE SE AÑADEN LENTAMENTE A LA SUSPENSIÓN HOMOGÉNEA, UNA SOLUCIÓN DE 30 G (105 MMOL) DE $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (O 21 G, 210 MMOL DE KHCO_3), EN 300 ML DE AGUA DESTILADA.

UNA VEZ COMPLETADA LA ADICIÓN DE ESTA SOLUCIÓN SE AGITA DICHA MEZCLA POR ESPACIO DE 10 MIN. OBTENIÉNDOSE DE ESTA MANERA UN PRECIPITADO DE COLOR VERDE-AMARILLO, EL CUAL SE FILTRA Y SE SECA EN UN ROTAVAPOR DURANTE VARIAS HORAS.

OBTENCION DE LA 3,5-DICARBETOXI-4-FENIL-2,6-DIMETIL
1,4-DIHIIDROPIRIDINA " 1 "



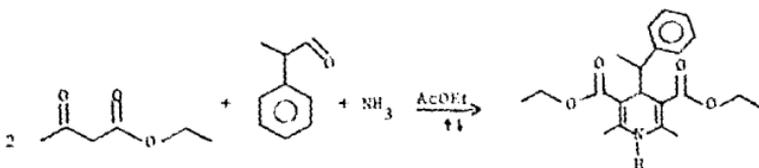
TODAS LAS DIHIIDROPIRIDINAS UTILIZADAS EN ESTE TRABAJO FUERON PREPARADAS SIGUIENDO EL MÉTODO DE HÄNTZSCH Y SÓLO SE VARIÓ EL ALDEHÍDO CORRESPONDIENTE.

EN UN EXPERIMENTO TÍPICO FUERON COLOCADOS EN UN MATRAZ DE BOLA 2 G (0.0149055 MOL) DE BENZALDEHÍDO, 3.86 G (0.0298106 MOL) DE ACETOACETATO DE ETILO Y 0.9 G (0.0149055 MOL) DE HIDRÓXIDO DE AMONIO CONCENTRADO, ESTA MEZCLA DE REACCIÓN SE COLOCÓ BAJO AGITACIÓN MAGNÉTICA Y TEMPERATURA DE REFLUJO, SIGUIENDO EL DESARROLLO DE LA REACCIÓN POR CROMATOGRFÍA EN CAPA FINA. DESPUÉS DE UN TIEMPO 3-4 HRS , LA MEZCLA DE REACCIÓN FUE ENFRIADA Y VERTIDA SOBRE HIELO. EL PRODUCTO FUE FILTRADO Y CROMATOGRFIADO EN UNA COLUMNA DE SÍLICA GEL UTILIZANDO COMO ELUYENTE UNA MEZCLA DE HEXANO/ACETATO DE ETILO. OBTENIÉNDOSE FINALMENTE CRISTALES DE COLOR AMARILLO, CON PUNTO DE FUSIÓN DE 147-149° C Y EN UN RENDIMIENTO DEL 45 %.

I.R. (KBR): 3340 cm^{-1} ; 1720 cm^{-1} ; 1640 cm^{-1}

RMN¹H (CDCl₃, 80 MHz): 1.25 PPM (6H, t, O=C-O-CH₂-CH₃);
2.3 PPM (6H, s, Me 2 y 6); 5.75 PPM (4H, q,
O=C-O-CH₂-CH₃).

OBTENCIÓN DE LA 3,5-DICARBOXI-4-(1-METIL) BENCIL
2,6-DIMETIL-1,4-DIHIIDROPIRIDINA " 2 "



LA 1,4-DIHIIDROPIRIDINA " 2 " FUE PREPARADA Y PURIFI
CADA EN FORMA SIMILAR AL COMPUESTO " 1 " OBTENIENDO
SE FINALMENTE CRISTALES AMARILLOS.

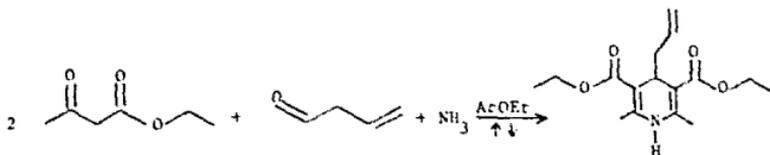
PUNTO DE FUSIÓN 126 ° C

RENDIMIENTO 41 %

I.R. (KRS): 3440 cm^{-1} ; 2980 cm^{-1} ; 1690 cm^{-1} ; 1490 cm^{-1} ;
800 cm^{-1}

RMN¹H (CDCl₃, 80 MHz): 1.20 PPM (6H, T, O=C-O-CH₂-CH₃);
2.20 PPM (6H, S, Me 2 Y 6); 4.00 PPM (4H, Q,
O=C-O-CH₂-CH₃); 7.10 PPM (1H, S, POSICIÓN 4).

OBTENCION DE LA 3,5-DICARBETOXI-4-ALIL-2,6-DIMETIL
1,4-DIHIROPIDRIDINA " 3 "



LA 1,4-DIHIROPIDRIDINA " 3 " FUE PREPARADA Y PURIFI
CADA EN FORMA SIMILAR AL COMPUESTO " 1 " OBTENIÉND
SE FINALMENTE CRISTALES AMARILLOS.

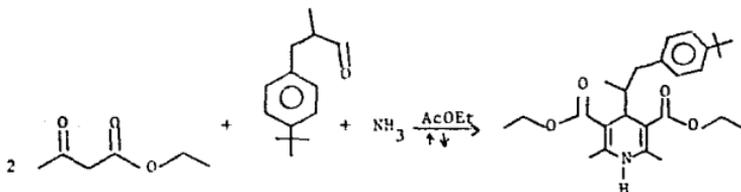
PUNTO DE FUSIÓN 82-93° C

RENDIMIENTO 65 %

I.R. (KBR): 3340 cm^{-1} ; 2920 cm^{-1} ; 1650 cm^{-1} ; 1480 cm^{-1} ;
800 cm^{-1}

RMN¹H [(CD₃)₂CO (80 MHz)]: 1.25 PPM (6H, T, O=C-O-CH₂-CH₃);
2.50 PPM (6H, S, ME 2 Y 6); 4.10 PPM (4H, Q,
O=C-O-CH₂-CH₃); 5.60 PPM (1H, S, POSICIÓN 4).

OBTENCION DE LA 3,5-DICARBETOXI-4-12-(P-TERBUTIL)
FENIL} PROPIL-2,6-DIMETIL-1,4-DIHIIDROPIRIDINA " 4 "



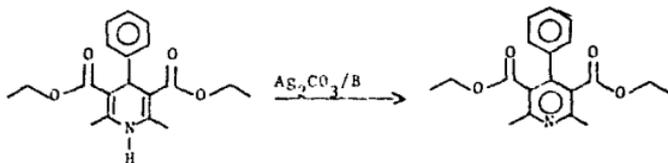
LA 1,4-DIHIIDROPIRIDINA " 4 " FUE PREPARADA Y PURIFI
CADA EN FORMA SIMILAR AL COMPUESTO " 1 " OBTENIENDO
SE FINALMENTE CRISTALES AMARILLOS.

PUNTO DE FUSIÓN 67° C

RENDIMIENTO 54 %

I.R. (KBR): 3438 cm^{-1} ; 2965 cm^{-1} ; 1726 cm^{-1} ; 1470 cm^{-1} ;
800 cm^{-1}

OBTENCION DE LA 3,5-DICARBETOXI-4-FENIL-2,6-DIMETIL
PIRIDINA " 5 "



EN UN MATRAZ BOLA, FUERON COLOCADOS 0.5 G DEL ESTER DE HÄNTZSCH " 1 ", 3.0 G DEL REACTIVO SOPORTADO --- (Ag₂CO₃ / BENTONITA) Y 50 ML DE ACETATO DE ETILO, BAJO AGITACIÓN MAGNÉTICA Y A TEMPERATURA DE REFLUJO DURANTE 3 HRS (EL AVANCE DE LA REACCIÓN SE SIGUIÓ - POR CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA), DESPUÉS DE LAS CUA LES LA MEZCLA DE REACCIÓN FUE FILTRADA A TRAVÉS DE CELITA CONCENTRADA; CROMATOGRAFIADA A TRAVÉS DE UNA COLUMNA DE SÍLICA GEL. OBTENIÉNDOSE UN SÓLIDO DE - COLOR AMARILLO PÁLIDO CON PUNTO DE FUSIÓN 63° C Y EN UN RENDIMIENTO DEL 49 %, QUE ADEMÁS MUESTRA LOS SIGUIENTES DATOS ESPECTROSCÓPICOS.

I.R. (KBR): 2980 cm⁻¹; 1720 cm⁻¹

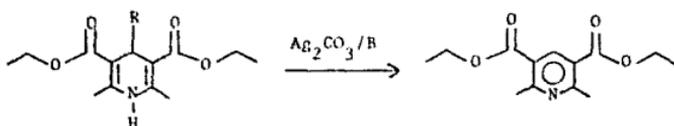
RMN¹H (CDCl₃, 80 MHz): 0.95 PPM (6H, t, O=C-O-CH₂-CH₃);

2.65 PPM (6H, s, ME 2 Y 6); 4.00 PPM (4H, o,

O=C-O-CH₂-CH₃); 7.35 PPM (M, POSICIÓN 4).

E.M.: m⁺ = 327

OBTENCION DE LA 3,5-DICARBETOXI-2,6-DIMETIL PIRIDINA
" 6 "



R_1 = SECUNDARIO R_2 = ALÍLICO R_3 = BENCÍLICO

EN UN EXPERIMENTO TÍPICO SE COLOCARON 0.5 G DEL ESTER DE HÄNTZSCH, " 2 ", " 3 " Y " 4 ", 3.0 G DEL REACTIVO SOPORTADO (Ag_2CO_3 / BENTONITA) Y 50 ML DE ACETATO DE ETILO, BAJO AGITACIÓN MAGNÉTICA Y A TEMPERATURA DE - REFLUJO DURANTE R_1 = 8 HRS, R_2 = 3 HRS, R_3 = 4 HRS, EL AVANCE DE LAS REACCIONES SE SIGUIERON POR CROMATO GRAFÍA EN CAPA FINA. OBTENIÉNDOSE EN CADA CASO UN SÓLIDO DE COLOR AMARILLO PÁLIDO CON PUNTO DE FUSIÓN $63^\circ C$ Y EN UN RENDIMIENTO DE R_1 = 50 %, R_2 = 68 % Y R_3 = 55 %.

ADÉMÁS MUESTRAN LOS SIGUIENTES DATOS ESPECTROSCÓPICOS.

I.R. (KBR): 2970 cm^{-1} ; 1720 cm^{-1}

RMN'H ($CDCl_3$, 80 MHz): T = 1.20 PPM; S = 2.86 PPM;

Q = 4.40 PPM; S = 8.65 PPM

E.M.: M^+ = 251

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

V CONCLUSIONES

EL CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN UNA ARCILLA BENTONÍTICA ES UN BUEN AGENTE OXIDANTE DE 1,4-DIHIDROPIRIDINAS PARA OBTENER SU CORRESPONDIENTE PRODUCTO DE OXIDACIÓN (PIRIDINA) CON BUENOS RENDIMIENTOS.

EN BASE A LOS RESULTADOS OBTENIDOS, SE CONCLUYE QUE DURANTE EL PROCESO DE OXIDACIÓN SI EL SUSTITUYENTE EN POSICIÓN 4 DA LUGAR A LA FORMACIÓN DE UN INTERMEDIARIO DE REACCIÓN ESTABLE, ESTE SUSTITUYENTE ES ELIMINADO PRODUCIÉNDOSE EN TODOS LOS CASOS LA MISMA PIRIDINA COMO PRODUCTO FINAL. EN CASO EN EL QUE EL INTERMEDIARIO A FORMARSE NO SEA ESTABLE, ENTONCES LA PIRIDINA PRODUCIDA CONTIENE AL RADICAL EN ESTA POSICIÓN.

LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA OBTENER PIRIDINAS POR ESTE MÉTODO SON SUAVES Y LA PURIFICACIÓN DEL PRODUCTO SE REMITE A UNA FILTRACIÓN DE LA MEZCLA DE REACCIÓN Y CROMATOGRFÍA EN COLUMNA Y/O PREPARATIVA.

SE SUGIERE EL USO DE OTROS AGENTES OXIDANTES SOPORTADOS EN ARCILLA BENTONÍTICA, PARA LLEVAR A CABO LA TRANSFORMACIÓN DE 1,4-DIHIDROPIRIDINAS A LA PIRIDINA CORRESPONDIENTE COMO POR EJEMPLO HNO_2 , MnO_2 , ETC. CON EL PROPÓSITO DE QUE EL COSTO ECONÓMICO POR REACCIÓN SE ABATA.

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

- 1.- A. HÄNTZSCH; ANN.; (1882), 215, 1
- 2.- B. LOEV, S. KENNETH; J. ORG. CHEM., (1965), 30 (6), 1914-16
- 3.- F. ENGELMANN; ANN.; (1885), 231, 37
- 4.- A. JEURENAUD; BER.; (1888), 21, 1783
- 5.- MONITOR ENCICLOPEDIA SALVAT PARA TODOS
SALVAT EDITORES DE MÉXICO, S.A.
SAN SEBASTIAN, 1965.
- 6.- HOLUM J. R.
PRINCIPIOS DE FISICOQUÍMICA, QUÍMICA ORGÁNICA
Y BIOQUÍMICA
EDITORIAL LIMUSA, S.A.
MÉXICO, D.F., 1979.
- 7.- ROBERTS J.D., STEWART R., CASERIO M.C.
QUÍMICA ORGÁNICA DE METANO A MACROMOLÉCULAS
FONDO EDUCATIVO INTERAMERICANO, S.A.
CALIFORNIA, 1974.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

39

- 8.- MARCH J.
ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY REACTIONS,
MECHANISMS AND STRUCTURE
SECOND EDITION
MCGRAW-HILL KOGAKUSHA, LTD
TOKYO, JAPAN 1977.

- 9.- ALLINGER N.L., CAVA M.P.
QUÍMICA ORGÁNICA
EDITORIAL REVERTÉ, S.A.
ESPAÑA 1973.

- 10.- MORRISON R.N. AND BOYD R.T.
QUÍMICA ORGÁNICA
SEGUNDA EDICIÓN EN ESPAÑOL
FONDO EDUCATIVO INTERAMERICANO, S.A.
MÉXICO, D.F. 1985.

- 11.- KUMATE J.
ANTIBIÓTICOS Y QUIMIOTERÁPICOS
EDITOR FRANCISCO MÉNDEZ CERVANTES
MÉXICO, D.F. 1981

- 12.- GOODMAN L.S., GILMAN A.
BASES FARMACOLÓGICAS DE LA TERAPÉUTICA
QUINTA EDICIÓN
EDITORIAL INTERAMERICANA
MÉXICO, D.F., 1978.
- 13.- B. LOEV AND K.M. SNADER; J. ORG. CHEM.,
(1965), 30, 1914
- 14.- R.P. MARIELLA, ORG. SYN., COLL. (1963), 4, 210
- 15.- PAGUETTE L.A.
PRINCIPLES OF MODERN HETEROCYCLIC CHEMISTRY
THE BENJAMÍN/CUMMINGS PUBLISHING COMPANY, INC.
1968.
- 16.- U. EISNER, M.M. SADEGHI, W.P. HAMBRIGHT;
TETRAHEDRON LETT. (1978), 3, 303-6
- 17.- O. MITSUNOBU, S. MATSUMOTO, M. WADA, H. MOSUCHA;
BULL. CHEM. SOC. JAP. (1972), 45 (5), 1453-7
- 18.- H. BERGE, P. JEROSCHEWSKI, K. TELLERT; 106, 376
(Cl. C07D), 12 JUN 1974, APPL. 171 446, 08 JUN 1973

- 19.- R.D. BRAUN, K.S.V. SANTHANAM, P.J. ELVING;
J. AM. CHEM. Soc. (1975), 97 (10), 2591-8
- 20.- J. STRADINS, I. BEILIS, L. WDRIKJIS, G. DUBURS,
A.E. SAUSINS; KHIM. GETEROTZKL SODIN, (1975),
11, 1525-9
- 21.- J. STRADINS, I. BEILIS, G. DUBURS, T.L. SLONSKAYA;
LATV. PSR. ZINAT. AKAD. VESTIS, KIN. SERV. (1978),
3, 372
- 22.- V. SKALA, J. VOLKE, V. OHANKA, J. KUTHAN;
CZECH. 179-679 (CL C07D213/00), 15 JUL 1979,
APPL 75/4, 753, 04 JUL 1975
- 23.- G. ABOUT-ELENTEN, J. RIESER, N. ISMAIL,
K. WALLENFELS; Z. NATURFORSCH B; AMORG. CHEM.
ORG. CHEM. (1981), 36 B (3), 386-90
- 24.- J. LUDWIK, J. KLIMA, J. VOLKE, A. KUSFURST,
J. KUTHAN; J. ELECTROANAL. CHEM. INTERFACIAL
ELECTROCHEM. (1982), 138 (1), 131-8

- 25.- J. KLIMA, J. LUDVIK, J. VOLK, M. KRÍKAVA,
V. SKALA, S. KUTAN; J. ELECTROANAL CHEM.
INTERFACIAL ELECTROCHEMICAL. (1984), 161 (1),
205-11
- 26.- DOMÍNGUEZ A.
APERTURA DE EPOXIDOS CON TIERRA BENTONITICA
TESIS LICENCIATURA I.Q. U.N.A.M. (1982).
- 27.- PENIERES J.G.
ESTUDIO QUÍMICO DE STEVIA SERRATA ROBINSON
TESIS LICENCIATURA F.E.S.C. U.N.A.M. (1979).
- 28.- GALINDO A.
FORMACIÓN DE AZOCOMPUESTOS A PARTIR DE ANILINAS
VÍA OXIDACIÓN CON MnO_2 SOPORTANDO EN BENTONITA
TESIS LICENCIATURA F.É.S.C. U.N.A.M. (1989).
- 29.- O.M. GRISHIM, A.A. YANIKOV; ZH. OBSSHCH KHIM.
(1973), 43 (6), 1342-5.
- 30.- CHARLOT C.
QUÍMICA ANALÍTICA
EDITORIAL TORAY-MASSON, S.A.
ESPAÑA 1971.

- 31.- C. ALVAREZ, A. CANO, V. RIVERA, C. MÁRQUEZ;
SYNTHETIC COMMUNICATIONS (1987), 17 (3), 279
- 32.- E.E. AYLING; J. CHEM. SOC. (1938), 1014
- 33.- WONG M.
COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS RECOPIACIÓN DE
SEMINARIOS DE LA ASIGNATURA DE QUÍMICA
ORGÁNICA III, PARA LA CARRERA DE Q.F.B.
TESIS LICENCIATURA F.E.S.C. U.N.A.M. (1990).