

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

REACCIONES DEL TETRA ACETATO
DE PLOMO CON ACIDOS CARBOXILICOS
MONOGRAFIA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO

PRESENTA

ELOISA

URIARTE

NAVARRO

MEXICO, D. F.
1971

EXAMENES
PROFESIONALES

1210



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE	Prof. Francisco Sánchez Viesca
VOCAL	Profa. Martha Albores Velasco
SECRETARIO	Prof. Luis Miramontes Cárdenas
1er. SUPLENTE	Profa. Ma. Cristina Rock Fernandez
2do. SUPLENTE	Prof. Oscar H. Galván Felix.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

Biblioteca del Instituto de Química, Torre de Ciencias,
piso 11.

Ciudad Universitaria.

SUSTENTANTE ELOISA URIARTE NAVARRO.

ASESOR MARTHA ALBORES VELASCO.

A DIOS.

A MIS PADRES Y HERMANOS.

A MIS AMIGAS IRENE KISA Y VIRGINIA.

A LOS AMARGADOS.

A LOS VICIOSOS.

A LOS MALVADOS.

A LOS QUE HACEN LA GUERRA.

A LOS FRACASADOS.

A LOS ANORMALES.

Un agradecimiento especial a la
amiga y maestra Martha Albores
Velasco por la ayuda que me pro-
porcionó en todos los sentidos.

CONTENIDO

I.- INTRODUCCION.

II.- BISEDESCARBOXILACION

III.- CICLIZACION.

IV.- HALODESCARBOXILACION.

V.- DESCARBOXILACION DE ACIDOS ALIFATICOS.

VI.- MECANISMOS.

VII.- BIBLIOGRAFIA.

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

El tetra-acetato de plomo introducido como reactivo en síntesis orgánicas por Jacqueli en 1920, (1,2,3,4,5,6,7), ha encontrado un número cada vez mayor de aplicaciones, pues aunque su poder oxidante es comparable al de otros oxidantes orgánicos e inorgánicos, su solubilidad en disolventes orgánicos lo hace muy ventajoso.

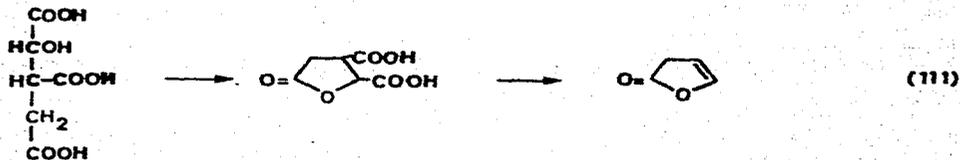
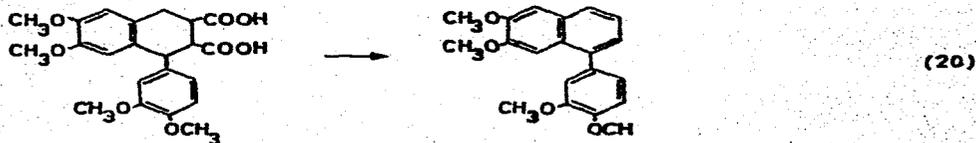
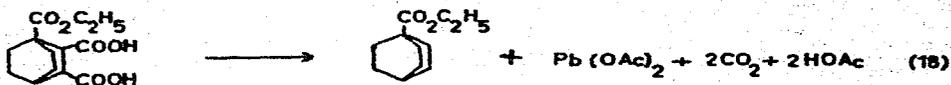
Se han publicado varias revisiones (84,95,112), sobre las reacciones más comunes del tetra-acetato de plomo. El número de trabajos es enorme y cubre prácticamente todo tipo de compuestos, el objeto de este trabajo se limita a la revisión de las reacciones del tetra-acetato de plomo con los ácidos carboxílicos, capítulos II, III, IV, V, se revisa también el aspecto mecanístico del poder oxidante del tetra-acetato de plomo capítulo VI.

Parecería que el papel del tetra-acetato de plomo en todos los procesos esta caracterizado por un ataque electrofílico al sitio rico en electrones del sustrato, seguido de la descomposición del intermediario resultante.

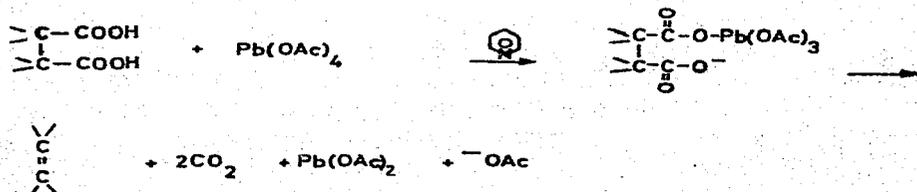
BISDESCARBOXILACION.

De las nuevas aplicaciones del tetra-acetato de plomo una de las más importantes es la reacción con ácidos dicarboxílicos, la cual es particularmente valiosa en relación con la descarboxilación de aductos de dieno-anhidrido-maleico, descubierta por Grob (17,18,24,84).

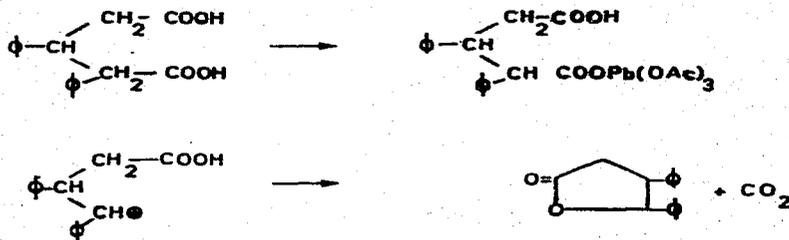
Al tratar un ácido 1,2-dicarboxílico con un equivalente de tetra-acetato de plomo en presencia de dos equivalentes de una amina terciaria, se lleva a cabo la bisdescarboxilación, dando como producto una olefina.



La reacción se efectua en benceno ó acetonitrilo aproximadamente a -60°, los rendimientos son altos por lo que la reacción puede ser valiosa en síntesis. Grob propone que la reacción se efectua a través de la descomposición concertada de la sal de plomo tetravalente para dar la olefina.

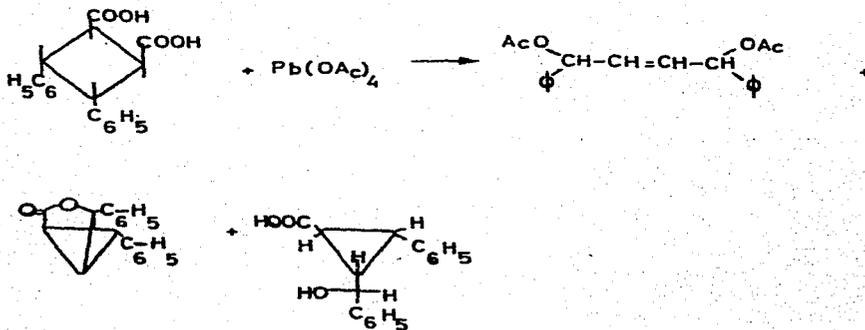


McCoy y Zagalo (97) hicieron intentos para descarboxilar en las condiciones de reacción de Grob ácidos glutáricos; obtuvieron la *R,Y*-difenil-butiro-lactona, al tratar los estereoisómeros de α,β -difenil-glutáricos (97) obtuvieron *p,\psi*-difenil-butiro-lactona. Estos autores proponen un mecanismo que implica la formación de un ión carbonilo como intermediario.



Corey y Casanova (31) en 1963, trabajaron en la bisdescarboxilación - del ácido meso y d,l - 1,2-difenil-succínico, y obtuvieron trans-estilbeno, este resultado excluye el mecanismo concertado de cis-eliminación propuesto por -- Grob para este sistema; los autores han postulado un intermediario catiónico co - mo una posible ruta.

La oxidación del ácido Ψ -truxínico, con tetra-acetato de plomo (33) - produce tres compuestos, cis ó trans - 1,4-diacetoxi-1,4-difenil-but-2-eno (I) - que se puede formar por la adición de radicales acetoxi en las posiciones 1,4- del difenil-butadieno (II) y el hidroxiaácido (III) que resulta de la hidrólisi - sis de la lactona.



Tufariello y Kissel (39) en 1966, hicieron reaccionar ácidos malóni -
cos disustituídos con el tetra-acetato de plomo, los cuales se descarboxilan pa
ra dar el gem-diacetato como intermediario, el cual se convierte rápidamente a
acetona bajo condiciones hidrolíticas muy suaves.

La reacción se efectúa en reflujo de benceno conteniendo dos equiva
lentes de piridina y la hidrólisis se hace con solución de hidróxido de bario.

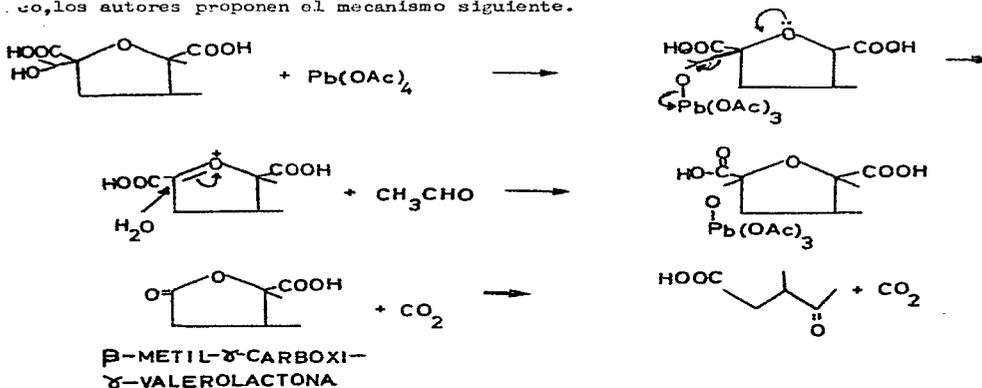


Acido	Producto	%
Di-nbutil-malónico	5-nonanona	70
Fenil-etil-malónico	Propiofenona	63
nbutil-etil-malónico	3-heptanona	60
Etíl-iso-pentil-malónico	6-metil-3-heptanona	70
Ciclo-pentil 1-1,1 dicarboxílico	Ciclo-pentanona	45
Ciclo-hexil 1-1,1 dicarboxílico	Ciclo-hexanona	50

Otros ejemplos de bisdescarboxilación efectuada en compuestos cícli
cos es la de los ácidos Jaconeico e iso-jaconeico. Estos ácidos fueron estudia
dos por Bradbury en 1959 (21), quienes dilucidaron sus estructuras a partir de
los productos de degradación.

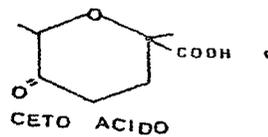
El ácido Jaconeico a 100° con tetra-acetato de plomo en ácido acéti-

co reacciona vigorosamente y dá como producto final el ácido β -metil-levulínico, los autores proponen el mecanismo siguiente.



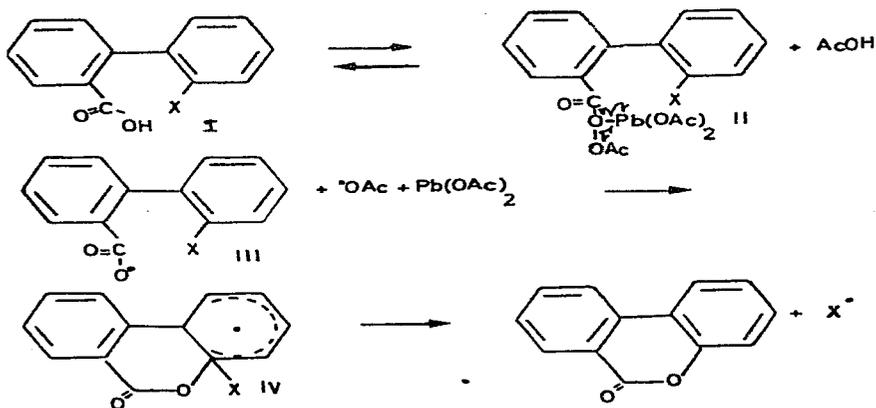
El ácido iso-jaconeico reacciona de diferente forma con el tetra-acetato de plomo (21), de los productos de esta reacción se obtiene acetaldehído y bióxido de carbono. La descomposición que proponen los autores es un ataque inicial al grupo α -hidroxilo, por la entidad Pb(OAc)_3 , sin embargo los autores no indican si el ataque es iónico ó por radicales libres.





C I C L I Z A C I O N .

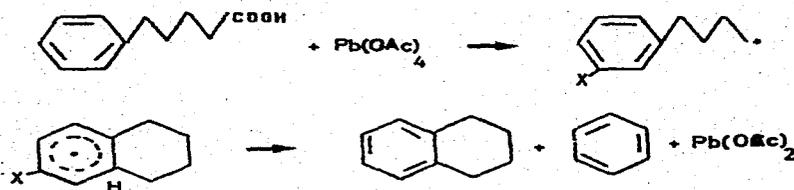
En un estudio realizado por Davies y Waring en 1967 (42), sobre la -
 reacción de los ácidos bifeníl-2-carboxílicos sustituidos en la posición 2' con
 el tetra-acetato de plomo se aisló 3,4-benzocumarina en todos los casos, el me-
 canismo propuesto para la ciclización es vía los intermediarios II, III, IV, invol-
 ucrando un radical libre que desplaza al sustituyente en la etapa final.



	a	b	c	d	e	f	g
X	H	-CO ₂	NO ₂	Cl	OMe	CO ₂ Me	Me

Los autores proponen este mecanismo porque el producto obtenido en la descomposición térmica es igual a los obtenidos con peróxido de acilo, derivados de los ácidos Ia, Ic, Id, que sería un mecanismo por radicales libres.

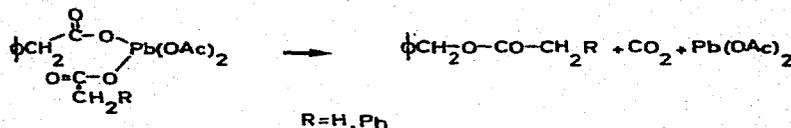
Davies y Waring (48), estudiaron también la reacción de tetra-acetato de plomo con el ácido 5-fenil-valérico con diferentes sustituyentes en posición para y obtuvieron el 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, a partir de los ácidos 5-fenil-valérico; 5-(p-nitro-fenil)valérico; 5-(p-naftil)valérico; 5-(p-metoxifenil)-5-fenil-valérico.



Davies y Waring estudiaron basados en las experiencias (42,48), anteriores la oxidación del ácido fenil acético (50), en la que se obtenía como producto principal fenil-acetato de bencilo y como sub-productos, $PhCH_2O-CO-CH_2Ph$, cantidades pequeñas de acetato de bencilo, $PhCH_2-O-CO-CH_3$ I, bibencilo $PhCH_2CH_2-Ph$ II y difenil-metano III. La formación de II y III es característica de radicales bencílicos (107,108), los cuales pueden dimerizarse ó sustituirse con el di

solvente que en este caso es benceno, pero las cantidades de II Y III son mínimas por lo que se sugirió que a diferencia de los ácidos anteriores, la descarboxilación del ácido fenil-acético no sigue un mecanismo por radicales libres.

Los autores sugirieron que la formación del éster es un intercambio iónico entre el ácido y el tetra-acetato de plomo, dando una sal de plomo tetravalente la cual se puede descomponer intramolecularmente, para dar lugar a la formación del acetato de bencilo I y bencil-fenil-acetato V.

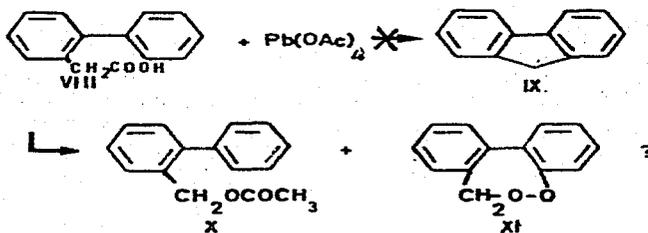


Trabajos de Kochi (66), con el mismo ácido fenil-acético demostraron que la oxidación con el tetra-acetato de plomo, cuando los ácidos son fuente de radicales bencílicos da como productos principales ésteres, que se derivan de un radical bencílico vía un ión carbonio bencílico.

Por otra parte cuando los ácidos son oxidados dando radicales alquílicos (36) ó aralquílicos (65) los productos principales son hidrocarburos, - que se obtienen por la abstracción de un hidrógeno ó la sustitución con el disolvente

Los ácidos anteriormente estudiados, se extendieron al ácido orto-bifenil-acético VIII esperando obtener el fluoreno IX, que sería el producto de ciclización intramolecular sin embargo no se formó este producto; tampoco se formaron el 2,2'-difenil-bibencilo, ni el 2-bencil-bifenilo, que serían los productos derivados del radical orto-bifenil-metilo, de estos estudios se concluyó que este radical no es un intermediario importante en la reacción.

El producto principal de la reacción del ácido orto-bifenil-acético VIII, fué acetato de orto-bifenil-metilo, cuya formación puede explicarse por el mecanismo propuesto para la formación del éster del ácido fenil-acético.

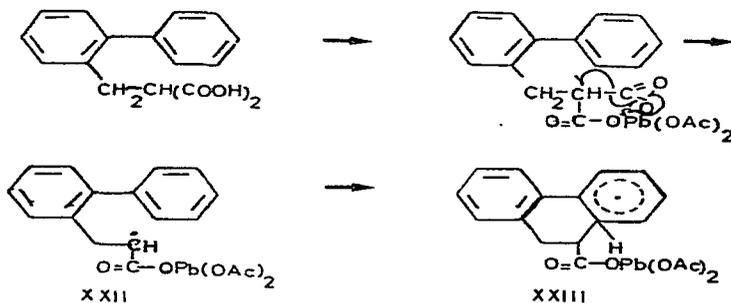


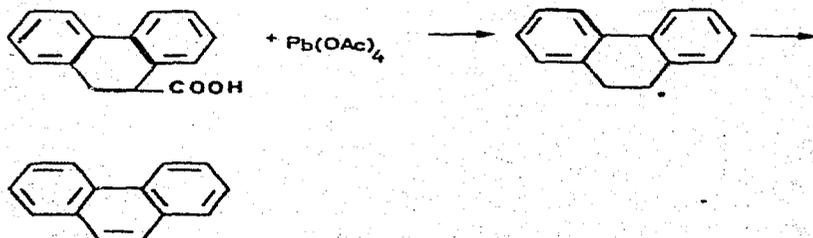
Otro ácido que no se cicliza intramolecularmente es el 3-fenil-propiónico. En esta reacción los autores pudieron aislar el bibencilo II lo cual indica que la descarboxilación se lleva a cabo via un radical 2-fenilfílico IV,-

que se une con el benceno, dando bi-bincilo II

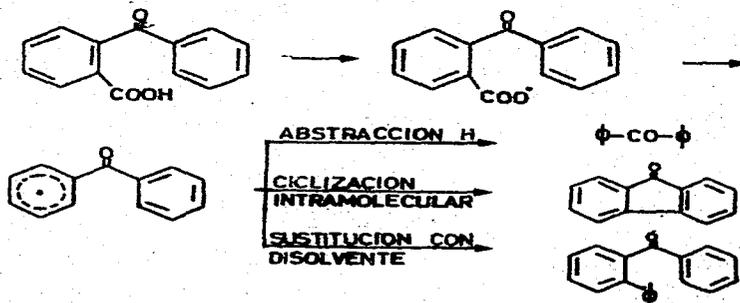


La oxidación del ácido bifenil-metil-malónico XX dá como producto principal fenantreno, XIX. y pequeñas cantidades de 9,10-dihidrofenantreno. XVIII. Por la proximidad de los grupos carboxílicos, el ácido orto-bifenil-metil-malónico XX efectúa un intercambio iónico con el tetra-acetato de plomo, que procede via una sal de plomo tetra-valente XXI. En vista de la inestabilidad térmica del ácido malónico en ácido acético, se sugiere el siguiente mecanismo.





Los productos de oxidación del ácido orto-benzil-benzoico I con tetra-acetato de plomo en benceno (29) y atmósfera de nitrógeno, con benzofenona-0.25%, 2-fenil-benzofenona 4.5%, fluorenona 12.2%, como se observa en la siguiente ecuación.



De acuerdo con los autores Davies, Waring y Kochi, con excepción de los ácidos que producen radicales benéficos, las oxidaciones de ácidos carboxílicos con tetra-acetato de plomo se efectúan vía radicales libres.

HALODESCARBOXILACION .

La formación de los halogenuros de alquilo a partir de ácidos carboxílicos, por descarboxilación con el tetra-acetato de plomo y un halogenuro metálico, fue descrita por Kochi en 1966 (64). Se han reportado a partir de entonces síntesis de cloruros de alquilo primarios (35,37), secundarios (69,70,71,72, 73) y terciarios (74,75) por lo que la reacción puede ser de gran utilidad en síntesis.

Se ha descrito que los ácidos carboxílicos se descarboxilan con halógenos en presencia de un óxido de plata (100,101) para dar un halogenuro de alquilo, el cual se obtiene también sustituyendo el óxido de plata por óxido de mercurio (102,103,104,105) ó acetato de plomo.

Jay K. Kochi en 1965, indicó un método para la descarboxilación de ácidos con el tetra-acetato de plomo y halogenuros iónicos, los estudios se hicieron principalmente con cloruros. La estequiometría de la reacción está de acuerdo con la siguiente ecuación.



La reacción se lleva a cabo adicionando el halogenuro a la solución del ácido orgánico y tetra-acetato de plomo en benceno en atmósfera de nitrógeno, a 80°C,

Las sales que se usan son LiCl y CaCl₂; aunque al iniciarse la reacción el medio es heterogeneo. la reacción se lleva a cabo en pocos minutos. Las sales de KCl y NaCl, aun cuando son muy solubles no reaccionan en forma tan rápida como las sales de LiCl y CaCl₂, se puede emplear además de benceno una mezcla de benceno-hexano ó acetonitrilo, en otros disolventes también se lleva a cabo la reacción. El oxígeno inhibe fuertemente la reacción, que debe efectuarse en atmósfera inerte.

El tetra-acetato de plomo, por sí solo se descarboxila, rápidamente en estas condiciones para dar cloruro de metilo en 40-60 % , cloruro de metileno y cloro. Los ácidos carboxílicos secundarios y terciarios se descarboxilan con mayor rapidez, por lo que se aísla poca cantidad de cloruro de metilo en la mezcla de reacción.

TABLA I Formación de Cloruros de Alquilo a partir LTA. y LiCl

Acido (m equiv)	LiCl	CH ₃ Cl %	Cloruro de Alquilo
Nonanoico	10	55
Isobutirico 10	6.2	0	Cloruro de isopropilo 98
Valerico 20	4.6	4	Cloruro de n-butilo 92
Valerico 9.2	4.6	6	" 87
Valerico 4.9	4.6	..	" 66
Isovalérico 20	4.7	1	Cloruro de isopropilo 99
-Metil butirico 20	11	0	Cloruro de sec-butilo 96
-Metil butirico 4.6	4.7	4	" 87
Pivalico 9.5	6.3	0	Cloruro de t-butilo 72
, -Dimetilbutirico 18	6.6	0	Cloruro de t-amilo 91
, -Dimetilbutirico 8.6	6.2	7	Cloruro de neopentilo 92
Alil acético 10	6.9	..	4-cloro,1-buteno 2
Ciclobutano carboxílico 9.2	6.2	1	Cloruro de ciclobutilo 98
Ciclohexano carboxílico 15	6.4	0	Cloruro de ciclohexilo 100
Benzoico 13	6.7	58	Clorobenceno 8

La descarboxilación de ácidos para dar bromuros y yoduros de alquilo se efectua con sus sales correspondientes. Del ácido iso-butírico con LiBr se - obtiene el bromuro de iso-butilo en 60-60 % de rendimiento, la formación del - bromo es aparente porque durante el curso de la reacción desaparece, (probable- mente por la bromación del ácido), en los yoduros de alquilo la formación del - yodo es muy grande y se obtienen bajos rendimientos de yoduro de iso-propilo.

El ácido ter-butyl-acético reacciona obteniéndose, cloruro de neo-pen- tilo, el ácido ciclobutano carboxílico forma cloruro de ciclo-butilo en altos - rendimientos. Los productos de re-arreglo característicos de iones carbonio, de- acuerdo a las condiciones de de reacción antes expuestas, no son evidentes.

Los ácidos terciarios como el pivalico y 2,2-dimetil butírico forman los cloruros correspondientes en buenos rendimientos, pero también forman pequeñas cantidades de iso-butileno y 2-metil-buteno, posiblemente por la dehidrohalogenación del cloruro. El ácido benzoico da bajos rendimientos de clorobenceno acompañado de altos rendimientos de cloruro de metilo. Los compuestos insaturados representados por el ácido alilacético dan únicamente trazas de 4-clorobuteno.

El butano es un subproducto en la reacción de ácido valérico y LiCl y el 1-buteno es el producto en la reacción con CaCl_2 , estos dos productos son evidencias de radicales libres. La inhibición con el oxígeno y el que no se efectúa re-arreglo en la estructura del neo-pentilo y ciclo-butilo es evidencia de que en estas reacciones existen radicales libres como intermediarios.

Kochi y colaboradores proponen que la halodescarboxilación de carboxilatos de plomo tetra-valentes, es un mecanismo en cadena de radicales libres, de acuerdo con la secuencia descrita anteriormente para la descarboxilación oxidativa en ausencia de halogenuro.

Excepto por la adición del halogenuro y el tiempo de reacción que es muy corto, la halodescarboxilación se conduce esencialmente bajo las mismas condiciones que la descarboxilación oxidativa.

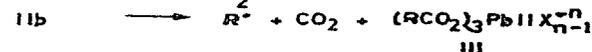
PRE-EQUILIBRIO



INICIACION



PROPAGACION



FINAL

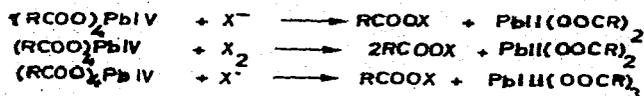


$$n = 1, 2$$

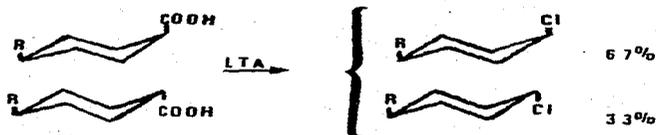
La diferencia más importante entre los dos mecanismos se atribuye en primer lugar a las etapas de propagación, por lo que los carboxilatos de plomo-tetra-valente son razonablemente estables, su rápida descomposición en presencia de halogenuros se atribuye a la labilidad del complejo aniónico, similar a la catálisis con acetato. Kochi considera al halógeno como un reactivo y no como intermediario en la reacción de halodescarboxilación. Así el cloruro de ci -

ciclo-hexilo formado cuantitativamente del ácido ciclo-hexano-carboxílico en benzol es un producto poco importante, 2 % y cuando la misma reacción se lleva a cabo en presencia de cloro, el producto principal es clorobenceno. Los halógenos se aumentan en las etapas 4, 6 y 8, desapareciendo por una halogenación al sustrato por un mecanismo en cadena de radicales libres. La halogenación se efectúa en este orden, $Cl < Br < I$.

Kochi propone que la formación de los hipohalogenuros de acilo puede ser, por alguno de los tres caminos que a continuación se indican.



La cloro-descarboxilación del ácido cis y trans-4-ter-butil-ciclohexano-carboxílico, da el mismo producto de composición, 67 % cis y 33 % trans - de 4-ter-butil-ciclo-hexil-cloruro (64)



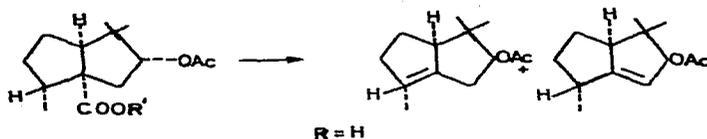
Stalow y Giants (64) en 1971, proponen un mecanismo, via radicales libres dando como intermediario el radical 4-ter-butyl-ciclo-hexilo.

El método de halodescarboxilación también se ha estudiado en compuestos aromáticos, sin embargo no ha dado buenos rendimientos.

DESCARBOXILACION DE ACIDOS
ALIFATICOS.

La descarboxilación de ácidos carboxílicos en presencia de tetra-acetato de plomo, es en algunos casos el único método sintético de descarboxilación y por él se obtienen buenos rendimientos. Existen otros ácidos que desde un punto de vista sintético, no tienen mucha importancia ya que se obtiene una mezcla de productos, han sido estudiados extensamente por Kochi, Corey, Davies y Waring, para establecer el mecanismo de descarboxilación oxidativa con tetra-acetato de plomo, el cual se tratará ampliamente en el siguiente capítulo.

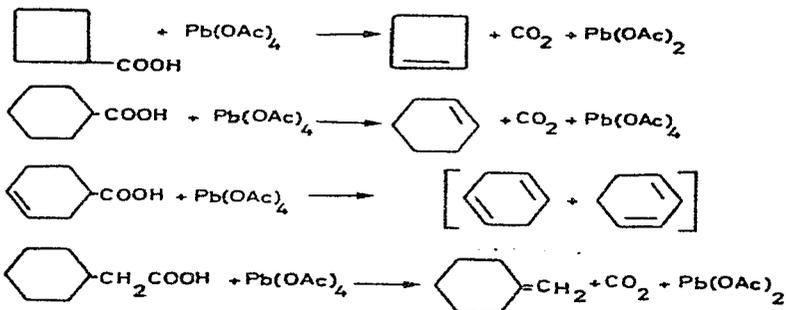
Las condiciones de descarboxilación oxidativa son muy suaves y los productos obtenidos son ésteres en el caso de ácidos primarios y secundarios, en el caso de ácidos terciarios y cíclicos se obtienen olefinas; los rendimientos están de acuerdo a la estabilidad y reactividad de los intermediarios formados en la reacción.



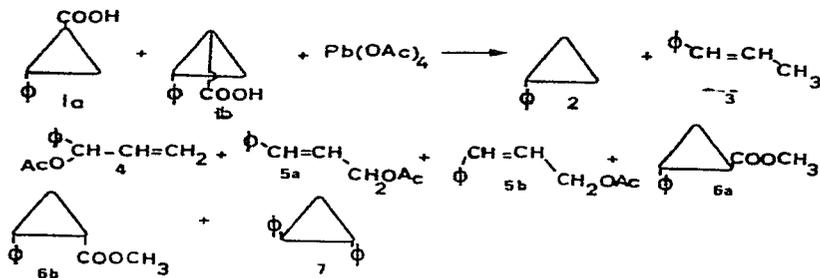
El ácido norcedren-carboxílico, se descarboxiló con una solución de - benceno y dos moles de tetra-acetato de plomo, dando dos isómeros de ésteres in saturados separados por cromatografía de gases e identificados por I.R. y - R.M.N. (28).

La descarboxilación de estos ácidos no se había logrado por otros mé todos.

En un estudio de ácidos cíclicos. (56), los autores proponen un meca - nismo via radicales libres: la velocidad de ruptura del carboxilato en una sal - de plomo trivalente como intermediario, está determinada por el radical libre - que lo forma, incrementado en esta orden <-bencílico > ter-alquílico > sec-alquí - lico > alquil-primario > metilo. De acuerdo con esta teoría la presencia de ácido acético, en las reacciones con ácidos primarios, afecta seriamente el rendimien - to de la reacción, los ácidos secundarios se descarboxilan en ácido acético y - en los terciarios se usa como disolvente para la reacción. La oxidación del áci - do secundario ciclo-hexan-carboxílico, se probó en varias condiciones y se vió - que debía existir un exceso de este ácido, para que la reacción fuera cuantita - tiva en relación al tetra-acetato de plomo presente (54).

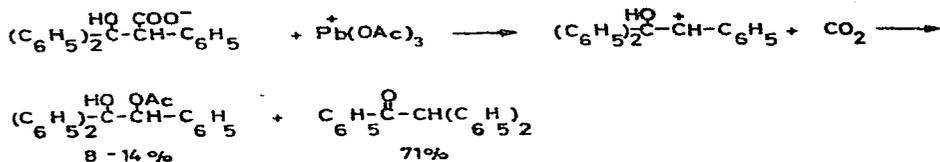


Para la descarboxilación de los ácidos cis y trans 2-fenil-ciclopropanoico se usó benceno anhidro, acetato de cobre y piridina, como catalizadores, atmósfera de nitrógeno y tetra-acetato de plomo, obteniéndose los productos 2,3 4,5,6,7, en rendimientos de 55 % a 88 % .

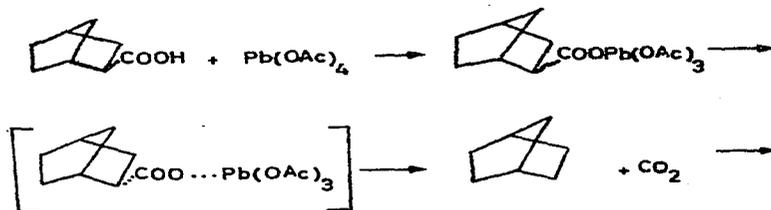


	2	3	4	5a	5b	6a	6b	7a
Ia	0.2	1.3	13.3	24.6	1.8	29.5	0	27.3
Ib	4.6	3.1	15.3	29.9	3.5	0	17.7	25.9

Corey y Casanova en 1963 (31), hicieron reaccionar el ácido α,β -trifenil- β -hidroxi-propiónico, el cual forma como producto principal la fenil bencil-diol-cetona.

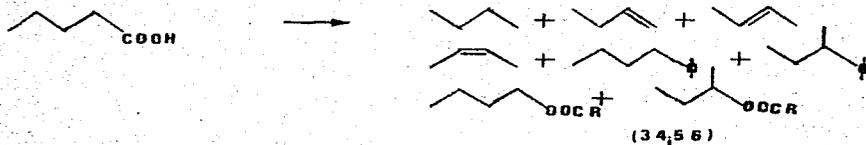


También propusieron un mecanismo de eliminación para el ácido, *exo* δ -endo-norbonano-2-carboxílico (31), en el que se obtiene como producto principal el acetato de *exo*-norbonilo.

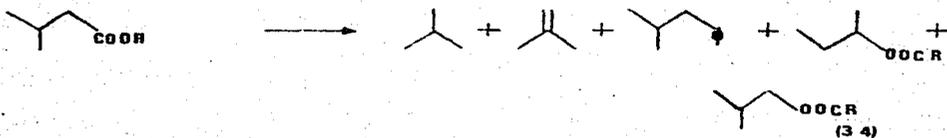




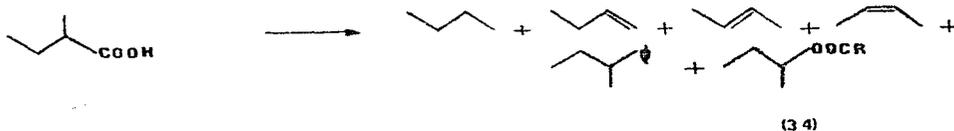
El ácido n-valérico en benceno y con tetra-acetato de plomo, dá un rendimiento de 25 % de n-butano, 2 % de 1-buteno, 0.7 % de 2-trans-buteno, 0.4 % de cis-2-buteno, 20 % de n-butil-benceno y 0.6 % de sec-butil-benceno.



El ácido iso-valérico con benceno y tetra-acetato de plomo dá 38 % de iso-butano, 0.3 % de isómeros, 11 % de iso-butil-benceno, 2 % de iso-butil-iso valerato, 0.3 % de sec-butil-iso-valerato y 0.1 % de acetato de iso-butilo.

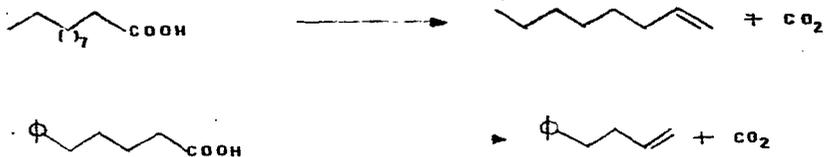


El ácido 2-metil-butírico, se descompone fácilmente con tetra-acetato de plomo en benceno dando, 15 % de n-butano, 14 % de 1-buteno, 11 % de trans-2-buteno, 5 % de cis-2-buteno, 35 % de sec-butilacetato y 20 % de acetato de sec-butilo.

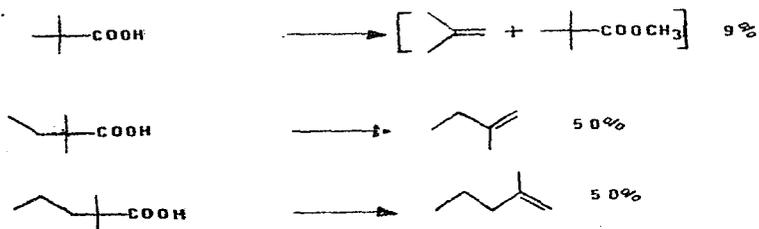


Estas reacciones son inhibidas fuertemente por oxígeno y catalizadas en la misma magnitud por sales de cobre, en estos ácidos pentanoicos, Jay K Kochi efectuó los estudios de mecanismo de reacción oxidativa en la descarboxilación con el tetra-acetato de plomo.

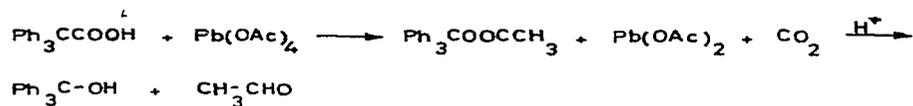
Los ácidos nonanoico y 5-fenil-valérico, catalizados con sales de cobre, nos dan como productos principales alquenos. (56).



La descarboxilación de los ácidos piválico, 2,2-dimetil-butírico, 2,2-dimetil-valérico, se han llevado a cabo en atmósfera de argón, son inhibidas fuertemente por oxígeno, pero en atmósfera inerte dan rendimientos de 50 % en olefinas y al introducir el oxígeno, el rendimiento baja al 25 % (53).



Al observar la descarboxilación del ácido trifenil-acético, se trató de aislar un intermediario, el producto de la reacción es el éster del trifenil metano pero se hidroliza fácilmente y el producto que se aisló fue el trifenil carbinol (53).

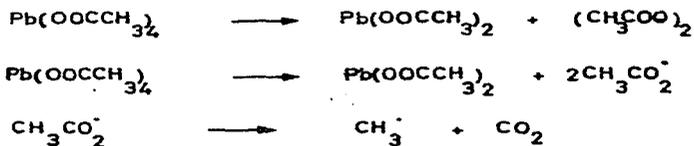


M E C A N I S M O S .

Se han hecho muchos estudios en ácidos alifáticos, recibiendo una atención considerable por varios investigadores, principalmente en lo que se refiere al mecanismo (31,34,36,86,87,88).

En los últimos 20 años se han hecho estudios para determinar el mecanismo de la reacción de oxidación del tetra-acetato de plomo, con varios tipos de ácidos y ha sido de particular interés el estudio de la descarboxilación oxidativa con ácidos.

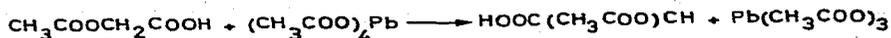
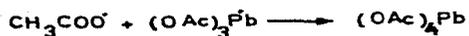
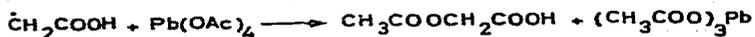
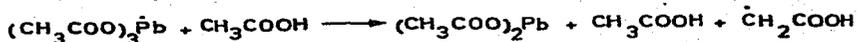
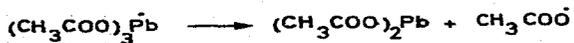
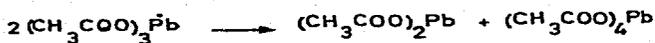
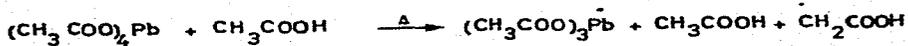
En 1951 Kharasch postuló por primera vez un mecanismo para la descomposición del tetra-acetato de plomo en solución de ácido acético, (13) y propuso que se descomponía en di-acetato de plomo, peróxido de diacetilo y radical libre acetoxilo, el cual a su vez se descomponía en radical libre metilo, de acuerdo a las siguiente secuencia.

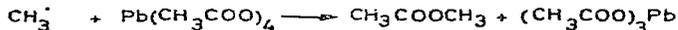
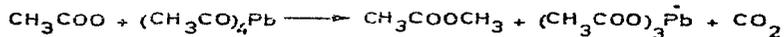


Esta descomposición se lleva a cabo entre 140° y 180°C y la velocidad de la misma varía considerablemente al cambiar el disolvente.

Para demostrar que la descomposición se efectuaba mediante un mecanismo por radicales libres, Karasch y colaboradores compararon los resultados del tetra-acetato de plomo con el peróxido de acetilo, observaron que los productos son iguales, aunque no se obtuvieron en las mismas proporciones.

Descomposición del tetra-acetato de plomo en ácido acético.





Por un procedimiento similar, se estudió el peróxido de acetilo en ácido acético y al comparar los resultados obtenidos, con los de la descomposición del tetra-acetato de plomo, se obtuvieron los siguientes datos.

Comparación de los productos de distribución en ácido acético de tetra-acetato de plomo y peróxido de acetilo.

Reactivos	Mol.equiv.	Mol.equiv.	Mol.equiv.	Mol.equiv.	Mol.equiv.
Acido acético	14	14	35	10	17
Tetra-acetato de plomo	1	1	--	0.535	1
Peróxido de acetilo	--	--	1	0.465	--
Acido acetoxiacético	--	--	--	--	1
Temperatura	118	128	90	90	80
Productos	Mol/Mol Pb(OAc) ₄	Mol/Mol Pb(OAc) ₄	Mol/Mol (CH ₃ CO ₂) ₂	Mol/Mol Pb(OAc) ₄ + (OAc) ₂	Mol/Mol Pb(OAc) ₄
Diacetato de plomo	1.0	1.0	...	0.54	1.0
Dióxido de plomo	0.42	0.31	1.52	1.24	0.46
Metano	0.30	0.26	1.47	0.75	0.27
Acetato de metilo	no	no	0.05	0.03	no
Acido acetoxiacético	0.40	0.50	no	trazas	1.23
Acido succínico	trazas	no	0.50	0.05	trazas
Diacetato de metileno	0.06	0.001	no	0.02	0.12
Formaldehido	trazas	trazas	...	trazas	trazas
Residuo	22 g.	10 g.	...	7 g.	19 g.

La temperatura, el cambio en la velocidad de reacción en diferentes disolventes y los productos de descomposición, iguales a los del peróxido de acetilo, llevaron a Karasch y Friedlander a postular una descomposición vía radicales libres.

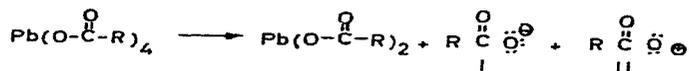
Sin embargo Mosher en 1950 (12), estudió la oxidación del fenil-trifenil-metil-carbinol con tetra-acetato de plomo, postuló un mecanismo por radicales libres en él proponía como intermediario el radical trifenil-metilo. Para comprobar el mecanismo hizo la reacción en presencia de aire y no encontró el peróxido de trifenil-metano, por lo que hizo nuevos estudios y en 1953, propuso un mecanismo vía iones carbonilo (14), para la descomposición de ácidos orgánicos en presencia de tetra-acetato de plomo.

Estos estudios los efectuó con los ácidos fórmico, trifenil-acético, trimetil-acético, iso-butírico e iso-valérico, los productos obtenidos se explicaron por medio del siguiente esquema iónico.

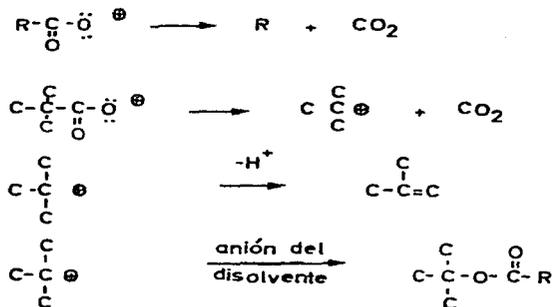
a.- Intercambio entre el tetra-acetato de plomo y el ácido orgánico presente.

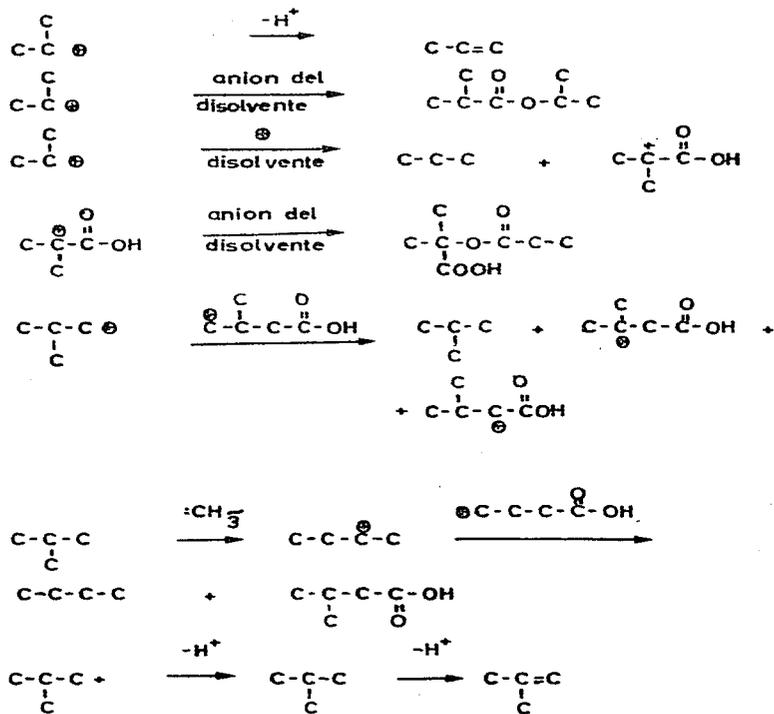


b.- Descomposición de la sal de plomo tetravalente, para dar el correspondiente compuesto de plomo divalente y los iones negativo y positivo del ácido.



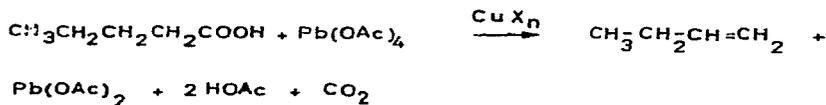
El ión RCOO^+ , puede descomponerse a CO_2 y a un ión carbonio, el cual se estabiliza, ya sea perdiendo un protón para formar una olefina, reaccionando con el anión del disolvente, para formar un éster ó abstrayendo un ión hidruro del disolvente para dar origen a un ión carbonio más estable y una molécula de hidrocarburo.





La velocidad de reacción esta en función del ión carbonio que se forma y no se observó ninguna evidencia de radicales libres.

En 1965 Kochi y colaboradores (54), estudiaron que la descarboxilación de ácidos alifáticos, es normalmente lenta cuando se efectúa a ebullición, pero se puede catalizar con piridina; en estas condiciones el ácido n-valérico se descompone a 81°C en butano, 1-buteno, CO₂, n-butil-benceno, acetato de sec-butilo y valerato de sec-butilo. La velocidad de desprendimiento del gas en presencia de piridina, sigue una curva senoide, que se corta al introducir oxígeno.



En 1968 Kochi y colaboradores (55), completaron estos estudios con ácidos terciarios y α-aralquílicos; encontraron que éstos, a diferencia de los ácidos primarios y secundarios se descarboxilan rápidamente.

La existencia de los radicales libres como intermediarios principales en la descarboxilación oxidativa de ácidos (98), se ha demostrado por una variedad de métodos como son:

- a.- Inhibición en la reacción.
- b.- Atrapadores de radicales libres.

c.- Equivalencia de las reacciones fotoquímica y térmica.

d.- Rendimiento en los productos.

e.- Detección de radicales libres e.s.r.

El efecto de la estructura de los ácidos, la velocidad de la reacción y los productos de la descarboxilación, se pueden relacionar directamente con un proceso que implica la oxidación de radicales alquilo, con el tetra-acetato de plomo.

En la mayor parte de los casos la descarboxilación fotoquímica, da mayores rendimientos en los productos de oxidación que el proceso térmico. La diferencia entre la descarboxilación térmica y la fotoquímica, no se puede distinguir únicamente, por un examen en la distribución de alquenos y ésteres.

Rendimientos en los productos.

La ecuación que podemos considerar tipo para la descarboxilación oxidativa, se representa como sigue.

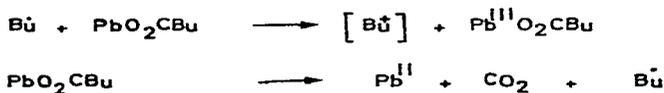


R_{Ox} = alcano (n=1) . (n=2) éster

Un examen de los resultados para los diferentes tipos de ácidos, indica que en todos los casos, los rendimientos de los productos de oxidación decrecen, de ácidos alifáticos terciarios a secundarios y a primarios. El efecto es menor en los ácidos aralquílicos, tabla III.

Comparación en los productos de distribución del ácido acético

	% Alquenos	% Esteres alquílicos	% Alcanos	% Alquíl-bencenos
Acidos primarios				
n-Valérico	3	12	25	21
Isovalérico	0.3	2	38	11
Hidrocinámico	0.2	1	7	22
4-Fenil valérico	4	54
Acidos secundarios				
2-metil butírico	30	55	15	10
Isobutírico	9	13	24	...
Ciclohexano carboxílico	38	33	14	10
Carboxi-2-bornano	50	19	0	0
Acidos terciarios				
Piválico	48	17	0	0.4
2,2-Dimetil butírico	49	9	0	0.3
1-Carboxi apocanfeno	56
-Acidos aralquílicos				
Trifenilacético	...	89-95	0	...
Dimetil-fenilacético	13	65	0	...
Difenilacético	...	88	0	...
2-Fenil butírico	5	90
Fenilacético	...	62	3	1.6

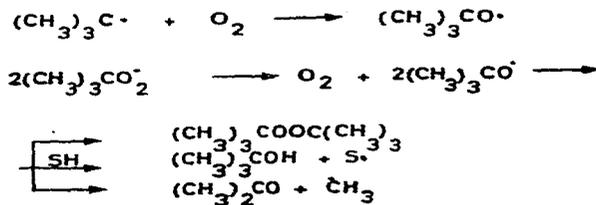


Efecto de los inhibidores y atrapadores de electrones.

El oxígeno es un inhibidor muy fuerte en la descarboxilación de ácidos pentanoicos primarios y secundarios (34), los ácidos alifáticos terciarios, como el ácido pivalico y el 2,2-dimetil-butírico, también se descarboxilan con inhibición pero el periodo es corto. Las velocidades de descarboxilación aumentan con la temperatura, por lo que la inhibición con oxígeno es a 60°C y se retarda a 80°C.

Los productos de la reacción en presencia de oxígeno, están relacionados con la intercepción de radicales alquílicos: los ácidos pivalico y 2,2-dimetil-butírico, en presencia de oxígeno no dan los productos normales de descarboxilación oxidativa, sino que se observaron peróxidos.

Los radicales ter-butoxilo, pudieron detectarse por e.s.r. y los productos que se obtienen se explican con las siguientes ecuaciones.



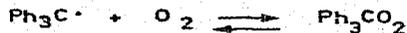
Los radicales ter-amílico y ter-hexílico, se obtienen de la descarboxilación de los ácidos dimetil-butírico y dimetil-valérico, en presencia de oxígeno producen grandes cantidades de acetona, lo cual está de acuerdo con lo establecido para los radicales terciarios. Los radicales alquil-peróxidos, primarios y secundarios, tienen un período de vida media más corto que los correspondientes radicales terciarios y los autores no han podido detectarlos por estudios de e.s.r. a temperatura ambiente.

El ácido trifenil-acético, se descarboxila rápidamente, aún sin piridina, pero el oxígeno retarda la reacción a 60°C.

La reacción de descarboxilación del ácido en presencia de dimetil-fenil-acético se retarda en presencia de oxígeno a 80°C y se inhibe a 60°C. El ácido difenil-acético se inhibe rápidamente a 80°C. Los productos derivados de la reacción con oxígeno, varían de acuerdo a la estructura del radical alquilo.

El radical trifenil-metilo da bajos rendimientos de cualquiera de los productos oxigenados, mientras que el difenil-metilo, da benzofenona únicamente a altas presiones de oxígeno, estos resultados están en desacuerdo con los obtenidos en el caso de los radicales alquílicos terciarios y se pueden explicar suponiendo que la formación de las entidades peroxi en los radicales es

tablas es reversible.



Comparación de la descarboxilación térmica y fotoquímica.

La descarboxilación térmica a 80°C se puede comparar con la reacción fotoquímica a 30°C en benceno. En ambos casos los ácidos carboxílicos terciarios dan alquenos y ésteres como productos de oxidación, los alquil-bencenos, están entre los productos secundarios; los alcanos no se obtienen en la reacción térmica y en la reacción fotoquímica únicamente se forman pequeñas cantidades de los mismos, como se observa en la siguiente tabla.

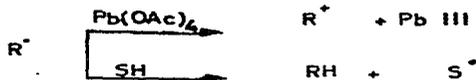
Comparación de la descarboxilación térmica y fotoquímica.

Acido	Método	Productos de oxidación			
		Alqueno	Ester	Alcano	Alquil benceno
Trimetilacético	Térmico	49	17	0	0.4
	Fotoquímico	74	23	0.5	0
2,2 Dimetilbutírico	Térmico	49	9	0	0.3
	Fotoquímico	80	12	0.5	0
2,2 Dimetilvalérico	Térmico	65	...	0	...
	Fotoquímico	82	...	0.5	...
, -Dimetil-fenil - acético	Térmico	13	65	0	...
	Fotoquímico	12	78	0.5	...
Difenilacético	Térmico	...	88	0	...
	Fotoquímico	...	91	0.5	...
Ciclohexanocarboxi- lico	Térmico	38	33	14	10
	Fotoquímico	28	13	22	2

Los autores postularon que los radicales libres alquílicos, son los -
 precursores directos en la reacción de descarboxilación y los alcanos se for -
 man por una subsecuente transferencia de hidrógenos. Un examen en la tabla III
 demuestra que los rendimientos de los alcanos son inversamente proporcionales a
 los rendimientos de los productos de oxidación (alquenos y ésteres), así los
 radicales alquílicos que se oxidan rápidamente, tienen menor posibilidad de for
 mar alcanos y viceversa.

En la descarboxilación de ácidos primarios, los alcanos son los pro -
 ductos principales, obteniéndose pequeñas cantidades de alquenos y ésteres, no
 sucede esto con los ácidos terciarios y ~~secundarios~~ alquílicos en donde los productos -
 principales son alquenos y ésteres.

Los autores atribuyen la distribución de los productos a la facili -
 dad de oxidación del radical alquilo comparado con la transferencia de hidróge
 no.



En la fase gaseosa el potencial de ionización decrece en este orden-primario,secundario,terciario(99),el alto rendimiento de los productos de oxidación de radicales terciarios consiste en su bajo potencial de ionización.

Velocidades de descarboxilación.

Los ácidos se pueden clasificar de acuerdo a sus velocidades de descarboxilación y a los rendimientos que se obtienen en los productos de oxidación; los alcanos son productos de una ineficaz etapa de oxidación,sobre estas bases el trifenil-metilo es el radical que se oxida más rápidamente que cualquiera.

Las velocidades de descarboxilación térmica decrecen en el orden de-terciarios,secundarios,primarios.Los estudios cinéticos y la constante de equilibrio no han sido completamente estudiados.

Estudios de resonancia del spin del electrón.

Los radicales alquilo y los alquilperóxidos(en presencia de oxígeno) se han detectado por e.s.r.

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

- 1.- Hermann O. L. Fisher y Gerda Dangschat, Ber., 65, 1009 (1932).
- 2.- Rudolf Criegee, Ludwig Kraft y Bodo Rank, Ann., 507, 159 (1933).
- 3.- Haruomi Oeda, Bull. Chem. Soc. Japan, 2, 8-14 (1934).
- 5.- Rudolf Criegee, Z. Physiol. Chem., 239, 30 (1936).
- 6.- Kurt Alder y Stephan Schneider, Ann., 524, 189 (1936).
- 7.- Z. Physiol. Chem., 257, 268 (1939).
- 8.- H. Mendel y J. Coops, Recueil Trav. Chim., 58, 1133 (1939).
- 9.- Scanlan y Swern, J. Am. Chem. Soc., 62, 2305-9 (1940).
- 10.- Hilditch y Jaspersen, Nature, 147, 327 (1941).
- 11.- Krampitz, Arch. Biochem., 17, 81-5 (1948).
- 12.- W. A. Mosher y H. A. Neidig, J. Am. Chem. Soc., 72, 4452 (1950).
- 13.- Kharsch y Friedlander, J. Org. Chem., 16, 553 (1951).
- 14.- William A. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 75, 3172 (1953).
- 15.- A. S. Perlin, J. Am. Chem. Soc., 76, 5505-8 (1954).
- 16.- Dr. Rudolf Criegee, Angew. Chem., 70, 173 (1958).
- 17.- Grob, Ohta y Renk, Helv. Chim. Acta, 41, 1191 (1958).

- 18.- Grob, Ohta, Weiss, *Angew. Chem.*, 70, 343 (1958).
- 19.- W. von E. Doering y M. Finkelstein, *J. Org. Chem.*, 23, 141 (1958).
- 20.- Teoule, *Bull. Soc. Chim. France*, 424 (1959).
- 21.- Bradbury, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5201 (1959).
- 22.- Z. Valenta, A.H. Gray, S. Papadopoulos y C. Podesva, *Tetrah. Letters*,
20, 25 (1960).
- 23.- David Ginsburg, *Bull. Soc. Chim. France*, 1349 (1960).
- 24.- Grob, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1390 (1960).
- 25.- M. Vilkas, *Compt. Rend.*, 251, 2544-5 (1960).
- 26.- Jancalev, *Croat. Chem. Acta*, 33, 59-64 (1961).
- 27.- Jadot, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liege*, 30, 431-45 (1961).
- 28.- G. Buchi y R. E. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 927 (1961).
- 29.- Bartin y Serebryakov, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 309.
- 30.- Moore, *J. Org. Chem.*, 27, 4667-8 (1962).
- 31.- Corey y Casanova, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 165-9 (1963).
- 32.- M. Rouhi-Laridjani, *Publ. Sci. Tech. Min. Air., Notas Tech. No. 141*
40 pp (1964).
- 33.- Faudler, *Chem. Ind.*, 1965 (46) 1909.

- 34.- Jay K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 87, (16) 3609-19 (1965).
- 35.- Jay K. Kochi, *ibid.*, 87, (11) 2500-2 (1965).
- 36.- Jay K. Kochi, *ibid.*, 87, (8) 1811-12 (1965).
- 37.- Jay K. Kochi, J. Org. Chem., 30 (10) 3265-71 (1965).
- 38.- Y. Yukawa, Nippon Kagaku, 87, (1) 84-6 (1966).
- 39.- Joseph J. Tufariello y William J. Kissel, Tetrahedron Lett., 1966
(49) 6145-50.
- 40.- R. M. Moriarty, Tetrahedron Lett., 1966 (36) 4369-74.
- 41.- E. Gream, Tetrahedron, 22, (8) 2583-97 (1966).
- 42.- D. I. Davies y C. Waring, J. Am. Chem. Soc., C 1967 (17) 1639-42.
- 43.- L. Needles y K. Ivanetich, Chem. Ind., 1967 (14) 581.
- 44.- N. A. Maier, A. I. Guseva y Yu. A. Ol'dekop, Zh. Obch. Khim., 37,
(12) 2656-61 (1967).
- 45.- Jonh Donald Bacha, Diss. Abstr., B 28, (6) 2329 (1967). Univ. Micro-
films. (Ann Arbor, Mich.) Order No 67-16, 055, 199 pp.
- 46.- G. E. Gream, Tetrahedron Lett. (1967) (6) 503-10.
- 47.- B. Acott, A. L. J. Beckwith y A. Hassanali, Aust. J. Chem., 21, (1)
197-205 (1968).

- 48.- Davies y D. I. Waring, J. Chem. Soc. C 1968 (15) 1865-9
- 49.- Davies y D. I. Waring, *ibid.*, 1968 (18) 2337-8.
- 50.- Davies y D. I. Waring, *ibid.*, 1968 (18) 2332-6.
- 51.- Athelston L. J. Beckwith y R. J. Hickman, J. Chem. Soc. C 1968 (22)
2756-9
- 52.- Thomas D. Walsh y Hubert Bradley, J. Org. Chem., 33 (3) 1276-7 (1968)
- 53.- Jay K. Kochi, Jonh D. Bacha y Tristam W. Bethed, J. Am. Chem. Soc.,
89, (25) 6538-47 (1967).
- 54.- Jay K. Kochi, Jonh D. Bacha, J. Org. Chem., 1968, 33, (7) 2746-54
- 55.- Jay K. Kochi y R. A. Sheldon, Tetrahedron, 1968, 25, (6) 1197-207.
- 56.- J. D. Bacha y J. K. Kochi, Tetrahedron 24, (5) 2215-26 (1968).
- 57.- William Jonh Kissel, Diss. Abstr. B 1968, 29, (2) 546.
- 58.- K. C. Patil, G. V. Chandroshekar, M. V. George y C. N. R. Rdo,
Can. J. Chem., 46, (2) 257-65 (1968).
- 59.- Luigi Canónica, Bruno Danieli, Paolo Maneto y Giovanni Russo
Gazz. Chim. Ital., 1968, 98, (6) 696-711.
- 60.- Gubelt y Warkentin, Can. J. Chem., 1969, 47, (21) 3983-7
- 61.- R. J. C. Norman y M. Poustic, J. Chem. Soc., C 1969, (2) 196-7

- 62.- Torcell Kust, Ark. Kemi., 1969, 21, (31) 401-6.
- 63.- Shono, Nishiguchi y Oeda, Tetrahedron Lett., 1970 (5) 373-6.
- 64.- R. D. Stolow y T. W. Giants, Tetrahedron Lett., #9, 695 (1971).
- 65.- C. Waring, Ph. D. Tesis, London 1967.
- 66.- J. D. Bacha y J. K. Kochl, J. Org. Chem., 1968, 33, 83.
- 67.- I. J. Corey, N. L. Bauld, R. T. Lalou de, J. Casanova Jr., y E. T. Kaiser, J. Am. Chem. Soc., 82, 2645 (1960).
- 68.- Athelston L. J., Beckwith R. S., J. Am. Chem. Soc., 'C 1968 (22) 2756-9.
- 69.- H. Cristol, D. Moers y Y. Pietrasanta, Bull. Soc. Chim. France, 962 (1969).
- 70.- H. J. Reinch y D. J. Cream, J. Am. Chem. Soc., 91, 3517 (1969).
- 71.- H. J. Reinch y D. J. Cream, *ibid.*, 89, 3078 (1967).
- 72.- F. Kido, H. Uda y Yoshikoshi, Tetrahedron Lett., 1247 (1968).
- 73.- P. K. Freeman y D. M. Balls, *ibid.*, 437 (1967).
- 74.- E. Ritchie, R. G. Senior y W. C. Taylor, Aust. J. Chem., 22, 2371 (1969).
- 75.- S. Muller y U. Trense, Tetrahedron Lett., 2045 (1967).

- 76.- D. I. Davies y G. Waring, Chem. Comun., 1965, 263.
- 77.- S. Moon, J. Org. Chem., 1964, 29, 3456.
- 78.- R. J. Ouellette y D. L. Shaw, J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 1651.
- 79.- W. Hückel y Hartman, Ber. Chem. Ges., 70, 959 (1937).
- 80.- T. Shono, I. Nishiguchi, S. Yamane y R. Oeda, Tetrahedron Lett.,
1965 (1969).
- 81.- T. Shono, M. Akashi y R. Oeda, Tetrahedron Lett., 1507 (1968).
- 82.- W. A. Mosher, C. L. Kehr y L. W. Wright, J. Org. Chem., 26, 1044
(1961).
- 83.- L. F. Fieser y F. C. Chang, J. Am. Chem. Soc., 64, 2043 (1942).
- 84.- R. Criegee, Oxidation in Organic Chemistry, ed. by K. Wiberg chap.
V, Academic Press, New York, N. Y. (1965).
- 85.- Süss y Liebigs, Ann., 1949, 564, 137.
- 86.- E. J. Corey, J. Casanova, P.A. Vatakencherry, J. Am. Chem. Soc.,
169 (1963).
- 87.- W. H. Starnes, J. Am. Chem. Soc., 86, 5603 (1964).
- 88.- D. I. Davies y G. Waring, Chem. Comm., 263 (1963).
- 89.- G. E. Green, Rev. Pure. Appl. Chem. Austral, 16, 35 (1966).

- 90.- J. A. Berson, C. L. Olsen y J. S. Walia, J. Am. Chem. Soc., 84,
3337 (1962).
- 91.- J. A. Berson, C. L. Olsen y J. S. Walia, *ibid.*, 84, 3178 (1962).
- 92.- R. Greenwald, M. Chaykouski y E. J. Corey, J. Org. Chem., 28, 1128
(1963).
- 93.- H. C. Brown y G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 83, 1241 (1961).
- 94.- A. Bowers, T. G. Halsall, E. R. H. Jones y A. J. Lemin, J. Chem.
Soc., 2548 (1963).
- 95.- Peter Scheiner, Massachusetts Institute of Technology, Seminar in
Organic Chemistry. Developments in The Chemistry Of Lead Tetra-acetate
- 96.- J. D. Bacha y J. K. Kochi, J. Org. Chem., 1968, 33, 83.
- 97.- L. L. McCoy y Zagalo, *ibid.*, 25, 824 (1960).
- 98.- J. Halpern y S. Taylor, Discussions Faraday Soc., 29, 175 (1960).
- 99.- F. Lossing y J. De Sousa, J. Am. Chem. Soc., 81, 281 (1959).
- 100.- R. J. Johnson y R. K. Ingham, Chem. Rev., 56, 219 (1956).
- 101.- C. D. Wilson, Org. Reactions, 2, 332 (1957).
- 102.- S. J. Cristol y W. Firth Jr., J. Org. Chem., 26, 286 (1961);
27, 2711 (1962).

- 103.- J. A. Davies, et al., *ibid.*, 30, 415 (1965).
- 104.- D. H. R. Barton y E. P. Serebryakov, *Proc. Chem. Soc.*, 309 (1962).
- 105.- J. B. Bachman y J. N. Wittman, *J. Org. Chem.*, 28, 65 (1963).
- 106.- R. C. Hockett y W. S. McClenah, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1667 (1939).
- 107.- K. C. Bass, *Lab. Practice*, 1965, 14, 47, 145.
- 108.- I. P. Gragerov y W. Z. Chizhov, *J. Org. Chem.*, 1966, 2, 843.
- 109.- (a) M. J. S. Dewar, *Electronic Theory of Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1949, p.277.
- (b) G. W. K. Cavial y D. H. Solomon, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3943.
- (c) D. I. Davies, *ibid.*, 1963, 2351.
- (d) D. R. Harvey y R. O. C. Norman, *ibid.*, 1934, 4860.
- 110.- L. L. McCoy y A. Zagalo, *J. Org. Chem.*, 23, 141 (1958).
- 111.- R. M. Moriarty, *Tetrahedron Lett.*, 1966 (36) 4363-7.
- 112.- (a) B. Rinaldo, E. Santanillo y C. Scialastico, *Tetrahedron Lett.*, 1, 19-22, 1972.
- (b) *Quart. Rev.*, 25, 407 (1971).