

2

24j



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO



Facultad de Estudios Superiores  
"Cuautitlán"

FALLA DE ORIGEN

REACCIONES DE OXIMAS CATALIZADAS POR  
TONSIL EN FASE SOLIDA EMPLEANDO  
MICROONDAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

SANTA MA. ESTHER GARCIA RAMIREZ

DIRECTORES DE TESIS:

DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO

M.C. JOSE FRANCISCO DELGADO REYES



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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.

## INDICE

Introducción	1
Generalidades	2
1. Protección y desprotección de grupos funcionales	2
2. Estructura del grupo carbonilo	2
3. Protección del grupo carbonilo	3
3.1 Formación de imino derivados	3
3.2 Adición de etilenglicol y etilentiol	7
4. Reacciones de oximas	7
4.1 Como grupo funcional	7
4.2 Como grupo protector	12
5. Arcillas	15
5.1. Bentonita	15
5.1.1. Origen y clasificación	15
5.1.2. Estructura y composición	15
5.2. Alúmina	20
5.3. Óxido de silicio	20
5.4. Carbon activado	20
5.5. Gelita	20
6. Microondas	21
7. Parte experimental	24
8. Discusión de resultados	31
9. Conclusiones	34
Bibliografía	47

## INTRODUCCION

En el laboratorio de investigación de Química Orgánica, se han llevado a cabo una serie de estudios que consisten en utilizar reactivos soportados en una arcilla bentonítica, como: cloruro de cromo ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ )<sup>1</sup>, óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ )<sup>2</sup>, pentacarbonilo de hierro ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ )<sup>3</sup>, carbonato de plata ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ )<sup>4</sup>.

La eficiencia que tienen los reactivos soportados, se puede atribuir a que la difusión de las sustancias no se efectúa en 3 dimensiones sino que se restringe a 2 dimensiones de la superficie, provocando así el aumento en la probabilidad de reacción entre las sustancias involucradas, además permite la estabilización de sustancias poco estables y activa selectivamente ciertas modalidades de reacción.

El grupo carbonilo es uno de los más importantes dentro de la Química Orgánica. Un gran número de iminoderivados<sup>5</sup> pueden ser fácilmente preparados a partir de compuestos carbonílicos y derivados de hidrazina, entre ellos: 2,4-dinitrofenilhidrazina, tosílhidrazina, clorhidrato de hidrazina, los cuales son muy empleados para proteger dicho grupo de aldehídos y cetonas.

Por otro lado, la relación que existe entre la velocidad de reacción: el rendimiento y el tipo de energía empleada para efectuar una reacción química es bien conocida, de ahí que exista una amplia variedad de fuentes energéticas, como son las siguientes: hv, rayo láser y muy recientemente el ultrasonido y las microondas.

En la literatura se describe una extensa variedad de reacciones, la mayoría realizadas en fase heterogénea<sup>6</sup>, que se han llevado a cabo usando ultrasonido y microondas, obteniéndose excelentes rendimientos y un incremento en la velocidad de reacción, lo cual es muy importante dentro del campo de la investigación.

Recientemente se realizó un estudio<sup>7</sup> sobre la regeneración de compuestos carbonílicos a partir de oximas de diferentes aldehídos y cetonas aromáticos empleando a la bentonita y temperatura de reflujo de tolueno.

## GENERALIDADES.

### 1. PROTECCION Y DESPROTECCION DE GRUPOS FUNCIONALES<sup>o</sup>.

El químico orgánico se ha interesado en la búsqueda de nuevos reactivos que le permitan llevar a cabo rutas de síntesis diferentes, con el fin de mejorar las condiciones de reacción (tiempo, temperatura, presión, etc.), así como los porcentajes de conversión en cada etapa de las mismas. En una gran mayoría de las rutas de síntesis que involucran la preparación de moléculas estructuralmente complejas, se requiere en alguna de sus etapas, proteger uno o varios de los grupos funcionales presentes, los cuales deben ser posteriormente regenerados de manera simple y con excelentes rendimientos.

Existe un gran número de reactivos que tienen como finalidad proteger grupos funcionales presentes en una molécula.

Un grupo protector es la entidad que nos permite bloquear en forma temporal un sitio de la molécula con el fin de dirigir la reactividad hacia otro centro reactivo dentro de la misma<sup>o</sup>.

### 2. ESTRUCTURA DEL GRUPO CARBONILO<sup>o</sup>.

Los aldehídos son entidades de fórmula general  $RCHO$ , las cetonas son compuestos de fórmula general  $RR'CO$ , como se muestra a continuación:



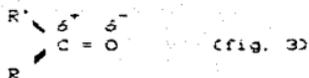
aldehído  
(fig. 1)



cetona  
(fig. 2)

los grupos  $R$  y  $R'$  pueden ser alifáticos y/o aromáticos.

Con respecto a la estructura del grupo carbonilo, su átomo de carbono está ligado a otros tres átomos mediante enlaces  $\sigma$ . Debido a que éstos utilizan orbitales  $sp^2$ , se mantienen en un plano que los separa entre sí  $120^\circ$ . El orbital  $p$  restante del carbono traslapa un  $p$  del oxígeno para establecer un enlace  $\pi$ , por lo que el carbono y el oxígeno quedan unidos por un enlace doble.



Los electrones del doble enlace carbonílico mantienen unidos a dos átomos de electronegatividad muy diferente, y así no son compartidos por éstos de igual forma, es decir, la nube del enlace  $\pi$ , que es móvil, es fuertemente atraída por el átomo de oxígeno, siendo este el átomo más electronegativo, lo cual da origen a la generación de cargas parciales sobre estos átomos.

Los aldehídos y las cetonas tienen mucha semejanza entre sí en cuanto a sus propiedades, sin embargo, el grupo carbonilo de los aldehídos tiene un hidrógeno unido directamente al carbono carbonílico, mientras que el de las cetonas tiene dos radicales alquilo o arilo. Esta diferencia en la estructura hace que se vean afectadas las propiedades químicas de ambos, por ejemplo: los aldehídos pueden ser oxidados muy fácilmente, mientras que las cetonas sólo lo hacen con dificultad; los aldehídos dan con mayor facilidad adiciones nucleofílicas, las cuales son características de los compuestos carbonílicos<sup>P</sup>.

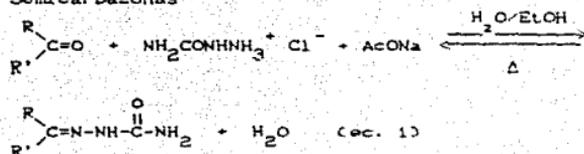
### 3. PROTECCION DE GRUPO CARBONILO.

Existe una amplia variedad de formas para efectuar la protección del grupo carbonilo, por ejemplo la formación de iminoderivados, adición de etilenglicol, adición de etilentiol, etc.

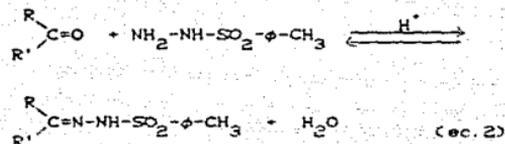
#### 3.1. FORMACION DE IMINODERIVADOS.

Ciertos compuestos relacionados con el amoníaco<sup>P</sup> se adicionan al grupo carbonilo para formar derivados, principalmente, Las semicarbazonas, tosilhidrazonas, fenilhidrazonas, 2,4-dinitrofenilhidrazonas y oximas, además de ser importantes intermediarios sintéticos se emplean también para proteger y caracterizar al grupo carbonilo de aldehídos y cetonas, como se muestra en los siguientes ejemplos:

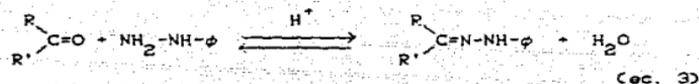
a) Semicarbazonas<sup>9,10</sup>



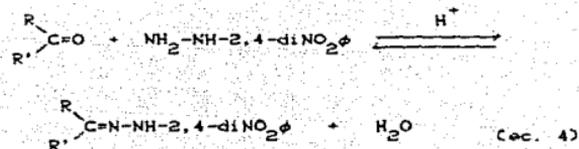
b) Tosilhidrazonas<sup>9,10</sup>



c) Fenilhidrazonas<sup>9,10</sup>

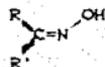


d) 2,4-dinitrofenilhidrazonas<sup>10</sup>



e) Oximas.

Las oximas tienen la siguiente estructura<sup>11</sup>:



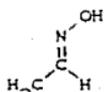
(fig. 4)

Generalmente son sólidos cristalinos, aunque también se llegan a encontrar en estado líquido.

La nomenclatura de las oximas de aldehídos y cetonas es relativamente sencilla<sup>11</sup>. Se denominan aldouximas a las oximas de aldehído, y se pueden nombrar considerándolas como alcanal oxima (oxima del aldehído) o aldouxima, por ejemplo: oxima del heptanaldehído, heptanalduxima o heptanaloxima, son términos

equivalentes. De la misma manera, se llaman ceto oximas a las oximas de las cetonas y se pueden nombrar como oxima de la cetona, alcanoxima o alquil-alquil-ceto oximas; por ejemplo: oxima de la 2-butanona, la 2-butanoxima; metiletilceto oxima.

Debido al doble enlace C-N, presentan isómeros geométricos, los cuales son denominados "syn" y "anti", por ejemplo:



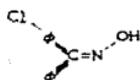
syn-acetaldoxima



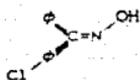
anti-acetaldoxima

(fig. 5)

Para el caso de las ceto oximas asimétricas, los isómeros son del siguiente tipo:



anti-fenil-p-cloro  
-fenilceto oxima.

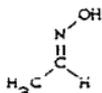


syn-fenil-p-clorofenilceto oxima

(fig. 6)

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUQPA), designa las letras "Z" y "E" para sustituir los términos "syn" y "anti".

La relación del oxhidrilo de la oxima con el grupo prioritario, determina la configuración del compuesto, es decir, si estos grupos están del mismo lado del plano se le asigna la letra "Z" y si están del lado opuesto se les asigna la letra "E".

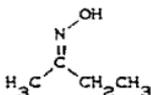


E-aldoxima

(fig. 7)

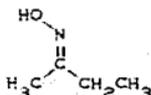


Z-aldoxima (fig. 8)



Z-2-butanoxima o  
Z-metiletilceto oxima

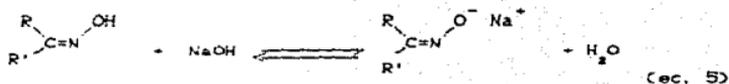
(fig. 9)



E-2-butanoxima  
E-metiletilceto oxima

(fig. 10)

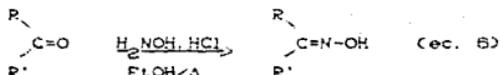
Las oximas presentan un carácter anfotérico y conforme a esta característica pueden formar sales, como se muestra a continuación:



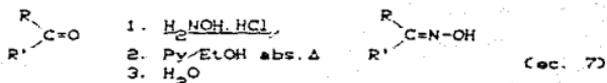
R, R' = arilo, alquilo, -H

Son solubles en solventes orgánicos tales como benceno, cloroformo, metanol, etanol, etc.

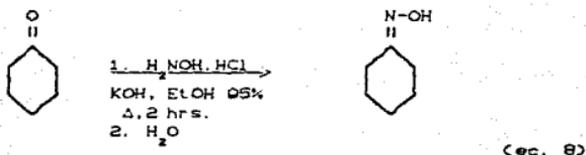
Uno de los métodos utilizados para proteger al grupo carbonilo de aldehídos y cetonas es su transformación a oximas. El método más común que se ha utilizado para obtener estas entidades, es mediante la reacción de un aldehído o una cetona con clorhidrato de hidroxilamina<sup>12</sup>:



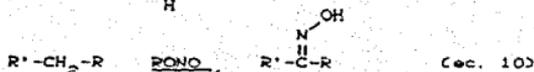
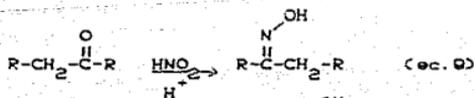
aunque existen algunas modificaciones a este mismo método<sup>12</sup>:

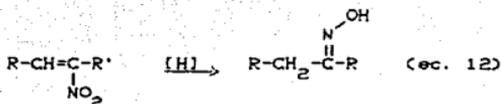
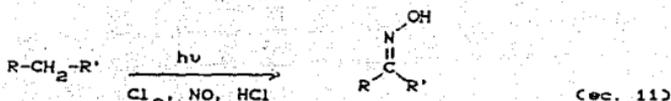


Para el caso de cetonas cíclicas, el método que se usa es el siguiente:



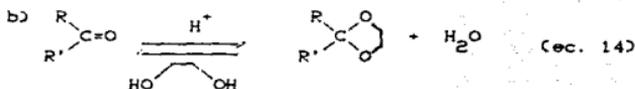
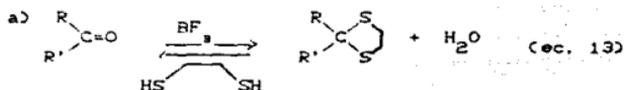
Pero también se pueden emplear los siguientes métodos<sup>11</sup>:





### 3.2 ADICION DE ETILENTIOL Y ETILENGLICOL<sup>10</sup>.

Otra forma de proteger el grupo carbonilo de aldehidos y cetonas es mediante la adición de etilentiol o etilenglicol, como se muestra a continuación:



## 4. REACCIONES DE OXIMAS.

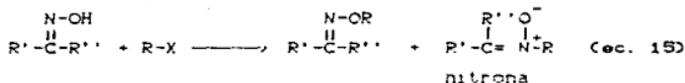
Dada la estructura que tienen estos compuestos, pueden reaccionar de las siguientes maneras:

- a) como grupo funcional;
- b) como grupo protector.

### 4.1. COMO GRUPO FUNCIONAL.

#### a) Reacción de alquilación<sup>12</sup>.

Esta reacción se puede efectuar con haluros de alquilo o sulfatos. La N-alquilación es una reacción secundaria, dando una nitrona. Los isómeros anti dan una nitrona, mientras que los isómeros syn dan los ésteres de oxima.



#### b) Adición de oximas a dobles enlaces<sup>13</sup>.

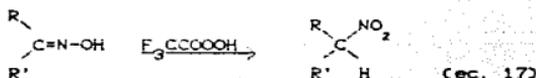
Las oximas pueden adicionarse a dobles enlaces sustituidos con

grupos electroatrayentes, como se ilustra en el siguiente ejemplo:



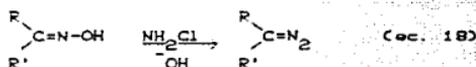
c) Oxidación a nitrocompuestos<sup>13</sup>.

De acuerdo a la estructura que presentan las aldoximas, semejante a la de aldehidos, pueden ser oxidadas a nitrocompuestos con ácido peroxitrifluoroacético.



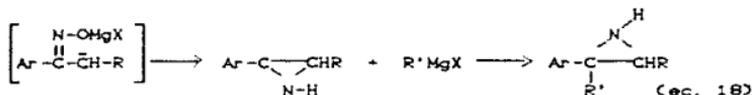
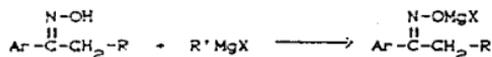
d) Formación de diazoalcanos<sup>14</sup>.

Foster llevo a cabo la síntesis de diazoalcanos por medio de la reacción de oximas con cloroamina o ácido hidroxilamino-sulfónico en medio básico.



e) Con reactivos de Grignard<sup>14</sup>.

Recientemente se ha reportado que muchas ceto oximas han dado aziridinas en rendimientos moderados cuando son tratadas con reactivos de Grignard.

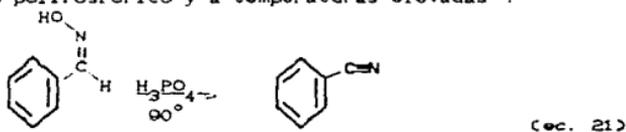


f) Deshidratación<sup>13</sup>.

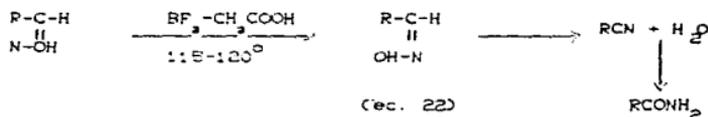
Las aldoximas pueden ser convertidas a nitrilos por medio de agentes deshidratantes, siendo el anhídrido acético el reactivo más usado para efectuar esta reacción. La reacción se ve más favorecida cuando el oxhidrilo y el hidrogeno están en posición trans<sup>13</sup>.



La obtención de dicho nitrilo también puede ser mediante el uso de ácido polifosfórico y a temperaturas elevadas<sup>15</sup>:



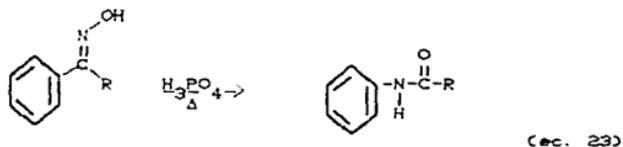
El tratamiento con trifluoruro de boro en ácido acético, también nos conduce a la obtención de nitrilos<sup>16</sup>.



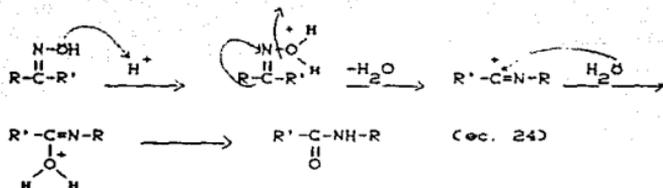
Es posible que los nitrilos sean también intermediarios de reacción cuando se emplea el ácido polifosfórico, ya que se ha reportado su conversión a amidas<sup>16</sup>.

### g) Reordenamiento de Beckmann<sup>18</sup>.

Una de las reacciones más importantes que presentan las oximas es el denominado "Reordenamiento o Transposición de Beckmann", el cual consiste en una migración que generalmente es estereoespecífica, de manera que el grupo migrante puede colocarse en posición anti al oxhidrilo de la oxima, aunque se han reportado datos que indican una transposición *syn*<sup>17</sup>.



Un mecanismo general para la explicación de esta transposición puede representarse de la siguiente manera:



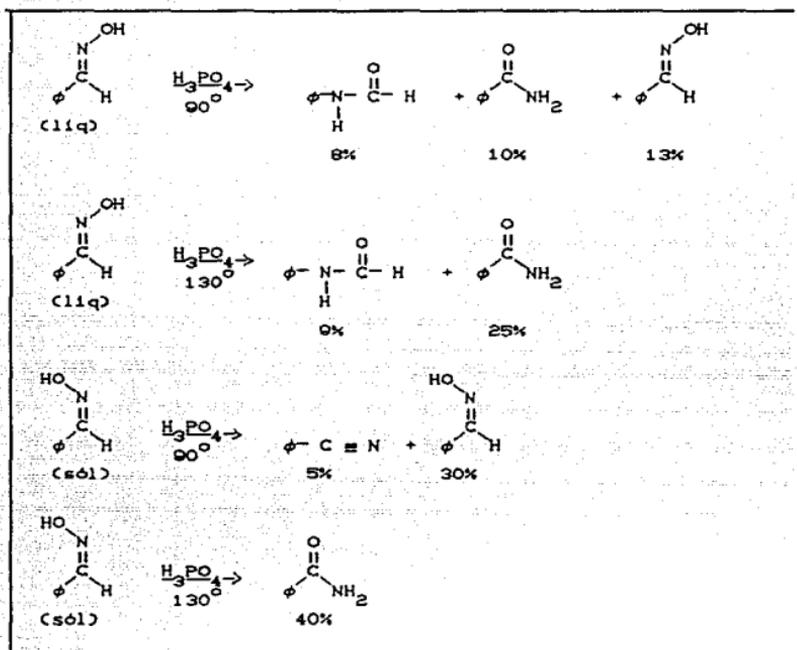
Dicha reacción puede llevarse a cabo con diferentes reactivos, tales como ácidos de Lewis, ácidos minerales ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , etc), cloruro de tionilo, trifluoruro de boro<sup>17</sup>.

En 1952 E.C. Horning y V.L. Stromberg<sup>15</sup>, reportaron que el ácido polifosfórico es un excelente agente para efectuar el reordenamiento de Beckmann de cetoximas, pero también se puede emplear para el caso de aldoximas.

Dado que la transposición de Beckmann es estereoespecífica, la estructura de la oxima de partida puede ser determinada a partir de la estructura del producto de reacción. Para el caso de las cetoximas, es posible en ocasiones aislar 2 oximas estereoquímicamente diferentes, cuyas estructuras pueden ser determinadas. Para algunas oximas como la de la acetofenona sólo puede existir en una sola forma. En este caso únicamente un producto ha sido observado.

Aunque el ácido polifosfórico no ha sido el único reactivo que se ha empleado para efectuar dicha reacción, las reacciones originales efectuadas por Beckmann<sup>18</sup> para la conversión de la oxima de la benzofenona a benzanilida, fué en presencia de un agente ácido deshidratante, como se muestra en la tabla 1

Tabla 1. Tratamiento de la anti y syn benzaldoxima con ácido polifosfórico a diferentes temperaturas<sup>15</sup>.



En la tabla anterior se puede observar que los rendimientos obtenidos no son altos, pero se pueden asignar las configuraciones syn y anti en forma correcta, pero la transposición del isómero syn está acompañada de una isomerización parcial a la forma anti, con la subsecuente formación de ambas amidas.

En recientes estudios se reportó que el reordenamiento de Beckmann<sup>16</sup> puede efectuarse por un método que involucra diferentes condiciones de reacción a las originales, las cuales corresponden a una reacción de catálisis ácida para las oximas.

Esta transposición es probablemente iniciado por la catálisis ácida, siendo el ácido polifosfórico el solvente y donador de  $\text{H}^+$ .

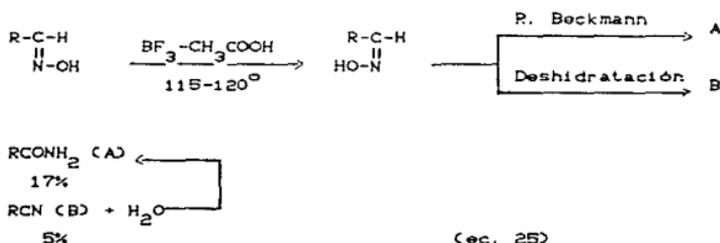
En la tabla 2 se muestran algunos ejemplos tratados con esta técnica.

Tabla 2. Modificaciones a la transposición de Beckmann<sup>18</sup>.

Oxima	Producto	Temp <sup>o</sup> C)	%	t(min)
Benzofenona	Benzanilida	130	99-100	10
Acetofenona	Acetanilida	95	97	10
p-meloxi-	p-meloxi			
acetofenona	acetanilida	120	98-100	10
Ciclohexanona	ε-caprolactama	115	99	10

Otro agente que puede ser usado para llevar cabo la transposición de Beckmann<sup>18</sup> es el trifluoruro de boro (BF<sub>3</sub>).

El uso de este agente se reporta únicamente para aldoximas. Mediante los estudios que se llevaron a cabo con el uso de este reactivo, se reporta la formación de un complejo N-coordinado con la anti-aldoxima, el cual es estable a temperaturas que oscilan entre los 115-120<sup>o</sup>C. Los productos de reacción obtenidos con este método son la amida principalmente y el nitrilo, el cual al sufrir una hidrólisis es transformado a la amida, como se muestra en el siguiente ejemplo:

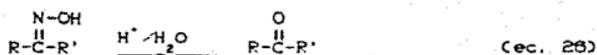


#### 4.2. COMO GRUPO PROTECTOR.

Las oximas juegan un papel importante como grupo protector ya que pueden regenerar el grupo carbonilo por medio de una reacción de desprotección.

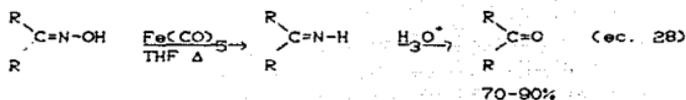
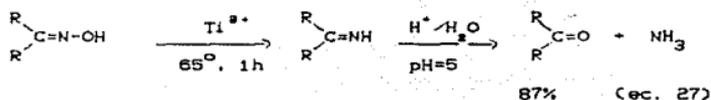
##### h) Hidrólisis.

La hidrólisis ácida es una técnica muy utilizada para la regeneración del grupo carbonilo:



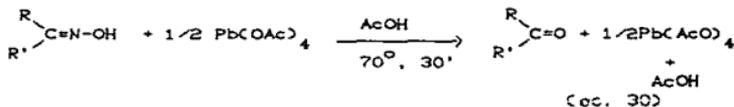
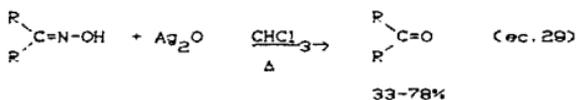
i) Métodos Reductivos.

Las oximas son reducidas con diferentes agentes, tales como: cloruro de vanadio<sup>19</sup>, iones  $\text{Ti}^{3+20}$ , cloruro de molibdeno<sup>21</sup>, pentacarbonilo de hierro<sup>22</sup>, para dar inicialmente la correspondiente imina, la cual por una hidrólisis ácida produce el grupo carbonilo.



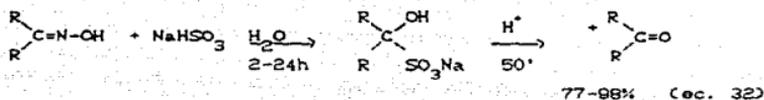
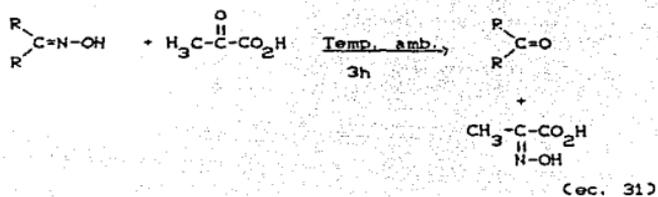
j) Métodos Oxidativos.

Estos métodos incluyen el uso de nitrato de amonio cérico, ozono, hidrólisis ácida en presencia de ácido persulfúrico y ácido nítrico, nitrato de talio<sup>23</sup>, peróxido de hidrógeno<sup>24</sup>, óxido de plata<sup>25</sup>, agua de bromo y bicarbonato de sodio<sup>26</sup>, trifluoruro de cobalto<sup>27</sup>, sales de nitronio ynitrosonio<sup>28</sup>, clorocromato de piridonio<sup>29</sup>, peróxido de bis-(trifenil-fosfina) de paladio<sup>30</sup>, trióxido de cromo<sup>34</sup>.



k) Metodos Hidroliticos.

Entre los reactivos mas utilizados se encuentra el acido piruvico<sup>31</sup>, el acido levulinico<sup>32</sup> y el bisulfito de sodio<sup>33</sup>.



## 5. ARCILLAS.

### 5.1. BENTONITA

El descubrimiento de la bentonita data de 1905 en las proximidades de Moosburg, Alta Baviera (Alemania). Se reportó que el análisis químico realizado a estas arcillas demostraron que son iguales a la tierra de Fuller en los Estados Unidos. El término "bentonita" se aplica para una montmorillonita plástica altamente coloidal encontrada en las cercanías del Fuerte Benton en Wyoming, Estados Unidos. Actualmente los geólogos y expertos en mineralogía aplican el término "bentonita" para una arcilla que contenga un mínimo de 50% de montmorillonita.

#### 5.1.1. Origen y Clasificación<sup>34</sup>.

La arcilla es formada debido a la descomposición de ceniza volcánica, su clasificación es la siguiente:

Reino: Mineral

Familia: Silicatos

Subclase: Filosilicatos

Grupo: Montmorillonita

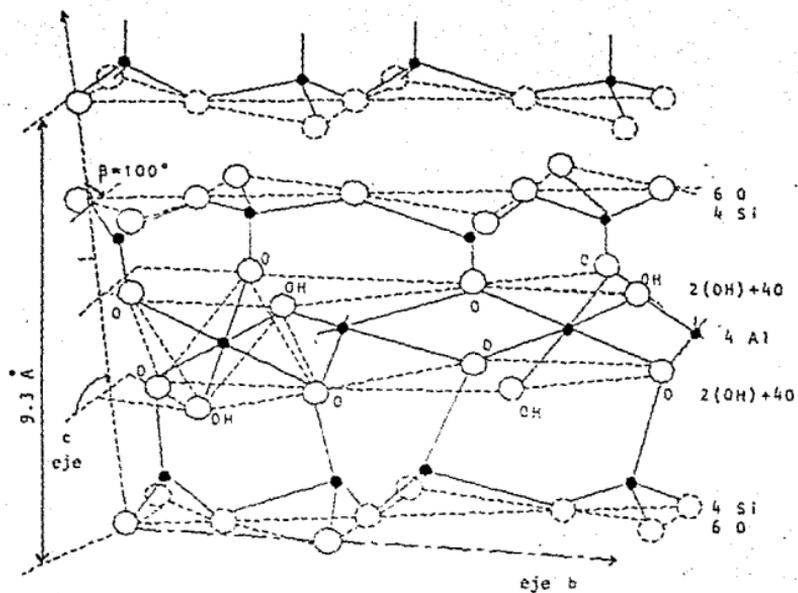
Especie: Bentonita

#### 5.1.2. Estructura y Composición.

La bentonita es un hidroxialuminosilicato,  $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]^{2-}$ <sup>35</sup>, que consiste en 2 estructuras externas tetrahédricas de silicio, unido a oxígeno y una estructura octahédrica de aluminio unido a oxígeno, entre cada capa de aluminosilicato suelen quedar intercaladas algunas moléculas de agua y algunos cationes.

Se debe tomar en consideración el intercambio de algunos iones de aluminio o silicio por iones  $Ca^{2+}$  y  $Fe^{2+}$ , donde cabe esperar que la estructura central de aluminio tenga mayor carga negativa. Estas cargas negativas están neutralizadas por cationes que generalmente provienen de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, los cuales se encuentran entre las cargas negativas de las diferentes capas dando como resultado la conexión entre éstas últimas. Un cristal normalmente contiene 9 capas de hidroxialuminosilicato, como lo muestra la figura 11.<sup>36</sup>

ARCILLA MONTMORILLONITA



6 O	} Tetrahédrica	}	C
4 Si			A
4 O, 20H	} Octahédrica	}	P
4 Al, Mg			A
4 O, 20H	} Tetrahédrica	}	
4 Si			
6 O			

Fig. 11

En México, se han encontrado fuentes minerales en las zonas áridas de los estados de Durango, Puebla y Tlaxcala, reportándose que la composición química de esta es como la del hidrosilicato de aluminio con cierto contenido de óxido de hierro, magnesio y carbonato de calcio.

En nuestro país los bancos mineros han sido explotados desde 1965 por la Compañía Tonsil Mexicana S.A. de C.V. (actualmente se llama Química SUMEX). Tomando como referencia el nombre de la compañía en México, comercial y comúnmente se conoce la bentonita con el nombre de Tonsil<sup>27</sup>.

Una vez que ha sido molida la bentonita, es sometida a un tratamiento con algún ácido mineral,  $H_2SO_4$  o  $HCl$ , con el fin de eliminar impurezas con el carbonato de calcio, óxido de hierro y/o magnesio. El producto obtenido, es lavado y secado aproximadamente a  $120^\circ$ , conteniendo un residuo ácido entre 0.2-0.3% y de agua por debajo del 10%.

Dependiendo del tratamiento y condiciones a los cuales fue sometida la arcilla natural, existen diversos tipos de bentonita, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3 . Tipos de Bentonita y algunas propiedades<sup>38</sup>.

ESPECIFICACIONES	BENTONITA			
	A	L-80	Opt.	Opt. Ext.
Densidad aparente (g/ml)	0.495	0.495	0.49	0.50
Humedad (%)	7.5	7.5	8.5	8.5
Acidez (%)	0.0	0.007	0.018	0.225
Vel. de filtrado (min)	1'15"	1'10"	1'00"	0'45"
Retención de aceite (%)	37.5	37.5	38.5	38.5
pH	6.8	6.0	3.5	3.0
Retención malla (%)				
100	1.6	1.5	1.5	1.4
150	7.8	8.0	7.9	8.0
200	17.7	17.6	17.8	17.5
230	24.1	24.1	24.1	14.2
325	38.5	38.3	38.1	38.2
Silice (SiO <sub>2</sub> ) %	73.5	65.4	71.5	72.5
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	11.1	15.2	13.5	13.0
Hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	4.8	5.1	4.5	5.0
Oxido de magnesio (MgO) %	-	-	1.2	1.5
Oxido de calcio (CaO) %	2.5	4.0	2.3	0.8
Prod. de calcinación (%)	7.3	8.7	7.0	7.2

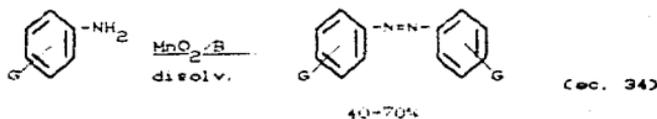
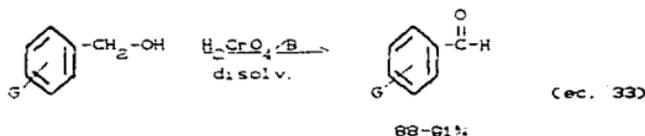
La bentonita es de gran utilidad en la purificación del azufre. Este proceso requiere de la bentonita y ácido sulfúrico, obteniéndose el azufre limpio y con un alto valor de pureza.

La tabla 4 muestra los grados de bentonita existentes con algunos de sus usos en la industria de los aceites.

Tabla 4 . Grados de Bentonita<sup>28</sup>.

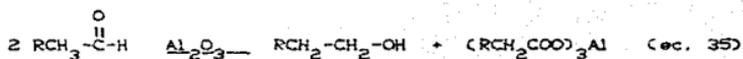
Tonsil optimum extra Tonsil optimum extra FF	Clarificante activo para aplicaciones en aceites quemados, cebos y parafinas.
Tonsil optimum Tonsil optimum FF	Tierra decolorante de máxima eficiencia para aceites difícilmente decolorables, como aceites de semilla de algodón, linaza, olivo, palma, pescado, y ácidos grasos.
Tonsil estándar Tonsil estándar FF	Calidades preferidas para la decoloración de aceites vegetales como el aceite de soya y cacahuete.
Tonsil L 80 Tonsil L FF 80	Calidad especial para el tratamiento de aceites minerales usados y aceites para laminado en frío.
Tonsil 80 S	Adsorbente selectivo para la purificación de azufre.
Tonsil CO	Arcilla para la percloración de aceites minerales.

En años más recientes la bentonita ha sido utilizada como soporte de reactivos oxidantes, tales como cloruro de cromo<sup>1</sup>, ácido crómico<sup>20</sup> para oxidar alcoholes; óxido de manganeso<sup>2</sup> o carbonato de plata<sup>4</sup> para la oxidación de dihidropiridinas.

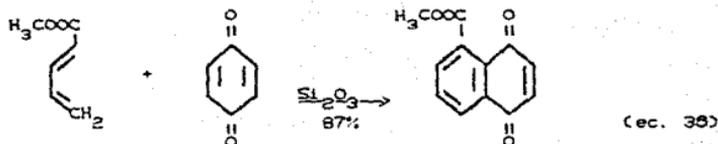


Cabe mencionar que existen otras entidades inorgánicas que se han empleado como catalizadores y/o soporte en reacciones en fase heterogénea, mencionando los siguientes:

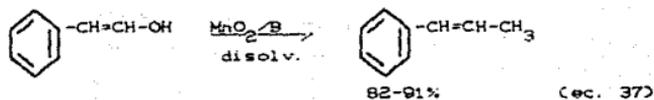
5.2. Alúmina<sup>42-44</sup>:



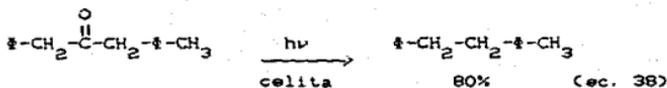
5.3. Óxido de Silicio<sup>45-47</sup>:



5.4. Carbón activado<sup>48</sup>:



5.5. Celita<sup>49</sup>:



## 6. MICROONDAS.

Los hornos de microondas han sido empleados recientemente con el fin de llevar a cabo reacciones orgánicas, uno de los primeros estudios fué el reportado por F. Smith y K. Westaway<sup>30</sup>.

En base a los resultados obtenidos se observa una gran disminución en los tiempos de reacción y el incremento en los rendimientos obtenidos en las transformaciones químicas.

Como una consecuencia de estas transformaciones se ha incrementado el interés por realizar estudios acerca de los factores que pueden influir en el empleo de dicho método. Este estudio fué realizado por F. Smith y K. Westaway<sup>31</sup>, quienes establecieron una serie de variables que pueden afectar el empleo de las microondas. tales variables se resumen a continuación<sup>32</sup>:

### 1. Constante dieléctrica del disolvente empleado.

Se reportó que el tiempo en el cual una molécula absorbe esta energía está relacionado directamente con la polaridad de dicha molécula, de la misma manera se observó que los disolventes polares incrementan la velocidad de reacción. Por otro lado los disolventes no polares manifiestan un efecto contrario.

Las moléculas que presentan la característica de absorber la energía de microondas, son aquellas que tienen un dipolo bien establecido, por consiguiente se entiende que únicamente las moléculas polares tienen la facilidad de absorber las microondas, pero esta capacidad varía según la constante dieléctrica.

### 2. Punto de ebullición del disolvente.

Otro punto de interés es que la velocidad de reacción decrece cuando se incrementa el punto de ebullición del disolvente en cuestión, es decir que un disolvente con un punto de ebullición pequeño alcanza rápidamente una mayor presión dentro del sistema, esto es lo que en realidad acelera la reacción.

### 3. Cantidad de material que se irradia.

La energía que emite un horno de tipo doméstico solo es capaz de calentar pocas moléculas, por lo que el aumento en la velocidad

de calentamiento y la disminución del tiempo de reacción están íntimamente ligados con la cantidad de materia a irradiar.

La máxima cantidad de materia que se recomienda utilizar es de aproximadamente 1 mol, sin que se vea afectada la velocidad con que la molécula absorba esta energía, y por consiguiente la disminución en el tiempo de reacción.

#### 4. Volumen de la mezcla de reacción.

Por otro lado se indica que la presión y temperatura se incrementan conforme aumenta el volumen del disolvente, pero se llega a un punto en que esta tendencia comienza a ser reversible, es decir que hay un punto máximo en el cual si se usa una mayor cantidad de disolvente, éste será calentado en forma más lenta a comparación con el que tiene una menor cantidad de disolvente. Estos incrementos en la temperatura (máxima velocidad de calentamiento) son diferentes para cada disolvente debido a que la velocidad máxima de calentamiento depende del peso molecular y la capacidad del líquido para absorber la energía de microondas.

#### 5. Tamaño del matraz de reacción.

Los resultados reportados muestran que el tiempo de reacción disminuye conforme se disminuye la capacidad del matraz empleado, lo anterior se debe a que la velocidad de reacción aumenta conforme se incrementa la presión en el sistema y esto se logra con el uso de un matraz pequeño.

#### 6. Precauciones de seguridad.

Teniendo en consideración que la velocidad de reacción aumenta entre 5-1240 veces con el uso de microondas, se presenta el problema de las altas presiones que se generan en el sistema, lo que puede conducir a una violenta explosión.

El matraz a usar debe ser llenado únicamente entre 10-15 % de su capacidad total.

Los hornos de microondas comerciales operan a una frecuencia de 2450 MHz. Los aluminosilicatos, por ejemplo no absorben la energía de microondas a esta frecuencia, en cambio el agua, grupos oxhidrilos y moléculas orgánicas polares si absorben esta energía y por consiguiente si se pueden activar<sup>53</sup>.

Las reacciones irradiadas por microondas se producen debido al supercalentamiento que sufren los reactivos.

Dentro de las ventajas que presenta este método se pueden citar las siguientes: las altas presiones generadas en el sistema y por consiguiente las altas temperaturas alcanzadas; la reducción en los tiempos de reacción y los incrementos en los rendimientos de la reacción.

Este método también presenta limitantes, de las cuales se pueden mencionar las siguientes: esta técnica sólo permite trabajar a escala micro y se debe poner un gran cuidado debido a que las presiones y temperaturas son tan elevadas que pueden conducir a situaciones peligrosas.

Estos se pueden eliminar si se recurre al uso de sistemas homogéneos y sistemas abiertos para evitar explosiones, es decir usando un soporte, trabajando en ausencia de disolvente y usando sistemas abiertos.

En la tabla 5 se muestran algunos ejemplos trabajados con el método tradicional y el uso de microondas<sup>50</sup>.

Tabla 5 .Comparación de método tradicional vs. microondas<sup>50</sup>.

Reacción	Procedimiento seguido	Tiempo de reacción	Rendimiento
Hidrólisis de benzamida a ác. benzóico	Clásico	1 hr.	90%
	Microondas	10 min.	90%
Oxidación de tolueno a ác. benzóico	Clásico	25 min.	40%
	Microondas	5 min.	40%
Esterificación de ác. benzóico con metanol	Clásico	8 hr.	74%
	Microondas	5 min.	78%
Esterificación de ác. benzóico con propanol	Clásico	7.5 hr.	80%
	Microondas	18 min.	88%

## 7. PARTE EXPERIMENTAL.

Para la síntesis de aldoximas y cetoximas se usaron materias primas directamente de su presentación comercial sin purificar.

Las reacciones fueron realizadas en un horno de microondas de tipo casero marca Kenmore modelo 5649978010, con un consumo de 1400 watts y una frecuencia de 2450 MHz.

La purificación de los productos de reacción se realizó por cromatografía en columna utilizando Silica-gel 60 Merck (tamaño de partícula 0.063-0.200 mm, mallas 70-230).

Los aparatos empleados en la caracterización de productos y reactivos fueron los siguientes:

I.R. Espectrofotómetro Perkin-Elmer 283 B

R.M.N.  $^1\text{H}$  Espectrofotómetro Varian FT 80A, empleando tetrametilsilano (TMS) como patrón de referencia.

E.M. Espectrómetro Hewlett Packard 5985 B.

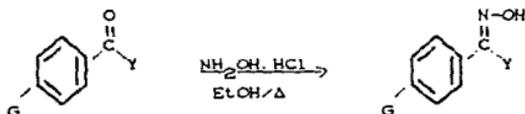
Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no están corregidos.

Los rendimientos de las reacciones fueron determinados por cromatografía de gases de alta resolución en un aparato Hewlett Packard 5890 usando una columna de metil-silicón de sílice fundida de 5m x 0.53mm, split 1:50, temperatura del horno 160°, temperatura del inyector 250°, flujo de  $\text{H}_2$  5ml/min. con un detector de ionización de flama.

La bentonita usada fue la denominada comercialmente Tonsil Optimum Extra, la cual fue activada a 250°C.

### 7.1 OBTENCIÓN DE OXIMAS.

Las oximas fueron obtenidas según la siguiente reacción:

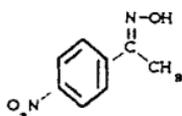


Y = -H, - $\text{CH}_3$

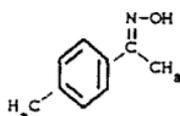
G = - $\text{NO}_2$ , - $\text{CH}_3$ , -OH, - $\text{OCH}_3$

En un experimento típico se colocaron 0.5g ( $7.25 \times 10^{-3}$  moles) clorhidrato de hidroxilamina con 0.2g ( $1.22 \times 10^{-3}$  moles) del aldehído o cetona. Se disolvió la hidroxilamina en 3 ml de agua, se agregaron 2 ml de una solución de hidróxido de sodio al 10% y 0.2g de aldehído o cetona. Se añadió etanol suficiente a la mezcla para obtener una solución homogénea. La mezcla se calentó en un baño de vapor por 10 minutos, posteriormente se enfrió en un baño de hielo hasta la precipitación de la oxima. La oxima resultante se recrystalizó con una mezcla de etanol-agua<sup>12</sup>.

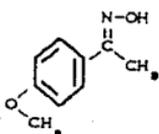
Se sintetizaron las siguientes oximas:



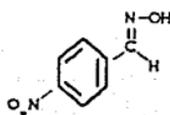
(1)



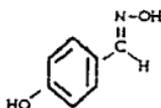
(2)



(3)



(4)

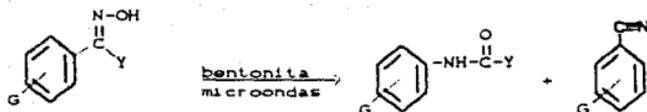


(5)

Tabla 6. Espectroscopia de materia prima.

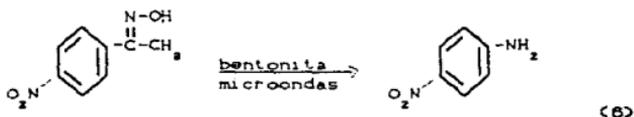
I.R. ( $\text{cm}^{-1}$ )	R.M.N. $^1\text{H}$ (ppm)	E.M. (m/z)	p. fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )
(1) 3280 (-OH) 1645-1650 (C=N) 1350-1310 (C-N)	9.0 s (1H N-OH) 7.75-8.1 AA'BB' (4H <sub>ar</sub> ) 2.3 s (3H, metilo)	M <sup>+</sup> (m/z) 180 P.B. 180	174 80%
(2) 3280 (-OH) 1645 (C=N) 820 (C <sub>ar</sub> -CH <sub>3</sub> )	9.1 s (1H N-OH) 7.25-7.55 AA'BB' (4H <sub>ar</sub> ) 2.3 s (3H -CH <sub>3</sub> oxima) 2.1 s (3H -CH <sub>3</sub> C <sub>ar</sub> )	M <sup>+</sup> (m/z) 149 P.B. 149	88 90%
(3) 3280 (-OH) 2890 (-OCH <sub>3</sub> ) 1645 (C=N)	8.9-7.5 AA'BB' (4H <sub>ar</sub> ) 3.9 s (3H -OCH <sub>3</sub> ) 2.3 s (3H -CH <sub>3</sub> oxima)	M <sup>+</sup> (m/z) 165 P.B. 165	84-5 90%
(4) 3280 (-OH) 1645 (C=N) 1350 (C-N)	8.3 s (1H N-OH) 7.7-8.2 AA'BB' (4H <sub>ar</sub> ) 7.4 s (1H aldoxima)	M <sup>+</sup> (m/z) 166 P.B. 50.1	182-4 80%
(5) 3350 (-OH) 1645 (C=N) 1250 (C=O)	9.8 s (1H N-OH) 7.9 s (1H aldoxima) 5.75-7.3 AA'BB' (4H <sub>ar</sub> )	M <sup>+</sup> (m/z) 137 P.B. 137	109 80%

## 7.2 Reacciones de Oximas/Bentonita Microondas.

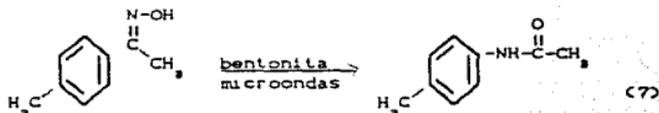


En un experimento típico fueron pesados 1g de la oxima con 10g de bentonita, se homogeneizaron perfectamente ambos sólidos en ausencia de disolvente para posteriormente ser irradiados a diferentes tiempos; 5, 10 y 15 minutos. La mezcla de reacción fue extraída con acetona. La purificación de los productos se realizó por cromatografía en columna, utilizando diferentes mezclas de disolventes. La cuantificación se efectuó por cromatografía de gases. El producto puro fue caracterizado por las técnicas espectroscópicas comunes, IR, RMN <sup>1</sup>H; EM.

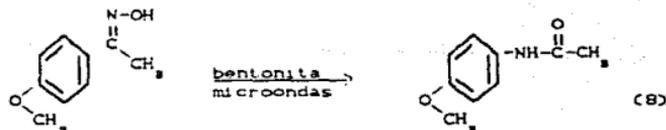
a) Oxima de p-nitroacetofenona.



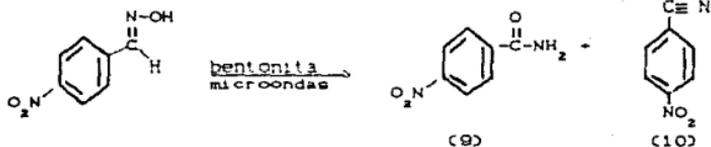
b) Oxima de p-Metilacetofenona.



c) Oxima de p-Metoxiacetofenona.



d) Oxima de p-Nitrobenzaldehido.



e) Oxima de p-Hidroxibenzaldehido.

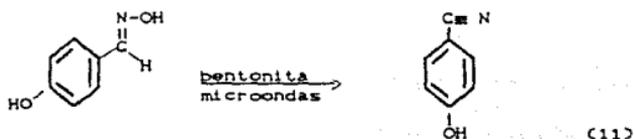


Tabla 7. % de conversión de los productos obtenidos a los 10 min. de irradiación.

Oxima	Producto de Transposición (%)	Producto de Deshidratación (%)
1	(6) 79.9	—
2	(7) 83.5	—
3	(8) 85.9	—
4	(9) 84.2	(10) 7.13
5		(11) 87.3

Tabla B. Datos espectroscopicos de productos.

I. R. (cm <sup>-1</sup> )	R. M. N. H <sup>1</sup> (ppm)	E. M. (m/z)	p. fusión (°C)
(6) 3400 (N-H) 1310 (C <sub>ar</sub> -NO <sub>2</sub> )	6.5-8.2 AA'BB' (4H <sub>ar</sub> ) 8.0 2H (NH <sub>2</sub> )	M <sup>+</sup> 138 PB 138	147-8
(7) 3250 (N-H) 1860 (C=O amida) 820 (C <sub>ar</sub> -CH <sub>3</sub> )	7.5 sa (1H N-H) 7.2 AA'BB' (4H <sub>ar</sub> ) 2.1 s (3H C <sub>ar</sub> -CH <sub>3</sub> ) 2.3 s (3H -COCH <sub>3</sub> )	M <sup>+</sup> 149 PB 106.1	148-9
(8) 3255 (N-H) 1645 (C=O amida)	7.0 s (1H N-H) 7.2 AA'BB' (4H <sub>ar</sub> ) 3.8 s (3H -O-CH <sub>3</sub> ) 2.1 s (3H -COCH <sub>3</sub> )	M <sup>+</sup> 165.3 PB 108.3	120-31
(9) 3410 (NH <sub>2</sub> ) 1660 (C=O amida) 1510 (C <sub>ar</sub> -NO <sub>2</sub> )	7.8-8.3 AA'BB' (4H <sub>ar</sub> ) 7.25 s (2H NH <sub>2</sub> )	M <sup>+</sup> 166 PB 150	199-200
(10) 2210 (C≡N nitrilo) 1520 (C <sub>ar</sub> -NO <sub>2</sub> )	8.07-8.3 AA'BB' (H <sub>ar</sub> )	M <sup>+</sup> 148 PB 148	147
(11) 3280 (-OH) 2210 (C≡N nitrilo)	7.8 s (1H -OH) 8.8-7.6 AA'BB' (4H <sub>ar</sub> )	M <sup>+</sup> 110.1 PB 110.1	112

Tabla 9. Tiempos de reacción, temperatura y % de conversión de productos obtenidos.

Producto	t(min.)	T(°C)	%
6	5	130	54.5
	10	171	79.9
	15	164	78.9
7	5	98	79.3
	10	147	83.5
	15	223	58.3
8	5	105	72.4
	10	167	85.9
	15	160	85.5
9	5	55	13.6
	10	155	84.2
	15	148	83.2
10	5	55	-
	10	155	7.13
	15	148	14.32
11	5	79	14.6
	10	153	87.3
	15	133	85.7

## 9. DISCUSION DE RESULTADOS.

Con anterioridad a este trabajo, en nuestro laboratorio fue estudiado el comportamiento químico de oximas de aldehidos y cetonas frente a una arcilla bentonítica, utilizando un sistema heterogeneo y tolueno a temperatura de reflujo, en el cual se encontró que las oximas aromáticas pueden reaccionar de las siguientes formas:

- a) Regenerando el grupo carbonilo correspondiente;
- b) Generando una Transposición de Beckmann.

La primera de ellas fue la reaccion mas comunmente observada y la segunda sólo se obtiene cuando las oximas aromáticas contienen grupos fuertemente electrodonadores.

En el presente trabajo, se discuten los resultados obtenidos de las reacciones entre oximas, de diferentes aldehidos y cetonas, con arcilla bentonítica en ausencia de disolvente y utilizando como fuente de energia un horno de microondas. La tabla 9 muestra que los mejores % de conversión se obtienen a los 10 minutos de irradiación con microondas.

Para el caso de la cetoxima 1, el producto obtenido muestra en el espectro de I.R. dos señales en  $3400-3500\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a un enlace N-H de  $(\text{NH}_2)$ , una señal en  $1310\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a un enlace C-N de grupo nitro; en el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  se observan las señales características para protones aromáticos; el espectro de masas el ion molecular  $\text{M}^+(\text{m/z})$  en 138. En base a estos datos, a dicho producto se le asignó la estructura de la p-nitroanilina, siendo su punto de fusión igual al reportado en la literatura. Se propone que esta anilina sea el producto de la hidrólisis que sufrió la amida proveniente de la transposición de Beckmann.

El producto obtenido a partir de la cetoxima 2, muestra en el espectro de I.R. una señal en  $3200\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un enlace N-H, una señal en  $1660\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a un carbonilo de amida; el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  muestra una señal en 7.5 ppm que integra un proton de  $(\text{-N-H-})$ , dos señales en 7.0-7.3 ppm correspondiente a 4 protones aromáticos, en 2.3 ppm una señal simple que integra para 3 protones de metilo unido a un C carbonílico y en 2.1 ppm una señal simple que integra para 3

protones de metilo unido a un C aromático; en el espectro de masas se observa una señal que corresponde al ion molecular  $M^+(m/z)$  en 149. En base a estos datos la estructura asignada a dicho producto corresponde a la p-metilacetanilida, que presenta las mismas señales espectroscópicas reportadas en la literatura<sup>24</sup>.

En el caso de la cetoxima 3, el producto de reacción muestra en el espectro de I.R. una señal en  $3255\text{ cm}^{-1}$  asignable a un enlace N-H y  $1645\text{ cm}^{-1}$  una señal asignada a un carbonilo de amida; en el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  se tiene una señal simple en  $7.9\text{ ppm}$  que integra para un protón de (-N-H-), en  $6.75\text{-}7.7\text{ ppm}$  dos señales dobles que integran dos protones  $\text{C}_6\text{H}_4$  asignables a protones aromaticos, una señal simple a  $3.8\text{ ppm}$  que integra para tres protones caracteristico de metoxilo y en  $2.1\text{ ppm}$  una señal simple que integra para un protón de (-COCH<sub>3</sub>); en el espectro de masas se observa el ion molecular  $M^+(m/z)$  en 165. En base a esta información se le asigna a este producto de reacción la estructura de la p-metoxiacetanilida, que presenta un punto de fusión igual al reportado en la literatura.

Como consecuencia se propone que los productos obtenidos de las cetoximas 1, 2 y 3 son el resultado de una Transposición de Beckmann.

Como se mencionó anteriormente para las reacciones en solución, se observa que solo se lleva a cabo el reordenamiento de Beckmann cuando las oximas tienen grupos fuertemente electrodonadores, en nuestro caso 2 cetoximas tienen un grupo electrodonador mientras que otra contiene un grupo electroatrayente, pero de igual forma en las 3 reacciones se obtienen resultados que corresponden a una transposición de Beckmann, es decir que mediante el uso de la irradiación con microondas, aparentemente no existe un efecto electrónico de los sustituyentes para efectuar la transposición.

De la reacción de la aldoxima 4 se aislaron e identificaron 2 productos; el menos polar en el espectro de I.R. muestra una señal característica en  $2210\text{ cm}^{-1}$  de un grupo nitrilo (C≡N), y una señal en  $1520\text{ cm}^{-1}$  asignable para enlace C-N de grupo nitro; en el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  de dicho compuesto se observan solamente señales en la región de protones aromaticos; y en el espectro de masas se obtiene el ion molecular  $M^+(m/z)$  en 148. En base a estos datos la estructura que se le asigna a este producto es el del

p-nitrobenzocnitrilo, que muestra un punto de fusión igual al reportado en la literatura.

El producto polar muestra en el espectro de I.R. dos señales en  $3410-3330\text{ cm}^{-1}$  asignables a un ( $\text{-NH}_2$ ) y una absorción en  $1660\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a un carbonilo de amida; en el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  se observan las señales características para los protones de un anillo aromático con sustituyentes en posición para, además una señal simple en  $7.55\text{ ppm}$  que integra para 2 protones y desaparece con  $\text{D}_2\text{O}$  atribuida a  $\text{NH}_2$  de una amida, finalmente en el espectro de masas se obtiene el ion molecular  $\text{M}^+(\text{cm/z})$  en 166, por lo cual, le fue atribuida a este compuesto la estructura de la p-nitrobenzamidá.

De la reacción de irradiación de la aldoxima 5, se aisló un solo producto el cual también muestra en el espectro de I.R. una señal en  $2210\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un grupo nitrilo ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), en el espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  se observan las señales para protones aromáticos y una señal simple en  $7.8\text{ ppm}$  que integra para un protón correspondiente a un oxhidrilo. Con estos datos se le atribuyó a dicho producto la estructura del p-hidroxibenzonitrilo, lo cual fue confirmado en espectrometría de masas con el ion molecular  $\text{M}^+(\text{cm/z})$  en 119, y su punto de fusión igual al reportado en la literatura.

Como se puede observar para las aldoximas, en ambos casos, se tiene la formación del nitrilo ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), que puede ser explicada por una deshidratación de la aldoxima, pero solo la aldoxima conteniendo a un sustituyente electroatrayente produce además la transposición de Beckmann.

## 9. CONCLUSIONES.

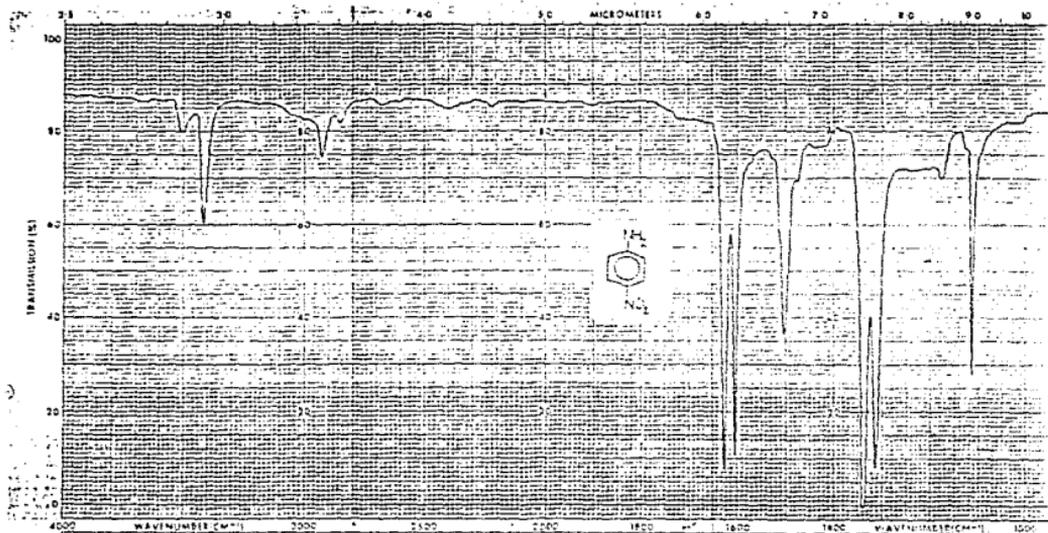
1. Al irradiar las ceto oximas 1, 2 y 3, conteniendo grupos electroatrayentes o electrodonadores, con energía de microondas, al parecer no existe un efecto electrónico de los sustituyentes para que la reacción de Transposición de Beckmann se lleve a cabo.

2. La aldoxima 4, con un grupo fuertemente electroatrayente, da 2 productos: el de deshidratación y el de transposición de Beckmann, predominando esta última; mientras que para la aldoxima 5 que contiene un grupo electrodonador, el producto principal es el nitrilo proveniente de la deshidratación.

3. Se describe una técnica nueva para efectuar las reacciones descritas empleando un mineral de origen nacional, en ausencia de disolvente y utilizando como novedosa fuente la irradiación de microondas.

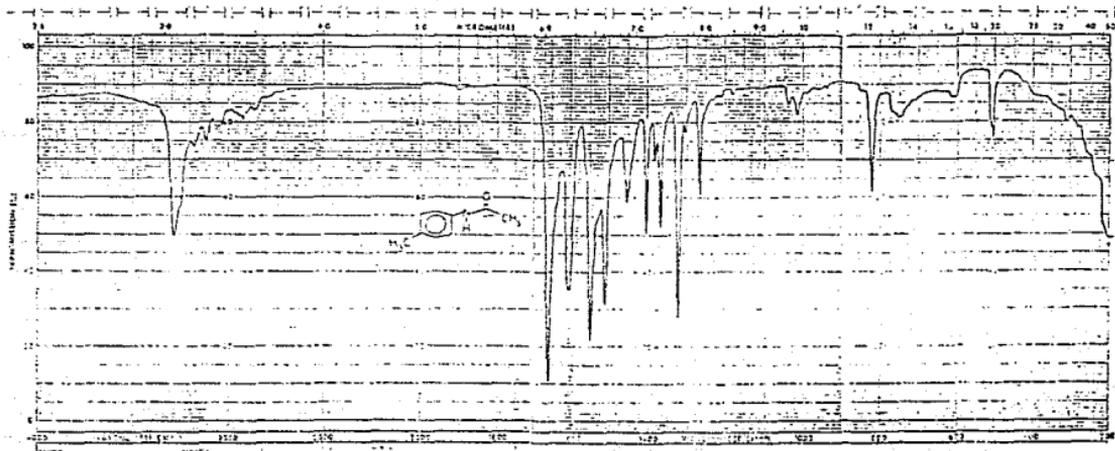
4. Para llegar a una generalización de los resultados obtenidos en este trabajo, se propone que se continúen los experimentos con otras oximas de aldehídos y cetonas.

# E S P E C T R O S C O P I A

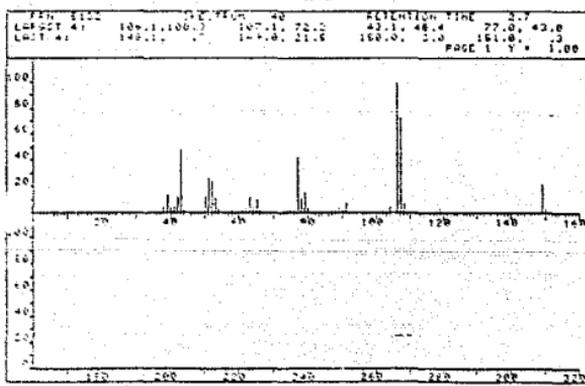
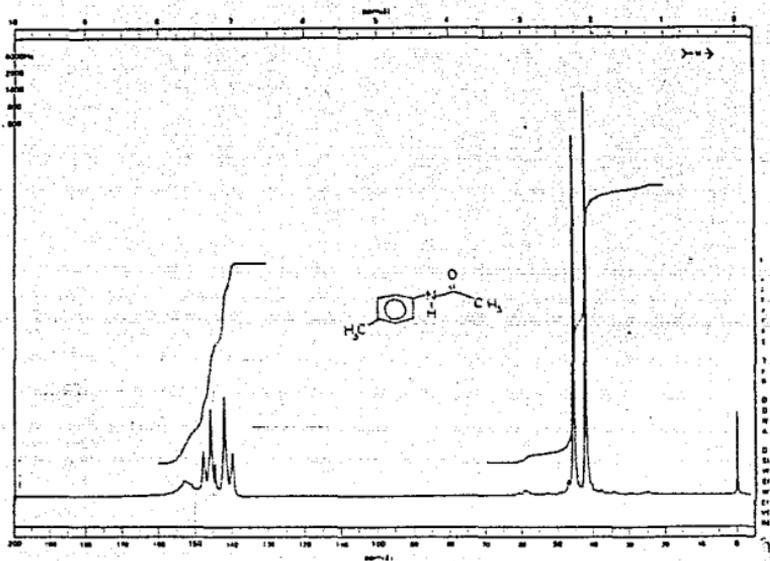


Espectro 1

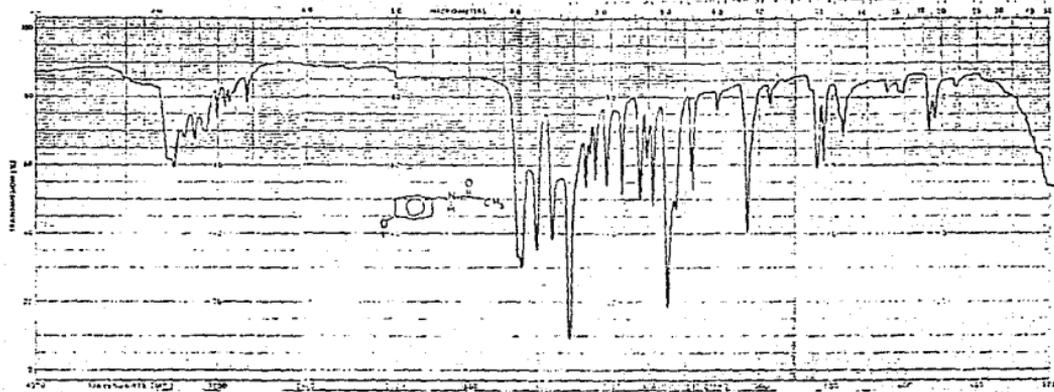




Espectro 2.

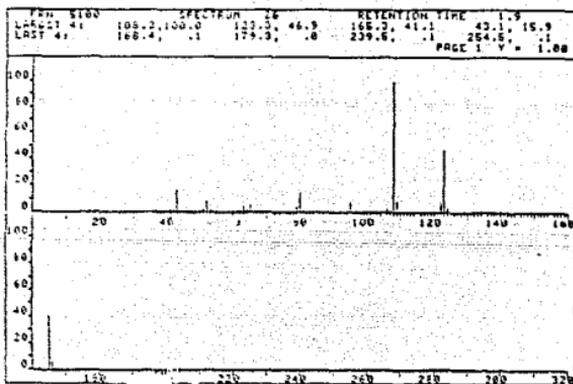
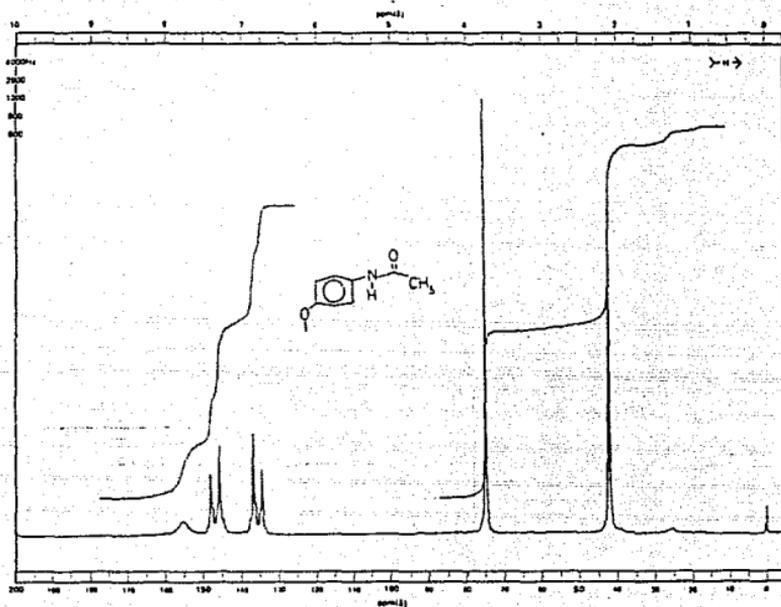


Espectro 2-A.

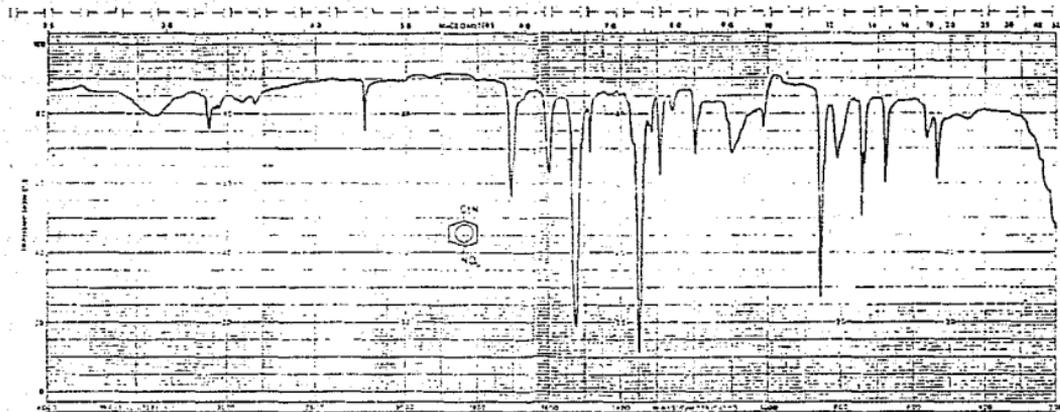


Espectro 3.

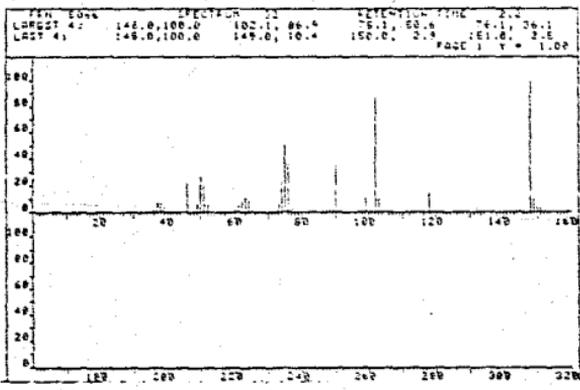
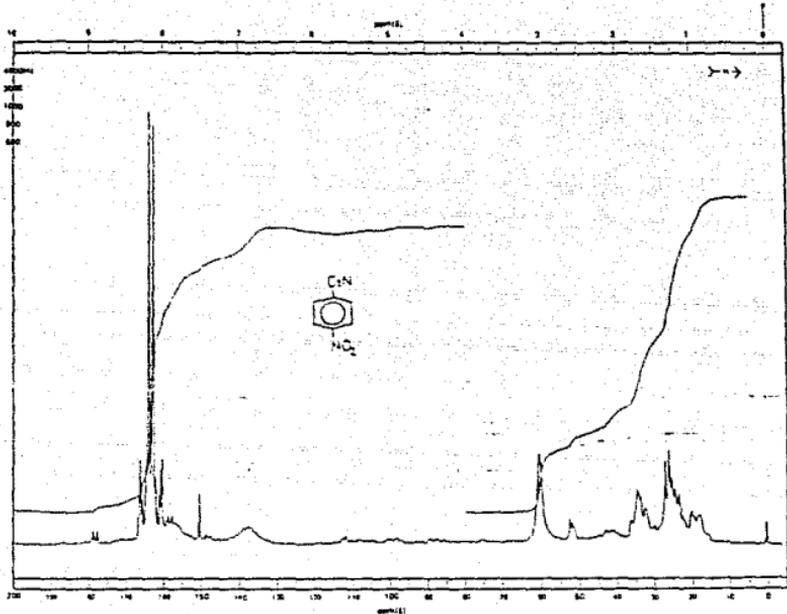
ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA



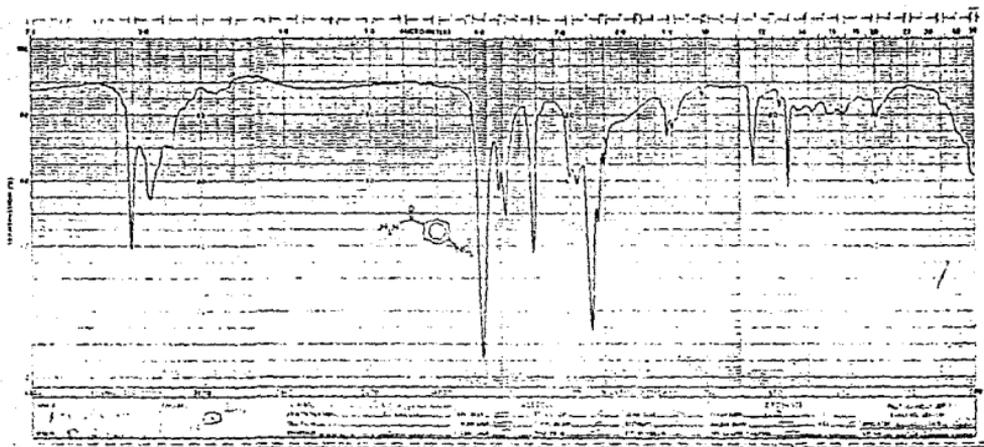
Espectro 3-A:



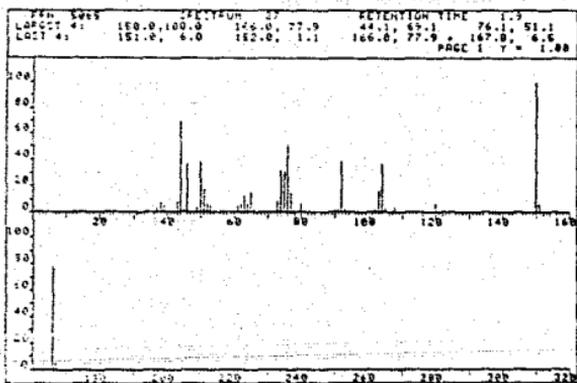
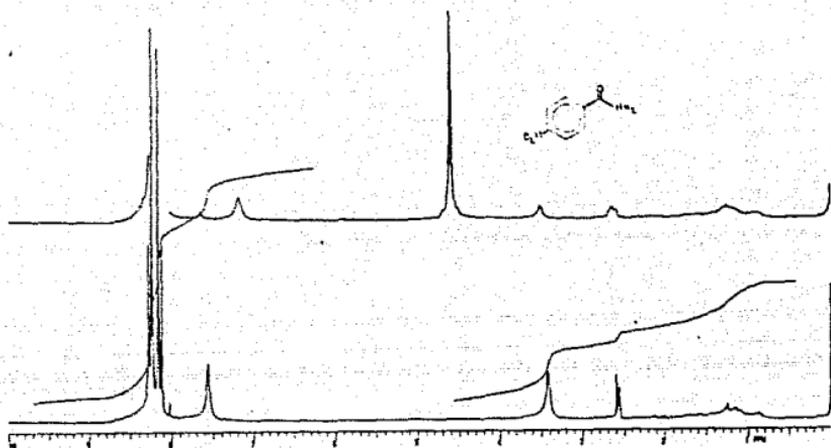
Espectro 4.



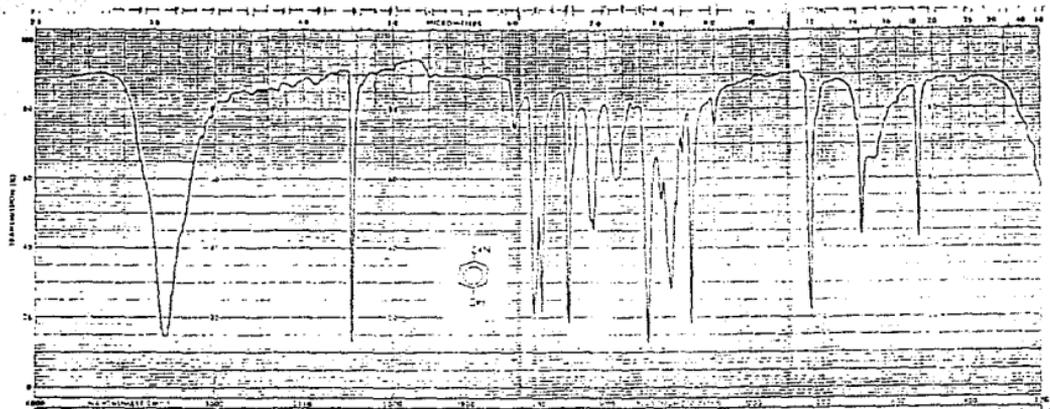
Espectro 4-A.



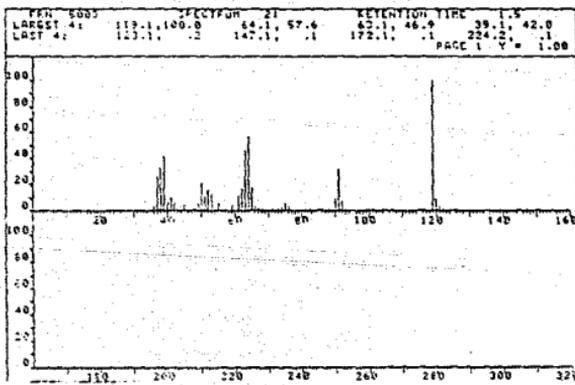
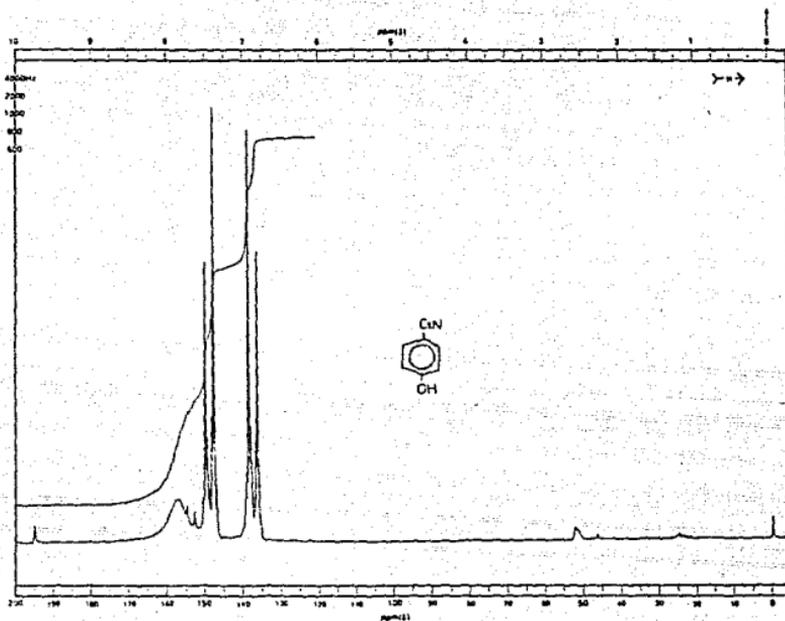
Espectro 5.



Espectro 5-A



Espectro 6.



## BIBLIOGRAFIA

1. Ortega E., Miranda R., Angeles E. "Oxidación Quimioselectiva de Alcoholes con  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  adsorbido". XVIII C.M.Q.P.A., Coatzacoalcos, Ver. Octubre 1983.
2. Medina A.S. "Oxidación de dihidropiridinas con  $\text{MnO}_2$  soportado en bentonita irradiadas con microondas". Tesis Licenciatura FES-CUAUTITLAN UNAM. en trámite.
3. Ho T.L. *Synthesis*, 1980, 10, 456.
4. Jimenez C.M. "Oxidación de dihidropiridinas con  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  soportado en bentonita. Modificación a la síntesis de Hantzsch". Tesis Licenciatura FES-CUAUTITLAN UNAM, 1986.
5. Laslo P., Polla E., *Synthesis*, 1985, 439.
6. Mitchell, S.A., *Chem. and Industry*, 1986, 924.
7. Rivera V.A. "Regeneración de Compuestos Carbonílicos de Aldehídos y Cetonas con una Tierra Bentonítica Mexicana". Tesis Licenciatura Escuela de Ciencias Químicas UAP, 1986.
8. Furhop J., Penzlin G., *Organic Synthesis*, Ed. Verlag Chemic, Federal Republic of Germany 1984, 140.
9. Morrison y Boyd *Química Orgánica*, 2a. ed., Ed. F.E.I., Méx. D.F., 1985.
10. Wingrove A. S. *Química Orgánica*, Ed. Harla, Méx. D.F. 1984.
11. Stanley R., Sandler, *Organic Functional Group Preparation*, Vol. III, Academic Press, Inc., New York, 1972.
12. Shriner-Fuson-Curtin *Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos*, 2a. ed., Ed. Limusa, Méx. D.F.
13. March J., *Advanced Org. Chem. Reactions, Mechanisms and Structure*, 3rd. ed., Ed. Wiley-Interscience, N.Y.
14. Foster H.O., *J. Chem. Soc.*, 1915, 107, 280.
15. Horning E. C., Stromberg V.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 5151.
16. Hoffenberg D.S., Hauser C.R. *J. Org. Chem.*, 1955, 20, 1496.
17. Lansbury and Mancuso, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 2445.
18. Horning E. C., Stromberg V.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 2580.
19. Olah G.A., Arvanachi M., et al, *Synthesis*, 1981, 220.
20. Tims and Wildsmith, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 1, 105.

21. Olah G.A., Welch J., et al. *Synthesis*, 1975, 808.
22. Dandoni A., Barbaro G., *Chem. Comm.*, 1975, 761.
23. Mc Killop A., Hunt J.D., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 4918
24. Ho T.L., *Synthesis Comm.* 1980, 10, 465.
25. Peralta J.R., "Desoximación Oxidativa de Cetonas Aromáticas con  $Ag_2CO_3$ ". Tesis Licenciatura F.Q. UNAM, 1980.
- Martínez, A. R. "Desoximación Oxidativa de Aldoximas Aromáticas con  $Ag_2O$ ". Tesis Licenciatura F.Q. UNAM, 1980
26. Olah G.A., Vankar Y.D., et al. *Synthesis*, 1979, 113.
27. Olah G. A., Welch J., Enninger M., *Synthesis*, 1977, 308.
28. Olah G.A., Ho T.L., *Synthesis*, 1976, 610.
29. Maeda K., Moritani I., et al. *Tetrahedron Lett.*, 1974, 797.
30. Maloney J.R., Lyle R.E., *Synthesis*, 1978, 212.  
Yukawa Y., et al. *Chem. Soc. Jap.* 1965, 39, 2267.
31. Hershberg E.B., *J. Org. Chem.* 1948, 13, 542.
32. De Puy and Ponder B.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 81, 4629.
33. Pines S. H., et al. *J. Org. Chem.*, 1968, 31, 3446.
34. Mc Graw Hill. *Encyclopedia of Geological Science*, Mc Graw Hill, U.S.A., 1978.
35. Berry L.G. and Mason B., *Mineralogy Concepts, Descriptions, Determinations*, Ed. W.H. Freeman and Company, San Fco. 1950.
36. Laszlo "Preparative Chemistry Using Supported Reagents".
37. Tonsil Mexicana, S.A. de C.V., *Tierras Decolorantes Super-Activas*. Apartado Postal 19-201, Mexico, D.F., Télex 017711020, Méx.
38. Química Sumex, S.A. de C.V. *Especificaciones Productos Tonsil Méx.*, D.F. 1979.
39. García F. "Uso del ácido crómico soportado en tonsil en la oxidación de alcoholes". Tesis Licenciatura FES-CUAUTITLAN UNAM 1980.
40. Galindo C. A. "Formación de Acocompuestos a partir de anilinas vía oxidación con Oxido de manganeso Soportado en Bentonita". Tesis Licenciatura FES-CUAUTITLAN UNAM, 1980.
41. a) Blanc E.J., Pines S.H., *J. Org. Chem.*, 1968, 33, 2035.  
b) Davis B.H., *J. Org. Chem.*, 1972, 37, 1240  
c) Giudici T. A., Bruce T.C., *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 2396.
42. a) Stobach D., Boswell G.A., *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 818.

- b) Gassman P.B., Korn S.R., Thummel R.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 5948.
- c) Posner G.G., Gurria G.M., Babiak K.A., *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 3173
43. a) Kohen F., Patnaik B.K., Stevenson R., *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 2710.
- b) Sobti R.R., *S. Dev. Tetrahedron Lett.*, 1956, 3939.
- c) Posner G.H., Gurria G.M., *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 587.
44. Mitchell, S.A., *Chem. and Industry*, 1965, 924.
45. Hudlicky M., *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 3461.
46. Bachi M.D. Vaya J. *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2209.
47. Gedye R., Smith F. et al, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 279.  
Gedye R., Smith F., et al, *Can. J. Chem.*, 1988, 66, 17
48. Carpino L.A., *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 997.
49. Turro, N.J. Wan, P.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 878.
50. Smith F., Westaway K. et al *Tetrahedron Lett.*, 1985, 27, 279.
51. Gedye R.N., Smith F., Westaway K., *Can. J. Chem.*, 1986, 17, 66.  
.Gutierrez E, Loupy A, et al *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 945.
52. Herrera P. H.H. "Comparación de Fuentes Energéticas en Síntesis Orgánica (Clásico vs. ultrasonido vs. microondas)". Tesis Licenciatura I.Q. UNAM, 1990.
53. Villemain D., Labiad B., Ouhilal Y. *Chem. & Ind. (London)*, 1989, 607.
- Giguere R.J., Bray T.L., Duncan S.M. *Tetrahedron Lett.*, 1985, 27, 4045.
54. *The Sadtler Standar Spectra*, I.P. Standard Grating. NMR Spectra. RMN <sup>1</sup>H Vol. X, XI, XII, XV, XVI, XIX, XXIX; I.R. Vol. V, XVI, XIX, XXII, XXIX.