

68
20



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



SINTESIS DE CARBAMATOS A PARTIR DE
AMINAS AROMATICAS

T E S I S

Que para obtener el Título de
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
p r e s e n t a

Odilón Abraham Santillán Ortega

Asesor: M. en C. Enrique Ramón Angeles Anguiano

Coasesor: Manuel de Jesús Salmón Salazar

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

Introducción	1
Generalidades	2
Parte Experimental	11
Resultados	15
Discusión	19
Conclusiones	27
Espectroscopia	28
Bibliografía	55

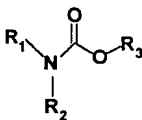
INTRODUCCION

Los compuestos químicos de procedencia sintética se encuentran estrechamente relacionados con la vida diaria; es por ésto que una gran cantidad de grupos de investigación, tanto nacionales como internacionales se encuentran desarrollando métodos en la síntesis de productos químicos con utilidad práctica. La importancia que tienen los carbamatos o uretanos en la sociedad, son en diferentes campos; algunos de ellos han sido utilizados como pesticidas (herbicidas e insecticidas) y antibióticos, así como materia prima en la elaboración de diferentes productos como el relleno de colchones, sillas, defensas para automóviles, etc.^(1,2,3). Algunos han sido también aislados de fuentes naturales, tales como microorganismos; un ejemplo de estos son: las *bleomicinas* que se obtienen de un actomiceto, de tierra japonesa llamado *Streptomyces verticillus*. En combinación con otros compuestos son utilizadas para el tratamiento de carcinomas avanzados; las mitomicinas que se extraen de *Streptomyces caespitosus* se usa como paliativo en contra de carcinomas⁽⁴⁾. De esta manera, el presente trabajo tiene como objetivo presentar una nueva metodología de síntesis de carbamatos, vía aminas aromáticas y carbonato de dietilo, los cuales fueron caracterizados mediante métodos espectroscópicos tradicionales como: Ultravioleta, Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Espectrometría de Masas.

GENERALIDADES

Los carbamatos, también denominados uretanos, son compuestos orgánicos que tienen una estrecha relación funcional con los carbonatos.⁽⁶⁾ La nomenclatura de los carbamatos o uretanos esta relacionada con los ácidos carbónicos y por lo tanto similarmente con los esteres de ácidos carbónicos, la forma de nombrarlos es concordante.

La estructura básica de los carbamatos es la siguiente:



$R_1, R_2, R_3 = H, \text{ Alquilo, arilo}$

El carbamato más simple, es el ácido carbámico ($R_1=R_2=R_3=H$).⁽⁶⁾ Los carbamatos al polimerizarse producen compuestos conocidos como poliuretanos, estos son ampliamente usados en diferentes áreas. (Tabla 1, 2)

TABLA N° 1**Carbamatos**

Area	Observaciones	Referencias
Agronomía Investigación	pesticida (insecticida, herbicida). Inhibe proteasa, colinesterasa, elastasa.	(7,8)
Medicina	Antimicrobiano, anestésico local, anticovulsivante, antiulceroso, anticarcinógeno	(9,10,11)
Cosmetología	Deodorizante	(20,21,22)
Industria	Preservativo	(23)

TABLA Nº 2**POLIURETANOS**

Area	Observaciones	Referencias
Industria	Tuberías, líquidos, gases, sólidos, almacenadores, industrial, colchones, salas, sillas, zapatos.	(11,26)
Navegación	Recubrimiento de Barcos, submarinos, yates elemento de flotación, veleros, voyas.	(41)
Seguridad	Empaque, cuerdas, recubrir objetos frágiles	(24,25)
Automotriz	Accesorios, pintura, cristales de seguridad	(27)
Textil	Hilos y telas	(41)
Veterinaria	Insecticida	(28)

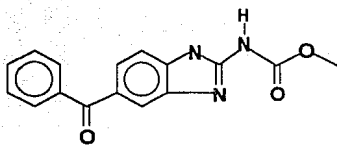
Continuación Tabla 2

Medicina	Compuestos hemocompatibles, hemoaglutinante, sustituto de piel temporal, piel sintética, protector de piel, antitrombogénico, injertos arteriales, aparatos ortopédicos, corazón artificial, antimicrobiano, absorbente.	(20,29,30,31, 32,33,34,35,36
Industria cementera	Mezcla para bloque, pegamento para para lozeta vinilica.	(41)

En las figuras 1, 2, 3, 4 se muestran ejemplos de las estructuras químicas y el uso de algunos carbamatos.

Mebendazol:

En medicina es utilizado como antihelmíntico de amplio espectro para el tratamiento de *Vermes*, larvas y huevecillos.

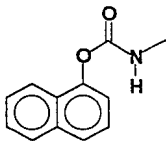


N-(5-Benzoil-2-benzimidazolil) carbamato de metilo

Figura 1

Carbaril:

Este compuesto es utilizado en el campo de la agricultura como insecticida.

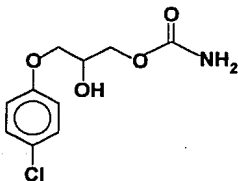


N(1-Naftil) carbamato de metilo

Figura 2

Meolato:

Este medicamento es utilizado para el tratamiento del Mal de Parkinson.

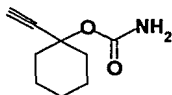


Carbamato de clofeneceno

Figura 3

Etinomato:

Es utilizado en medicamentos que deprimen el sistema nervioso central de manera selectiva.⁽³⁾



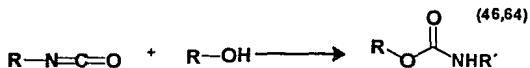
Carbamato de 1-etinilciclohexano

Figura 4

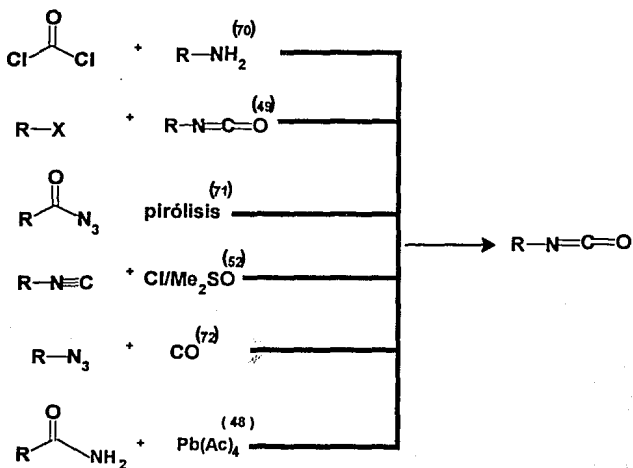
En lo que se refiere a la obtención de carbamatos se describen, a continuación los métodos tradicionales reportados en la literatura química.⁽⁴²⁾

Síntesis de Carbamatos

1.- A partir de isocianatos:

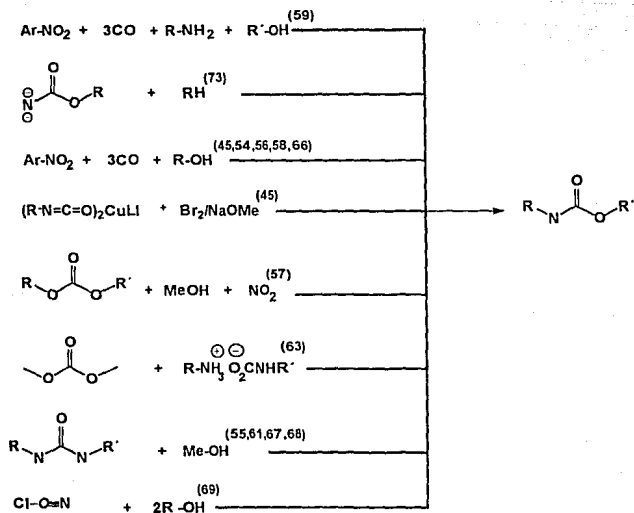


En esta última, el isocianato, es el que se utiliza como reactivo básico, del cual su síntesis es descrita a continuación

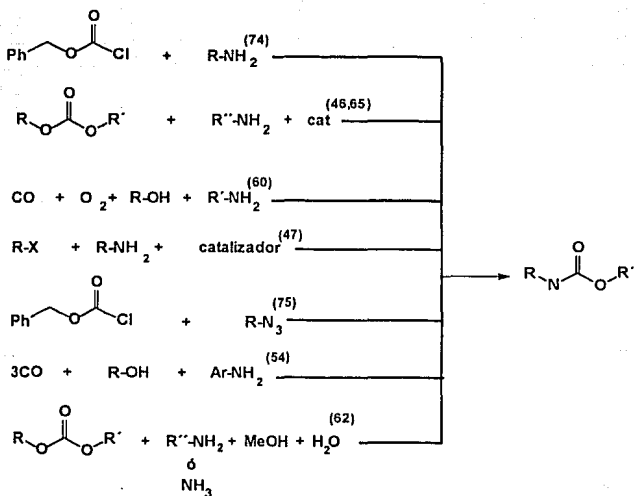


2.- A partir de otros compuestos :

Nítrilos, Nitrenos, Nitroaromáticos y cuprolitiados. etc.



3.- A partir de aminas



R,R'R''= alquilo Ph=fenilo Ar=aromático

PARTE EXPERIMENTAL

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

Las cromatografías en columna se realizaron en gel de sílice con tamaño de partícula de 0.2 - 0.5 milímetros (35-70) mallas empleado como eluyente un gradiente del sistema hexano/acetato de etilo.

Las cromatografías en placa preparativa se realizaron en sílica gel usando como eluyente un gradiente del sistema hexano/acetato de etilo. Las recristalizaciones se llevaron a cabo en un sistema de mezclas hexano/acetato de etilo .

El benceno usado como disolvente durante las reacciones se dejó reposar sobre KOH; posteriormente, fue destilado y este se mantuvo refluendo en un matraz con alambre de sodio. A este sistema se le adaptó una trampa de Dean-Stark y como indicador se usó benzofenona.

El peso de las muestras de los productos se determinaron en una balanza analítica con una precisión de 0.0001g.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no están corregidos. Todos los productos fueron caracterizados por sus correspondientes espectros de: Ultravioleta, Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Espectrometría de Masas.

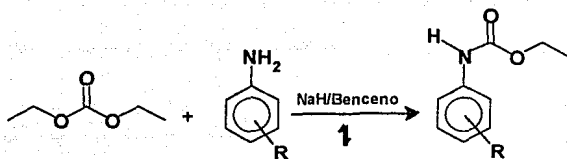
Los espectros de Ultravioleta se realizaron en un espectrofotómetro de UV-Vis, Perkin Elmer modelo 552, utilizando etanol como disolvente y la determinación, de los espectros se realizó a diferentes concentraciones las cuales están marcadas con los subíndices x,y,z. los coeficientes de extinción a,b y c.

Los espectros de Infrarrojo se determinaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 283 y en un Nicolet modelo Ft-55K utilizando la técnica en pastilla y/o película de CHCl_3

Los espectros de Masas fueron determinados en un espectrómetro HP 895 6c/Ms, a 70 eV. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de H, fueron determinados en un espectrómetro de RMNH Ft-80A a 80MHz, utilizando como disolvente deuterocloroformo, (CDCl_3) y como referencia interna trimetilsilano (TMS).

Para señalar desplazamientos químicos se usan las siguientes abreviaturas s: señal simple, d: señal doble, t: señal triple, q: señal cuádruple, m: señal múltiple y sa: señal simple ancha. Todos los desplazamientos se reportan en $\delta(\text{ppm})$.

Reacción general



p-Pirroilo



p-Acetilo



p-Nitro



p-Ciclohexilo



p-Butilo



m-Bromo



3,5 dimetoxi



p-metoxi



p-yodo

Método General de Síntesis: En un matraz de bola provisto de un refrigerante , una trampa de humedad y con agitación magnética, se disuelve 1 gramo de la anilina en benceno anhidro correspondiente dos equivalentes de NaH 50% en nujol (previamente lavado con hexano anhidro) a esta mezcla se adiciona lentamente un equivalente de carbonato de dietilo. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente por espacio de una hora; posteriormente se lleva a reflujo con agitación continua; la reacción es monitoreada por cromatografía en capa fina de sílica gel utilizando gradientes de polaridad en hexano/acetato de etilo (25:75) como fase móvil.

Una vez concluido el tiempo de reacción, se elimina el exceso de NaH adicionando etanol gota a gota; enseguida se adiciona agua y la mezcla de reacción se extrae con acetato de etilo; la fase orgánica es secada con sulfato de sodio anhidro y finalmente, el disolvente es eliminado a presión reducida. La purificación del producto de reacción fué realizada por cromatografía en columna de sílica gel y gradientes de polaridad hexano/acetato de etilo.

RESULTADOS

N(4-Pirrolilfenil) carbanilato de etilo: tiempo de reacción 1.5 horas. Rendimiento: 80% . Espectroscopia: RMN-H¹ (CDCl₃/ TMS, 80MHz) δ(ppm); 7.35(m, 4H, fenilo), 7.0(dd, 2H,αH, pirrol), 6.6(sa, 1H, NH), 6.25(dd, 2H, H αpirrol), 4.25(q, 2H,CH₂), 1.30(t, 3H, CH₃). IR (KBr) (cm⁻¹.) λmax :3318 (NH), 1703 (C=O). Espectrometría de Masas m/z (abundancia relativa %); M⁺: 230 (100), 202: [M⁺-C₃H₆O₂](73)..

N(4-Acetil fenil) carbanilato de etilo: punto de fusión: 151-153.°C Tiempo de reacción : 1.0 hora. Rendimiento: 80%. Espectroscopia RMN-H¹ (CDCl₃/TMS, 80MHz) δ(ppm); sistema A,B 7.70 (dd, 4H, fenilo), 6.80 (sa, 1H, NH), 4.25 (q, 2H,CH₂), 2.3 (s, 3H, CH₃), 1.25 (t 3H, CH₃). IR λmax.(cm⁻¹) (KBr): 3305 (NH), 3180 (Csp₂-H), 2890 (Csp₃-H), 1725 (C=O). Espectrometría de Masas m/z (abundancia relativa %) M⁺: 207 (67), 192: [M⁺-CH₃](100), 162:[M⁺-C₂H₅O] (8). UV. (etanol) (nm); Lgεa = 4.33⁽²⁰²⁾, Lgεb = 3.95⁽²¹⁰⁾, Lgεc = 4.08⁽²⁵⁵⁾.

N(3-Bromo fenil) carbanilato de etilo: Líquido color amarillo.Tiempo de reacción : 6.0 horas. Rendimiento: 68%. Espectroscopia RMNH¹ CDCl₃/TMS 80MHz) δ(ppm); 7.7 (m,1H, aromático), 7.2 (m, 3H, aromático), 6.75 (sa, 1H, NH), 4.25 (q, 2H,CH₂), 1.3 (t, 3H, CH₂) IR λmax. (cm⁻¹), película de CHCl₃: 3300 (NH), 3090 (Csp₂-H), 2900 (Csp₃-H), 1715 (C=O). Espectrometría de Masas m/z (abundancia relativa %); M⁺: 243(70), 171: [M⁺-₃H₅O₂] (100), 91 [M⁺-C₃H₆O₂Br] (81.4), UV.(etanol) (nm); Lgεa = 2.938⁽²³⁷⁾. Lgεb = 4.086⁽²³⁷⁾. Lgεc = 4.44⁽²⁸⁵⁾.

N(4-Iodofenil) carbanilato de etilo: Líquido color amarillo. Tiempo de reacción: 8.0 horas. Rendimiento: 95%. Espectroscopia RMN- ^1H (CDCl_3/TMS 80MHz) $\delta(\text{ppm})$; 7.8 (m, 1H, aromático), 7.35 (m, 2H, aromático) 6.95 (m, 1H, aromático), 6.60 (sa, 1H, NH), 4.2 (q, 2H, CH_2), 1.3 (t, 3H, CH_3). IR λ_{max} . (cm^{-1}), película de CHCl_3 : 3320 (NH), 3100 ($\text{Csp}_2\text{-H}$), 2900 ($\text{Csp}_3\text{-H}$), 1710 (C=O). Espectrometría de Masas m/z (abundancia relativa %); M^+ : 291(87), 9 (100). UV.(etanol) (nm); $\text{Lg}_{\text{ca}} = 2.98$ ⁽²²⁹⁾, $\text{Lg}_{\text{cb}} = 4.345$ ⁽²⁷⁹⁾.

N(4-Metoxifenil) carbanilato de etilo: Punto de fusión: 65-68 °C. Tiempo de reacción : 5.0 horas. Rendimiento: 57%. Espectroscopia RMN- ^1H (CDCl_3/TMS 80MHz) $\delta(\text{ppm})$; sistema A,B 7.10 (dd, 4H, fenilo), 6.4(sa, 1H, NH), 4.15 (q, 2H, CH_2), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 1.30 (t, 3H, CH_3). IR λ_{max} (cm^{-1}), (KBr): 3105 (NH), 2800 ($\text{Csp}_3\text{-H}$), 1700 (C=O). Espectrometría de Masas m/z (abundancia relativa %); M^+ : 195(51.1), 167: [$\text{M}^+ \text{-C}_2\text{H}_4$] (20) 122: [$\text{M}^+ \text{-C}_3\text{H}_6\text{O}_2$] (100). UV. (etanol) (nm); $\text{Lg}_{\text{ca}} = 3.28$ ⁽²⁷⁹⁾, $\text{Lg}_{\text{cb}} = 4.58$ ⁽²³⁹⁾, $\text{Lg}_{\text{cc}} = 4.26$ ⁽²⁰²⁾.

N(4-Ciclohexilfenil) carbanilato de etilo: Punto de fusión 125-128 °C. Tiempo de reacción: 15.0 horas. Rendimiento 83%. Espectroscopia RMN- ^1H (CDCl_3 , /TMS 80Mhz) $\delta(\text{ppm})$; sistema AB 7.2 (dd, 4H, fenilo), 6.4 (sa, 1H, NH), 4.20 (q, 2H, CH_2), 1.5(m, 1H) 1.25 (m, 13H, CH_2 , ciclohexil y CH_3). IR λ_{max} .(cm^{-1}) (KBr): 3330 (NH), 2910 ($\text{Csp}_3\text{-H}$), 1700 (C=O). Espectrometría de Masas m/z (abundancia relativa %); M: 247(100), 218: [$\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_3$](10), 91: [$\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$](23). UV(etanol) (nm): $\text{Lg}_{\text{ca}} = 4.25$ ⁽²³⁹⁾, $\text{Lg}_{\text{cb}} = 3.98$ ⁽²⁰²⁾.

N(4-Nitrofenil) carbanilato de etilo: Punto de fusión: 108-110 °C. Tiempo de reacción : 2.0 horas. Rendimiento: 46%. Espectroscopia RMN- ^1H (CDCl_3/TMS 80MHz) $\delta(\text{ppm})$; sistema AB 7.85(dd, 4H, fenilo), 6.9 (sa, 1H, NH), 4.25 (q, 2H, CH_2),

1.3 (t, 3H, CH₃). IR λ_{max} . (cm⁻¹), (KBr): 3390 (NH), 3090 (Csp₂-H), 2995 (Csp₃-H), 1740 (C=O). Espectrometría de Masas m/z (abundancia relativa %); M: 210(100), 165: [M+-C₂H₆O](10) UV.(etanol) (nm); Lgca = 4.0⁽²¹⁵⁾, Lgcb = 3.85⁽²¹⁷⁾, Lgcc = 3.82⁽²⁰²⁾.

N(4-Butilfenil) carbanilato de etilo: Líquido incoloro. Tiempo de reacción : 4.26 horas. Rendimiento: 85%. Espectroscopia RMN-H¹ (CDCl₃/TMS 80MHz) δ (ppm); sistema AB 7.2 (dd, 4H, aromático), 6.45 (sa, 1H, NH), 4.2 (q, 2H, CH₂), 2.52 (t, 2H, CH₂) 1.25 (m, 7H), 0.9 (t, 3H, CH₃). IR λ_{max} (cm⁻¹), película de CHCl₃: 3320 (NH), 3100 (Csp₂-H), 2920 (Csp₃-H), 1710 (C=O). Espectrometría de Masas m/z (abundancia relativa %); M+: 221(36.6), 178: [MC₃H₈](100), 132 (100). UV. (etanol) (nm); Lgca = 4.19⁽²¹⁰⁾, Lgcb = 4.42⁽²³⁵⁾.

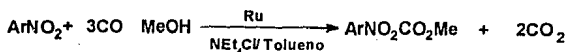
N(3,5 Dimetoxifenil) carbanilato de etilo: Punto de Fusión: 79-82 °C Tiempo de reacción : 13.0 horas. Rendimiento: 47%. Espectroscopia RMN-H¹ (CDCl₃/TMS 80MHz) δ (ppm); 6.65 (sa, 1H, NH), 6.55 (d, 2H, aromático), 6.15 (1H, aromático), 4.2(q, 2H, CH₂) 3.75[s, 6H, (O-CH₃)₂], 1.25 (t,3H,CH₃). IR λ_{max} (cm⁻¹) película de CHCl₃: 3498(NH), 3100(Csp₂-H), 2920(Csp₃-H), 1720(C=O). Espectrometría de Masas m/z (abundancia relativa %); M +:225 (100), 180: [M+-C₂H₆O], UV.(etanol) (nm); Lgca = 9.44⁽²⁴⁰⁾, Lgcb = 4.62⁽²¹²⁾.

En la tabla 3 se muestran los tiempos de reacción , punto de fusión y rendimientos de los productos obtenidos de la reacción de aminas aromáticas con carbonato de dietilo

R	t. reacción (Hrs)	p. fusión (C°)	rendimiento (%)
p-pirrolil	1.5	—	80
p-acetilo	1.0	151-153	80
m-bromo	6.0	Líquido	68
p-yodo	8.0	Líquido	95
o-metoxi	5.0	65-68	57
p-ciclohexilo	15.0	125-128	83
p-nitro	2.0	108-110	46
p-butilo	4.26	Líquido	85
3,5-dimetoxi	13.0	79-72	47

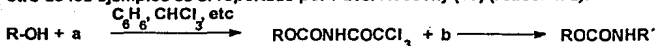
Discusión

Constantemente se han venido desarrollando nuevos métodos de síntesis de carbamatos en donde se involucran reactivos peligrosos como lo son el fósgeno (44) y el monóxido de carbono (42). En este trabajo se pretende comunicar una nueva ruta de síntesis de carbamatos mediante el uso de carbonato de dietilo y aminas aromáticas, en donde es involucrado el hidruro de sodio como agente catalizador de la reacción. Cabe señalar que es la primera vez que se reporta la síntesis de este tipo de compuestos en medio básico, es decir vía el anión de la anilina correspondiente. Por tal motivo, se propone como alternativa en la síntesis de carbamatos, no solo por la importancia de estos productos sino porque en tal ruta se evita el uso de agentes por demás peligrosos. Por otro lado, comparativamente con los métodos utilizados por otros autores, los cuales involucran catalizadores, que desde el punto de vista económico resultan caros, además de que las condiciones de reacción son drásticas como son las temperaturas y presiones elevadas (46) (reacción 1 y 2).



reacción 1

otro de los ejemplos es el reportado por Pavel Kocovsky (53) (reacción 2).



R= alquilo, cicloalquilos, etc

reacción 2

En esta última reacción se involucra un isocianato que es sumamente tóxico. Otros ejemplos de síntesis de carbamatos se describen en la literatura química y entre los que encontramos el reportado por Henry Baumgarten, que en el año de 1965 a partir de amidas y tetraacetato de plomo obtuvo el isocianato como intermediario y este al combinarlo con un alcohol genera el carbamato correspondiente (48). Perry A. Arganbreght, en 1965 los obtiene a partir de haluros de alquilo, cianato y un alcohol (49); Bocat en 1965 los prepara a partir de aminas (50). F. Hoffman en 1972 reporta la síntesis a partir de isonitrilos y alcoholes (51). En el mismo año Hiroaki Sawi los obtiene como un subproducto (52). Francesca Porta en 1988 logra obtenerlos a partir de nitrobenzeno, bióxido de carbono en una serie de catalizadores entre ellos $\text{Ru/NR}_4^+\text{Cl}$ etc (44). Vicente Gómez en 1985 lo logra a partir de aminas secundarias y haluros de alquilo en condiciones de transferencia de fases usando como base carbonato de potasio y como catalizador monosulfato de

tetrabutil amonio . (47) Yoshiaki Wakita los genera como producto final de una síntesis de varios pasos de compuestos cuprolitiados. (45) Pavel Kocovsky en 1988 reporta su obtención a partir de alcoholes y cloroformatos (4). También encontramos reportes de catálisis realizadas por microorganismos como lo reporta Hamed Kamal en 1990, quién a partir de tioureas catalizadas por enzimas provenientes de *Sacharomyces cereviceae* obtiene el producto correspondiente (53). Francesca Porta en 1985 reporta la síntesis de carbamatos a partir de carbonato de dietilo con propilamina y una serie de catalizadores. Comparando específicamente este método y que de alguna manera es el más cercano al método propuesto en el presente trabajo, la diferencia radica en que estos autores utilizan catalizadores del tipo de ácidos de Lewis o derivados del rutenio como el AlCl_3 , RuCl , $\text{Rh}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , SnCl_2 , $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{Rh}(\text{Pph}_3)_3\text{Cl}$ y $\text{Ru}(\text{Pph}_3)_2\text{Cl}_2$, además de que estos mismos reportan la obtención únicamente del carbamato de la propilamina sin involucrar otro tipo de aminas alifáticas y por supuesto de aminas aromáticas.

En la tabla N°4 se presentan los rendimientos comparativos con los diferentes métodos de síntesis de carbamatos.

TABLA N° 4

sustratos	Rendimiento (%)		
	alquilo	arilo	referencia
isocianato,haluro de alquilo y alcohol	73 55 17 76		(49)
	70 77 88 98		
amidas primarias	96 88 33 49		(50)
	68 86 62 69		
	67 36 67 51		
amidas primarias y tratato de plomo		30	(48)
		62	
isonitríos con alcohol	84 90 36 93	36 40 27	(51)
	85 97		
nitrobenceno co y catalizador		91 74 39 19	(44)
		90 21 19	
aminas secundarias y haluros de alquilo	75 82 82 73		(47)
	83 66 72 78		
cloroformatos con alcohol	97 86 81 76		(53)
	89 92		
carbonato de dietilo y catalizador	74 73 61 74		(46)
	66 25 66 94		
	100		
enzimas	96 82 78 72		(54)

De esta manera algunas de las ventajas de esta nueva metodología de síntesis radica por un lado en que los reactivos son de fácil adquisición, no son tóxicos lo que disminuye los riesgos, de fácil manejo y finalmente las condiciones de reacción son sencillas. Lo anterior permite que la síntesis de carbamatos se pueda realizar en cualquier laboratorio de química con las condiciones mínimas.

En relación a la espectroscopia de los productos de reacción, invariablemente podemos notar la presencia de grupos o fragmentos característicos para este grupo de compuestos, de esta manera en los espectros de infrarrojo observamos la presencia de la banda debida al enlace N-H del carbamato en $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, bandas debidas al sistema aromático en $\sim 3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, banda localizada en $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ debida al grupo carbonilo del carbamato. De la misma manera en RMN- ^1H podemos localizar a los diferentes núcleos de hidrógeno característicos al carbamato como son los hidrógenos en el anillo aromático los cuales se encuentran desplazados a campo bajo y los podemos localizar entre 8 y 6 ppm, el núcleo de hidrógeno del enlace N-H del carbamato el cual aparece entre 6.8 y 6.2 ppm y que intercambia con D_2O muy lentamente al observar una pequeña disminución de la señal; de la misma manera las señales debida al etilo del éster carbanílico, las podemos localizar el cuarteto en 4.2 ppm y (un triplete) en 1.3-1.2 ppm para el metileno y el etil respectivamente. Por lo que respecta a la espectrometría de masas podemos detectar una serie de fragmentos comunes como los son $\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_4)$, $\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ y $\text{M}-(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)$, los cuales se explican mediante el mecanismo de fragmentación propuesto en la tabla 5 y figura A

Por otro lado el efecto de los sustituyentes influye en la velocidad de reacción, dado que cuando el sustituyente presenta un efecto R(-) la reacción es mas rápida lo que se explica si consideramos que en el primer paso de la reacción se a abstraído un protón de la anilina (figura B) correspondiente el cual es estabilizado por efectos de resonancia de los grupos que retiran electrones del sistema aromático.

FIGURA A

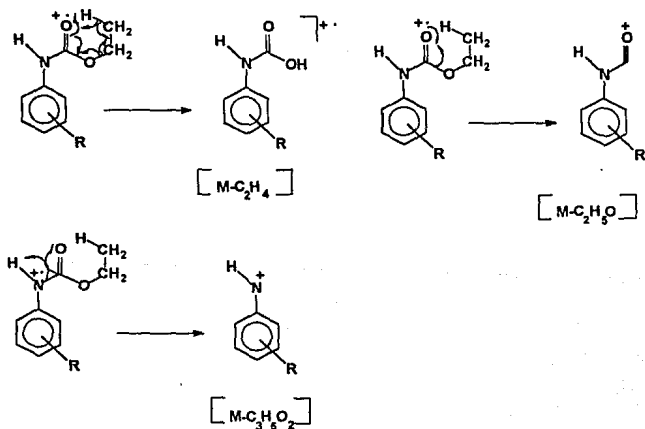


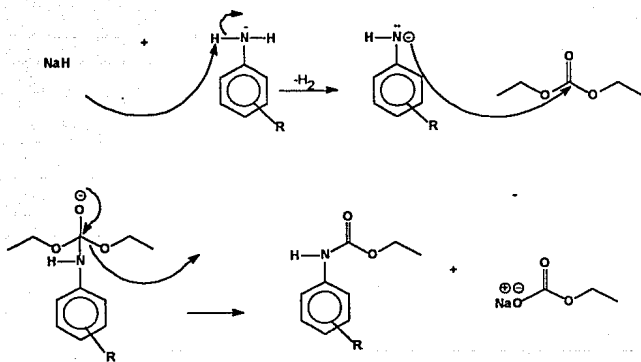
Tabla Nº 5

Abundancia relativa de los fragmentos más importantes de los ésteres carbanílicos

R	(M-C ₂ H ₄)	(M-OC ₂ H ₃)	(M-C ₃ H ₅ O ₂)	M ⁺
	%	%	%	%
<i>p</i> -pirolilo	18	8	80	100
<i>p</i> -acetilo	1	8	3	67
<i>m</i> -bromo	2	15	100	70
<i>p</i> -yodo	5	10	10	87
<i>o</i> -metoxi	20	8	100	51
<i>p</i> -ciclohexilo	-	-	-	67
<i>p</i> -nitro	5	15	2	100
<i>p</i> -butilo	4	8	3	36
3,5-dimetoxi	12	10	20	100

Figura B

Mecanismo de Reacción



CONCLUSIONES

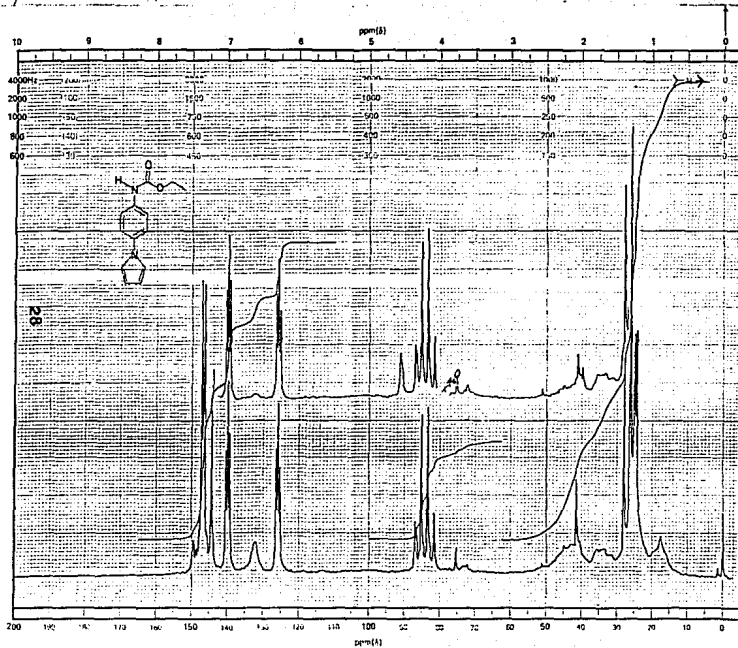
1.- El nuevo de síntesis propuesto puede ser considerado como alternativa en la preparación de carbamatos debido a los buenos rendimientos obtenidos , las condiciones de trabajo son sencillas, los reactivos no son caros , no son tan tóxicos como los utilizados por otros métodos y son de fácil adquisición

2.- El efecto de los sustituyentes en el tiempo de reacción, se debe a la naturaleza electrónica del mismo, de esta manera para sustituyentes que poseen un efecto R(-) la reacción será más rápida y viceversa .

3.- Los productos obtenidos están siendo en la actualidad potencialmente probados como antimicrobianos in vitro contra bacterias patógenas.

4.-El método esta siendo empleado en la preparación de nuevos carbamatos que incluyen alquilcarbamatos para su aplicación como herbicidas, antihelmínticos y antibióticos.

5.- Esta es la primera vez que se reporta una reacción de síntesis de carbamatos en donde se utiliza un medio básico como catalizador.



CFT-20
 SPECTRUM NO. 817
 OPERATOR EG DATE 3-8-67
 SAMPLE Salicylic acid
 TUBE OD. 5mm 8mm 10mm _____

NUCLEI 1H ^{13}C ^{15}N ^{31}P _____
 LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL EX
 SPIN RATE _____ rpm TEMP. _____ $^{\circ}C$

ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ sec
 PULSE WIDTH (PW) _____ μ sec
 PULSE DELAY (PD) _____ sec
 DATA POINTS (DP) _____

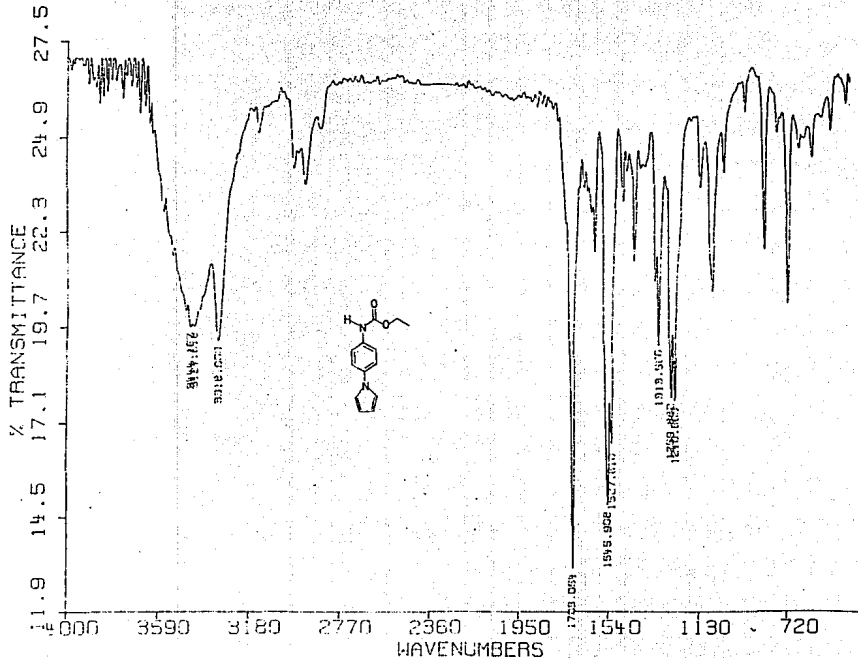
TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____

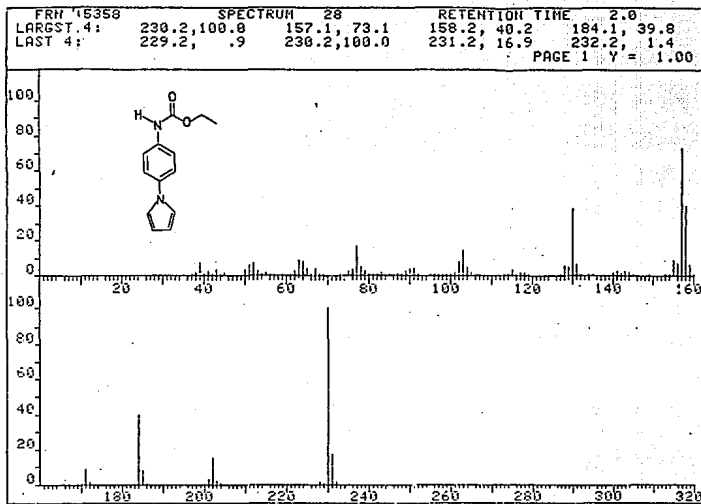
DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____

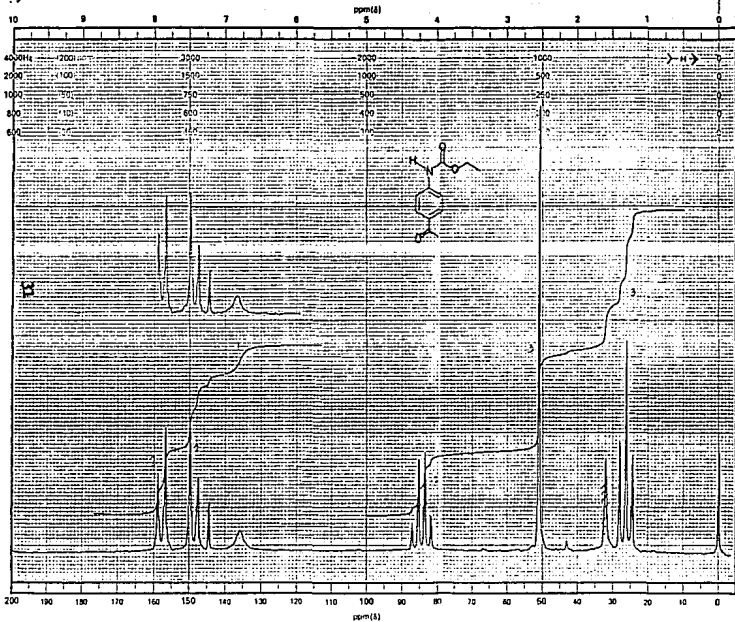
DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ Hz
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) 800 Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) _____

DR3M3ZALMON CARBAMATO PIRROL PAST/KBR 4/MAR/87 R.V

29



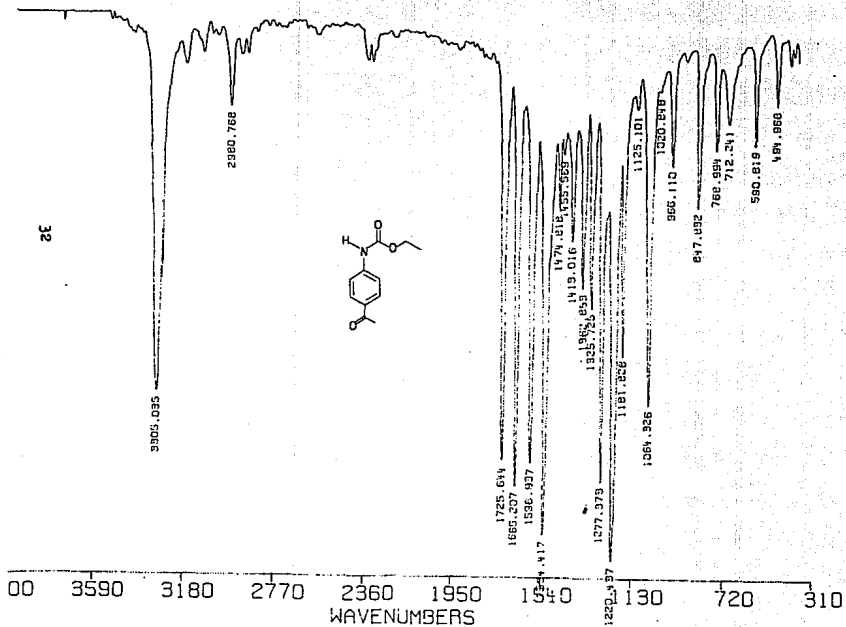




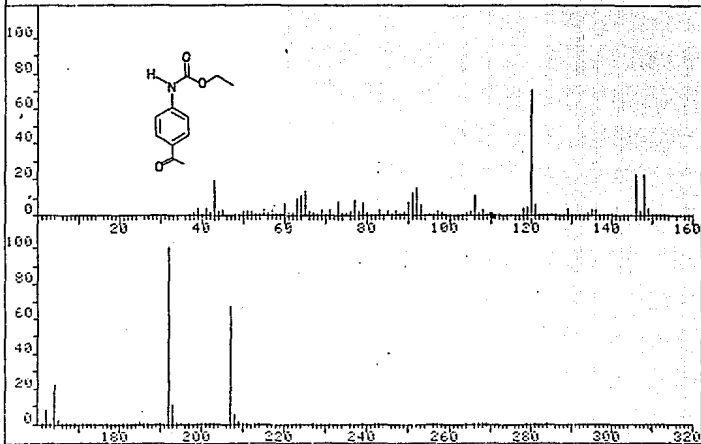
CFT-20
 SPECTRUM NO. 0303
 OPERATOR EF DATE 5-18-66
 SAMPLE AN (ML)
 TUBE OD: 5mm 8mm 10mm

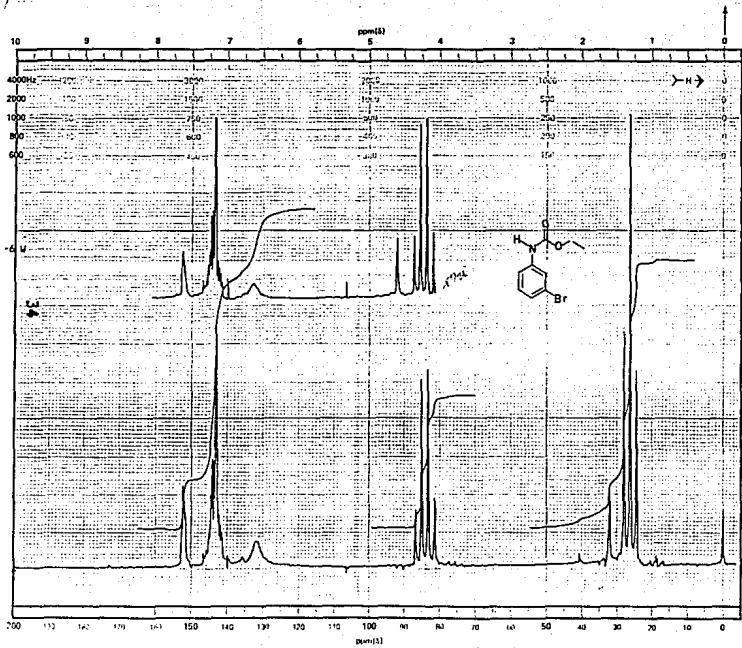
NUCLEI: ¹H ¹³C ¹⁹F ³¹P
 LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL CH2
 SPIN RATE _____ rpm. TEMP. _____ °C
 ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ sec.
 PULSE WIDTH (PW) _____ μ sec.
 PULSE DELAY (PD) _____ sec.
 DATA POINTS (DP) _____
 TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____
 DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____
 DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ sec.
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) _____

JA. M. SALMON CONDENSACION EA PAST./KBR 22/SEPT/86 RVI.



FRN 5182	SPECTRUM 32		RETENTION TIME 2.2	
LARGST 4:	192.2, 100.0	120.1, 70.7	207.2, 67.0	146.1, 22.7
LAST 4:	281.2, .1	284.4, .1	446.3, .7	447.3, .2
			PAGE 1	Y = 1.00





CFY-20
 SPECTRUM NO. 1185
 OPERATOR ... DATE 12-1-67
 SAMPLE ...
 TUBE CD: Swm Emu 10mm

NUCLEAR: ¹H ¹³C ¹⁹F ³¹P

LOCK INTERNAL EXTERNAL

LOCK SIGNAL _____

SPIN RATE _____ rps. TEMP. _____ °C

ACQUISITION

SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz

NO. OF TRANSIENTS (NT) _____

ACQUISITION TIME (AT) _____ sec

PULSE WIDTH (PW) _____ μ sec

PULSE DELAY (PD) _____ sec

DATA POINTS (DP) _____

TRANSMITTER OFFSET (TO) _____

HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____

RECEIVER GAIN (RG) _____

DECOUPLER MODE (DM) _____

DECOUPLER OFFSET (DO) _____

NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz

ACQUISITION MODE (AM) _____

DISPLAY

SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ sec

WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz

END OF PLOT (EP) _____ Hz

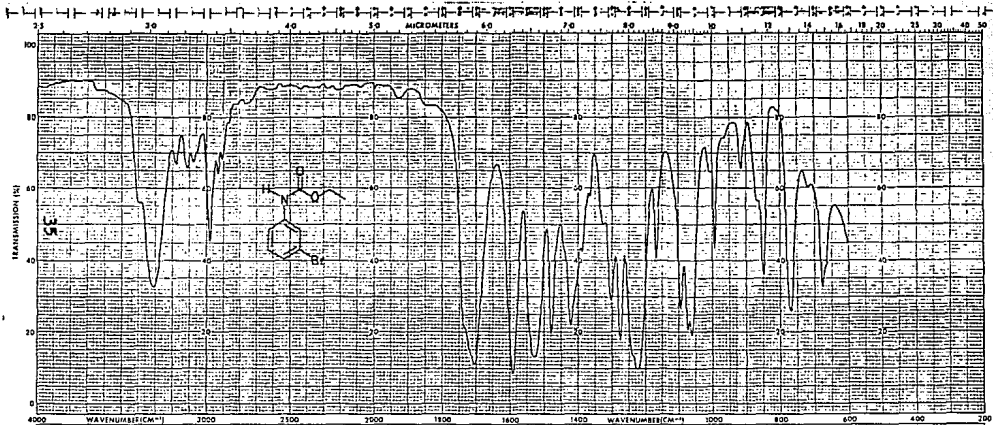
WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz

END OF CHART (EC) _____ Hz

VERTICAL SCALE (VS) _____

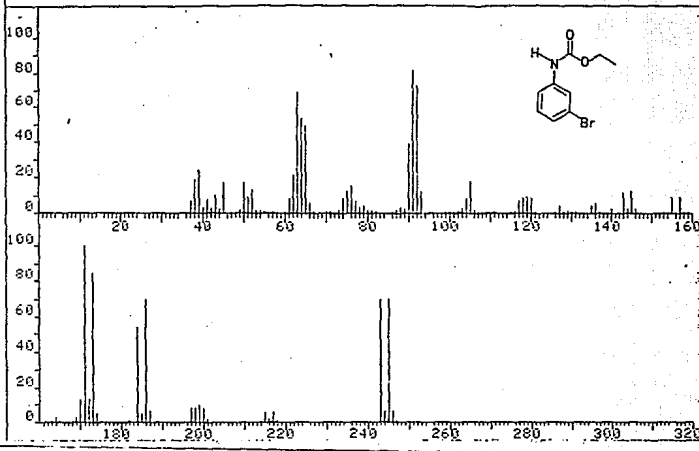
REFERENCE LINE (RL) _____

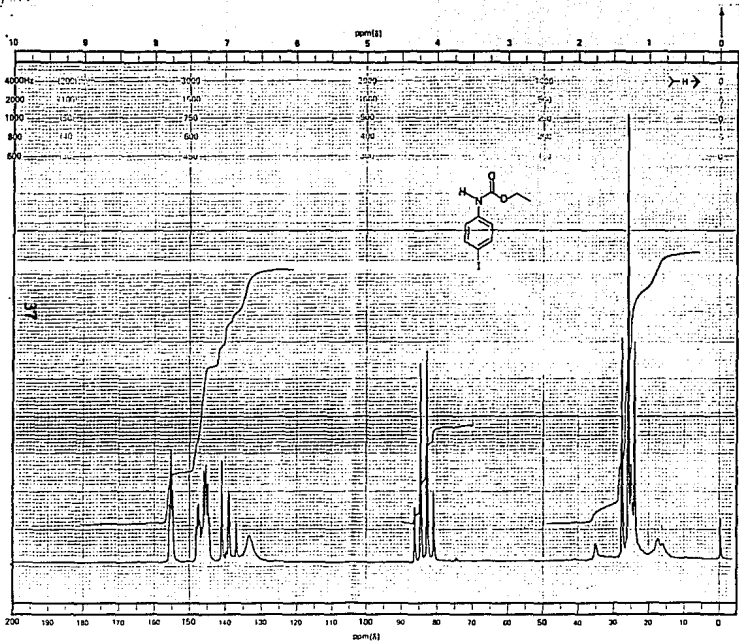
E. I. du PONT WILMAD GLASS CO., INC.
 WILMINGTON, DELAWARE, U.S.A.
 MODEL W-1000
 CHART NO. WCV 20



SAMPLE <u>AS-17</u> OPERATOR <u>DL Solis</u>	PREPARED BY _____ DATE _____	SPECTRUM _____ CONCENTRATION <u>pellets</u> CELL PATH <u>NaCl</u> REFERENCE <u>CaCl</u>	ABSCISSA EXPANSION <u>1</u> HIGH LIMIT _____ LOW LIMIT _____ TIME DATE _____	SCAN TIME <u>1a</u> RESPONSE <u>2</u> SILE PROBLEM <u>H</u>	ORDINATE EXPANSION _____ SINGLE BEAM _____ PRE SAMPLE CHOPPER _____	PERKIN ELMER MODEL NO. 521 G33 OPERATOR <u>DL Solis</u> DATE <u>1/16/54</u> FILE NO. <u>17</u>
		611				

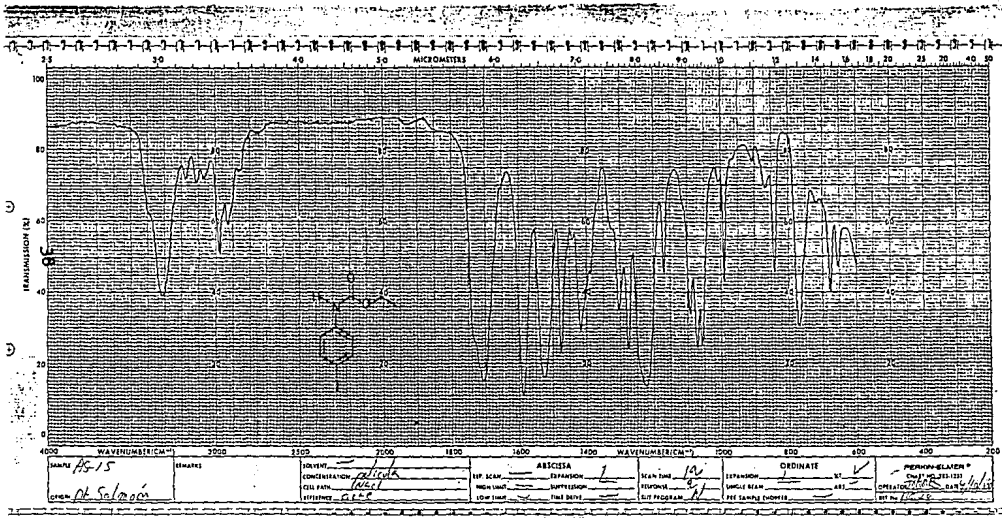
FRN 5560	SPECTRUM 38	RETENTION TIME 2.6
LARGST 4: 171.1, 100.0	173.1, 84.1	91.2, 81.4
LAST 4: 244.2, 5.9	245.2, 70.0	246.2, 6.4
		92.2, 72.3
		247.2, .8
		PAGE 1 Y = 1.00

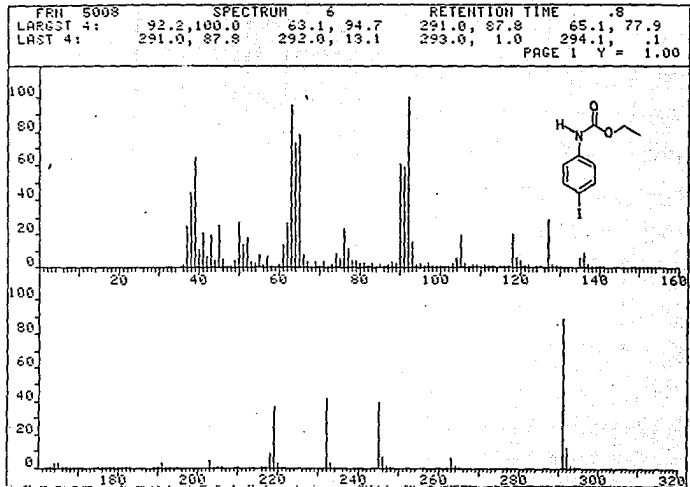


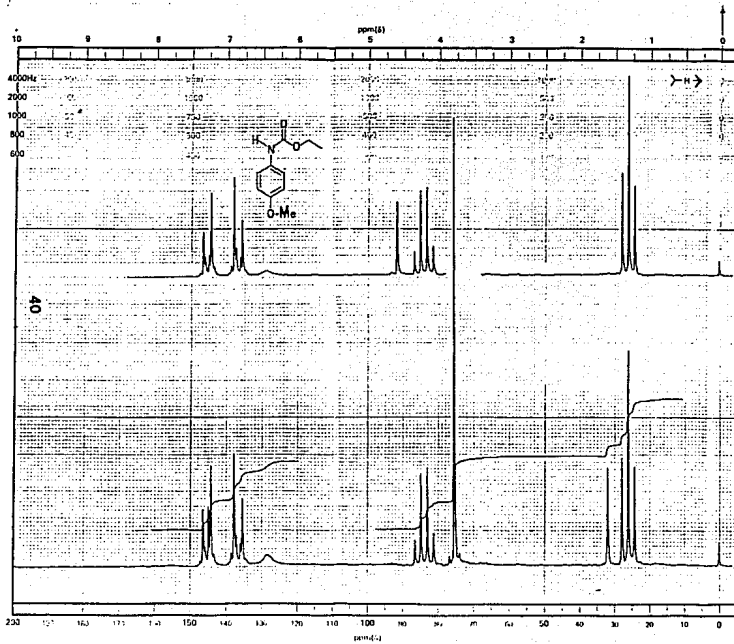


CFT-20
 SPECTRUM NO. 1604
 OPERATOR EC DATE 5-1-78
 SAMPLE SEC-101
 TUBE OD: 5mm 8mm 10mm

NUCLEI: ^1H ^{13}C ^{19}F ^{31}P
 LOCK: INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL PROB
 SPIN RATE _____ rpm. TEMP. _____ °C
 ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (N) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ sec.
 PULSE WIDTH (PW) _____ μ sec.
 PULSE DELAY (PD) _____ sec.
 DATA POINTS (DP) _____
 TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____
 DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____
 DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ sec.
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) 7.25







CFT-20
 SPECTRUM NO. 2575
 OPERATOR JC DATE 11/12
 SAMPLE 11-7-11-12
 TUBE OD: 5mm (L) 8mm (I) 10mm (L)

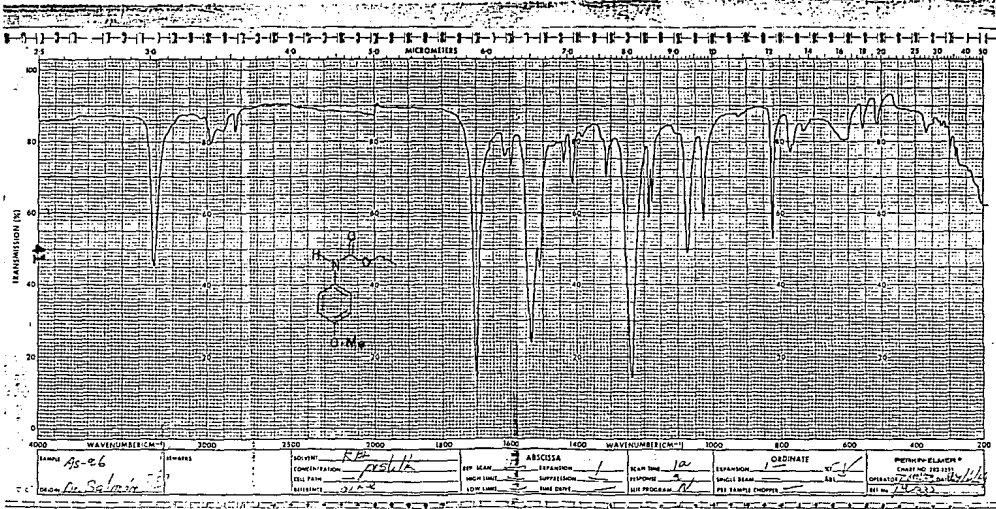
NUCLEI: ¹H ¹³C ¹⁹F ³¹P
 LOCK INTERNAL (EXTERNAL)
 LOCK SIGNAL 0.30
 SPIN RATE _____ RPM TEMP _____ °C

ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) 10.0 Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 2
 ACQUISITION TIME (AT) 2 sec
 PULSE WIDTH (PW) _____ sec
 PULSE DELAY (PD) _____ sec
 DATA POINTS (DP) _____

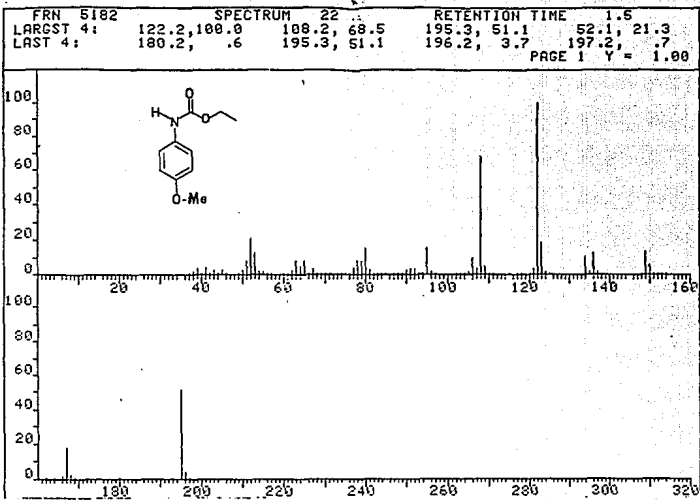
TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____

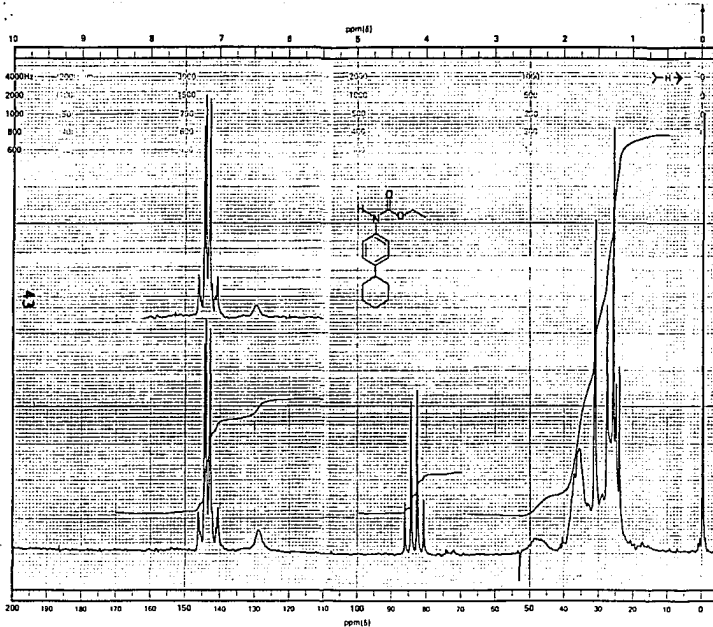
DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____

DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ sec
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) 100 Hz
 END OF CHART (EC) 2 Hz
 VERTICAL SCALE (VS) 1.0
 REFERENCE LINE (RL) 1.0



SAMPLE <u>95-26</u> OPERATOR <u>Dr. Salmeron</u>	SLOWLY <u>RB</u> CONCENTRATION <u>prolate</u> CELL PATH <u>3.2</u> RESISTANCE <u>31.2</u>	ASCISSA HIGH LIMIT <u>1</u> DIVISIONS LOW LIMIT <u>1</u> TIME DATA		SEARCH TIME <u>10</u> REFLECTION <u>1</u> SINGLE BEAM <u>2</u> PER SAMPLE CHOPPER	ORDINATE REFLECTANCE <u>100</u> ABS.	METROPOLITAN INSTR. CO. 300 1ST ST. OPERATOR <u>Dr. Salmeron</u> REF. NO. <u>11-233</u>
		WAVENUMBER (CM⁻¹)	WAVENUMBER (CM⁻¹)	WAVENUMBER (CM⁻¹)	WAVENUMBER (CM⁻¹)	WAVENUMBER (CM⁻¹)





CFT-20
SPECTRUM NO. 1973
OPERATOR PC DATE 8.14.75
SAMPLE diene
TUBE OD. 5mm 8mm 10mm

NUCLEI ^1H ^{13}C ^3P ^{31}P
LOCK INTERNAL EXTERNAL
LOCK SIGNAL ORIG
SPIN RATE _____ rpm. TEMP _____ °C

ACQUISITION
SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
ACQUISITION TIME (AT) _____ sec.
PULSE WIDTH (PW) _____ μ sec.
PULSE DELAY (PD) _____ sec.
DATA POINTS (DP) _____

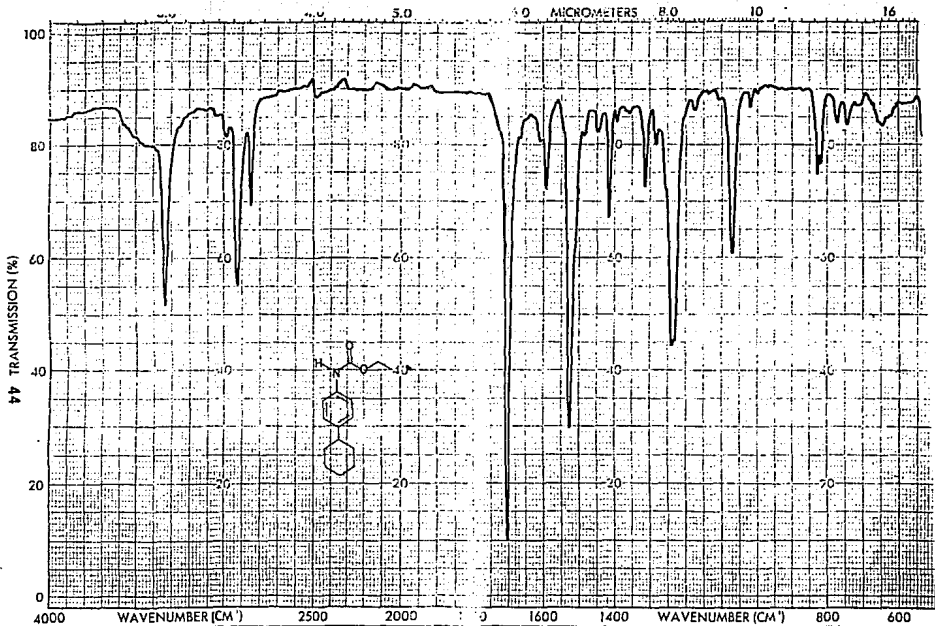
TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
RECEIVER GAIN (RG) _____

DECOUPLER MODE (DM) _____
DECOUPLER OFFSET (DO) _____
NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
ACQUISITION MODE (AM) _____

DISPLAY
SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ sec.
WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
END OF PLOT (EP) _____ Hz
WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
END OF CHART (EC) _____ Hz
VERTICAL SCALE (VS) _____
REFERENCE LINE (RL) TMS

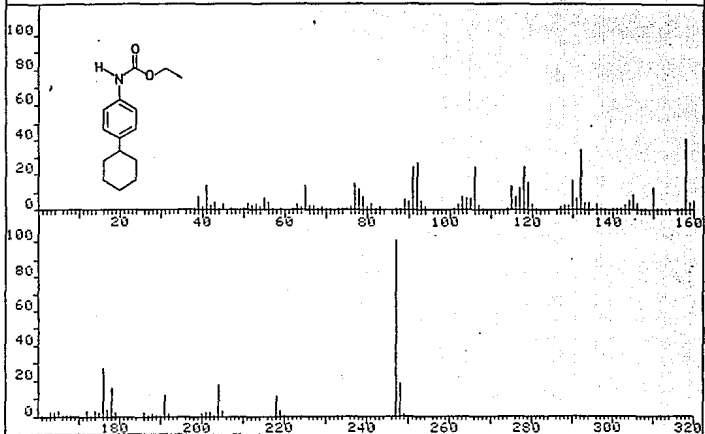
WILMAD GLASS CO., INC.
U.S. Patent and Trademark Office
"CORAL" is a Service Mark

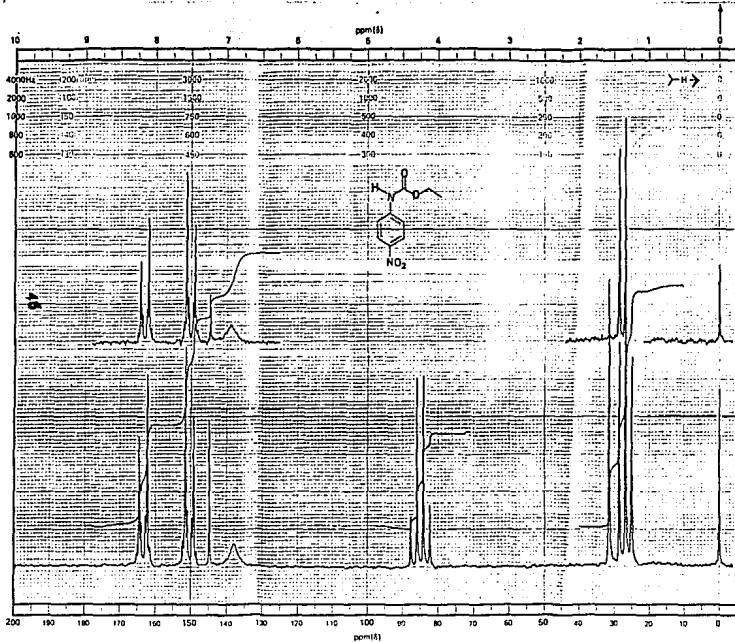
CHART NO. WCV 20



ABSCISSA EXPANSION _____ SUPPRESSION _____	ORDINATE EXPANSION <u>1.5</u> % T _____ A.G.S. _____	SCAN TIME <u>12</u> RESPONSE <u>4</u> SLIT PROGRAM <u>N</u>	REP. SCAN _____ SINGLE BEA TIME DRIVE _____ PRE SAMPLI OPERATOR <u>JEC</u>
SAMPLE <u>AS 12</u> ORIGIN <u>Dr. H. Salmer</u>	REMARKS _____ _____ _____	SOLVENT <u>KBr</u> CONCENTRATION <u>PASTILLA</u>	CELL PATH _____ REFERENCE <u>QU</u>

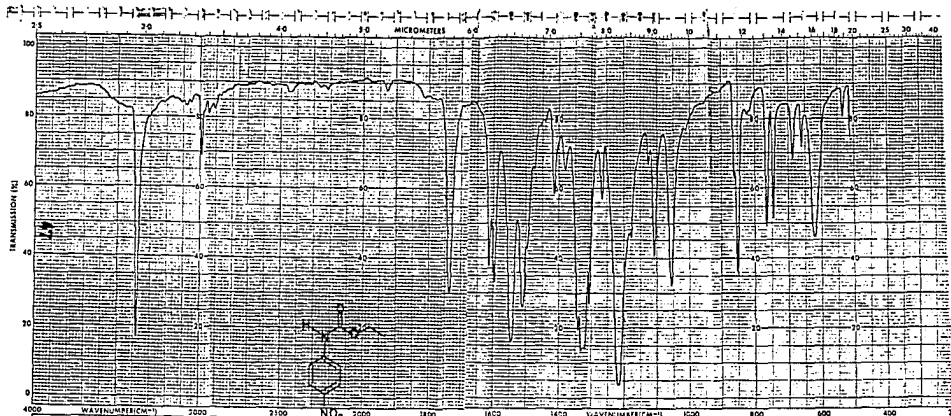
FRN 5097	SPECTRUM 22		RETENTION TIME 1.5	
LARGST 4:	247.3, 100.0	150.2, 41.6	132.1, 33.8	176.2, 27.6
LAST 4:	233.3, .7	247.3, 100.0	248.3, 18.7	249.4, 1.6
				PAGE 1 Y = 1.00





CFT-20
 SPECTRUM NO. 1636
 OPERATOR RL DATE 7-8-68
 SAMPLE SALADOL
 TUBE OD: 5mm 8mm 10mm

NUCLEI ¹H ¹³C ¹⁹F
 LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL 100%
 SPIN RATE _____ rpm. TEMP. _____ °C
 ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ sec.
 PULSE WIDTH (PW) _____ μsec.
 PULSE DELAY (PD) _____ sec.
 DATA POINTS (DP) _____
 TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____
 DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____
 DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ sec.
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) TMS



SAMPLE 85-16
 OPERATOR W. S. ...

DATE
 PREPARED BY

CONCENTRATION 1.00
 CELL PATH 1.00
 REFERENCE 1.00

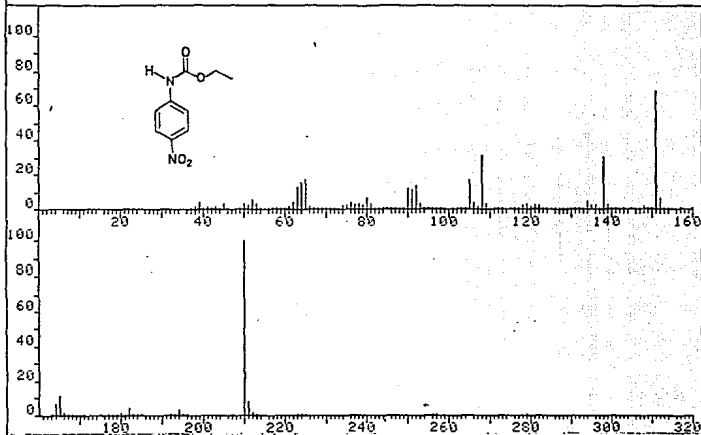


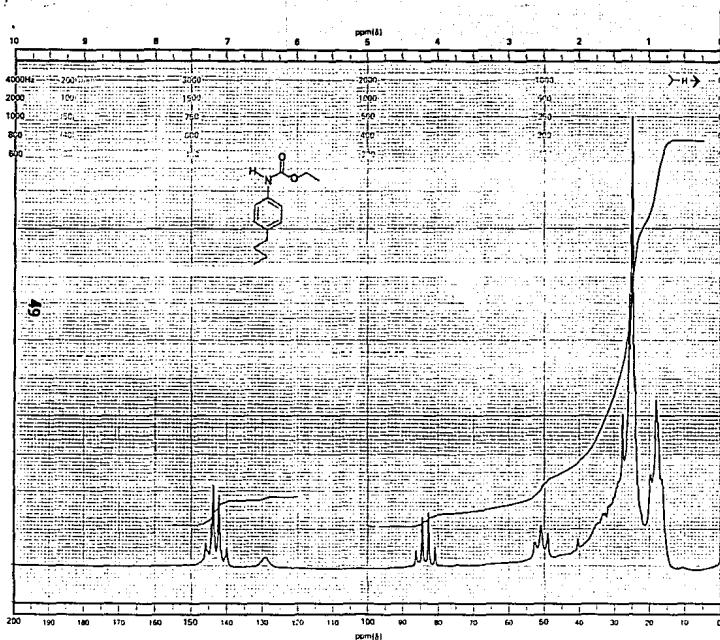
RESOLVA
 REF. AIR
 HIGH TIME
 LOW TIME

EXPANSION
 SCAN TIME
 RESPONSE
 SW. POSITION

ORDINATE
 SIGNATURE
 DATE
 OPERATOR

FRN 5031 SPECTRUM 26 RETENTION TIME 1.8
LARGST 4: 210.0, 100.0 151.1, 68.4 108.1, 31.4 138.1, 30.7
LAST 4: 256.1, .1 257.1, .1 279.1, .1 446.0, .1
PAGE 1 Y = 1.00





CFT-20
 SPECTRUM NO. 127
 OPERATOR EG DATE 4/1/69
 SAMPLE Sample
 TUBE OD: 5mm 8mm 10mm

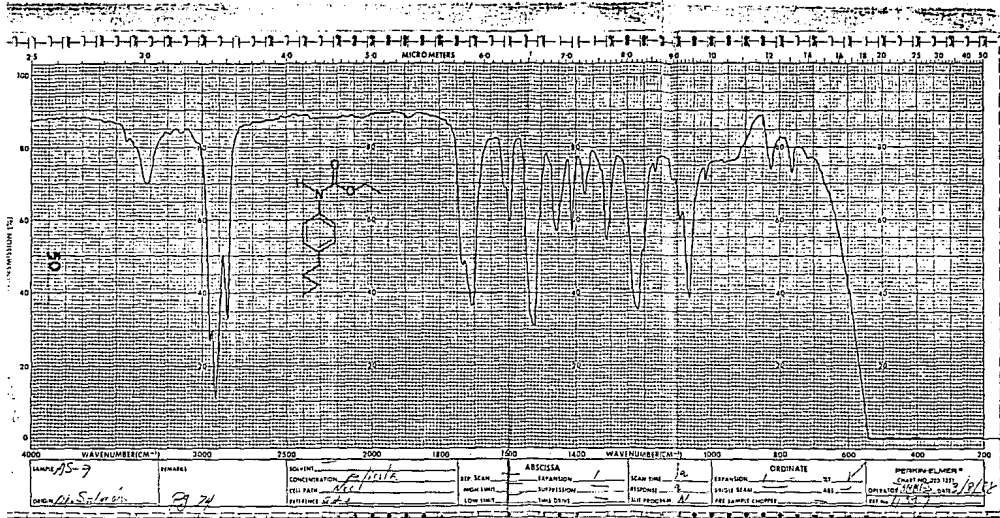
NUCLEI: ¹H ¹³C ¹⁹F ³¹P
 LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL 127.2
 SPIN RATE _____ TPS. TEMP. _____ °C

ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ SEC.
 PULSE WIDTH (PW) _____ μ SEC.
 PULSE DELAY (PD) _____ SEC.
 DATA POINTS (DP) _____

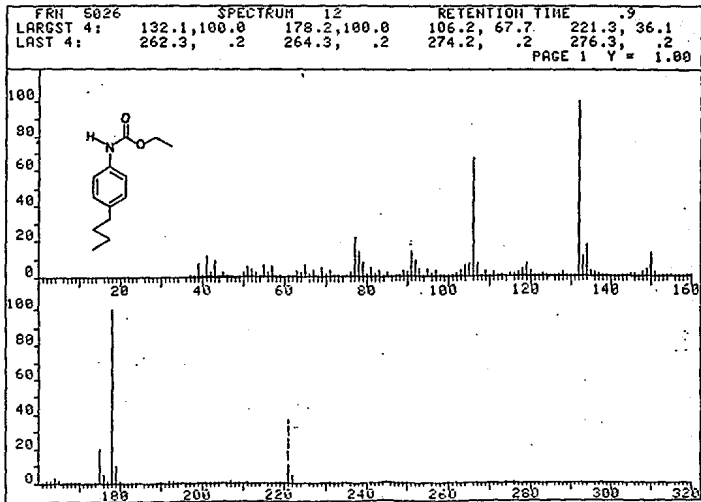
TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____

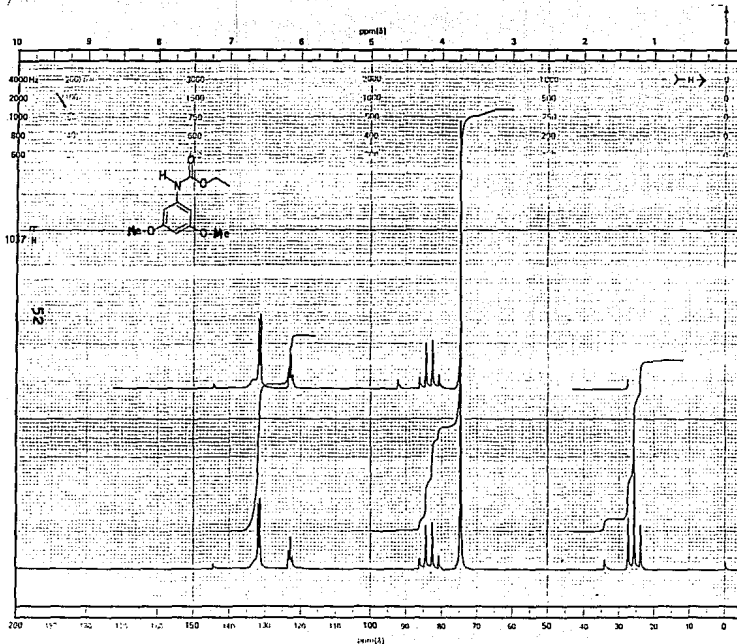
DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____

DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ SEC.
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) _____ 7.85



SAMPLE <u>AS-7</u>	REMARKS	SOLVENT <u>CH₂Cl₂</u>	CONCENTRATION <u>2 mg/ml</u>	CELL PATH <u>NaCl</u>	REFERENCE <u>543</u>	ABSCISSA	EXP. SCAN <u>1</u>	EXPANSION <u>1</u>	SUPPRESSION	LOW SALT	LOW DRY	SCAN TIME <u>12</u>	RESPONSE <u>2</u>	FILE PROGRAM <u>A</u>	ORDINATE	EXPANSION <u>1</u>	REF. BEAM	PRE SAMPLE CHECKED	PERFORMER'S NAME	DATE	OPERATOR <u>W. J. ...</u>	DATE <u>1/18/67</u>
--------------------	---------	---	------------------------------	-----------------------	----------------------	----------	--------------------	--------------------	-------------	----------	---------	---------------------	-------------------	-----------------------	----------	--------------------	-----------	--------------------	------------------	------	---------------------------	---------------------





CFT-20
 SPECTRUM NO. A403
 OPERATOR CG DATE M-1-70
 SAMPLE indinac
 TUBE OD: 5mm 8mm 10mm

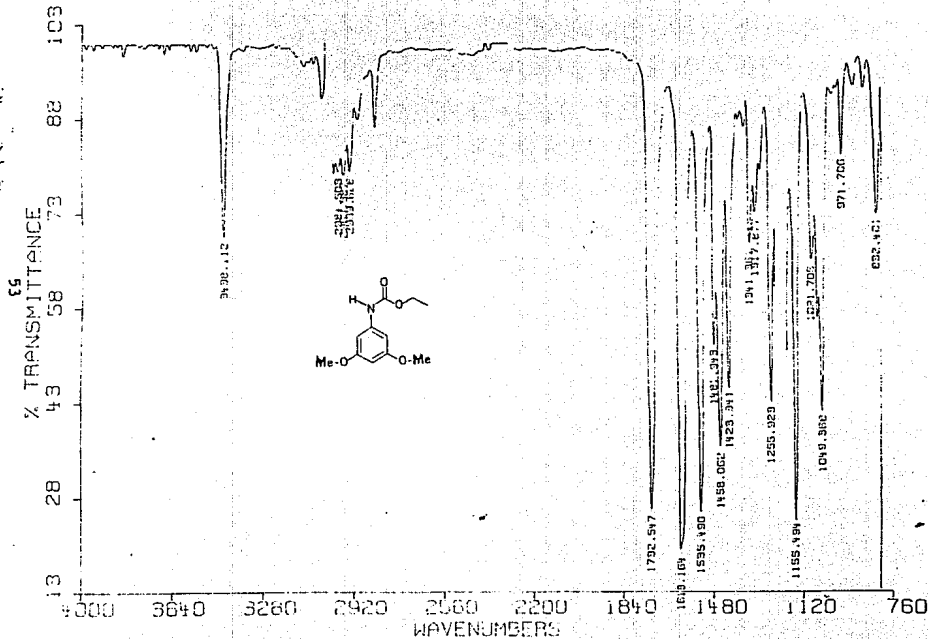
NUCLEI ^1H ^{13}C ^31P
 LOCK INTERNAL EXTERNAL
 LOCK SIGNAL CPT-15
 SPIN RATE _____ rps. TEMP. _____ $^{\circ}\text{C}$
 ACQUISITION
 SPECTRAL WIDTH (SW) _____ Hz
 NO. OF TRANSIENTS (NT) _____
 ACQUISITION TIME (AT) _____ sec.
 PULSE WIDTH (PW) _____ $\mu\text{sec.}$
 PULSE DELAY (PD) _____ sec.
 DATA POINTS (DP) _____
 TRANSMITTER OFFSET (TO) _____
 HIGH FIELD _____ LOW FIELD _____
 RECEIVER GAIN (RG) _____
 DECOUPLER MODE (DM) _____
 DECOUPLER OFFSET (DO) _____
 NOISE BANDWIDTH (NB) _____ kHz
 ACQUISITION MODE (AM) _____
 DISPLAY
 SENS. ENHANCEMENT (SE) _____ sec.
 WIDTH OF PLOT (WP) _____ Hz
 END OF PLOT (EP) _____ Hz
 WIDTH OF CHART (WC) _____ Hz
 END OF CHART (EC) _____ Hz
 VERTICAL SCALE (VS) _____
 REFERENCE LINE (RL) _____

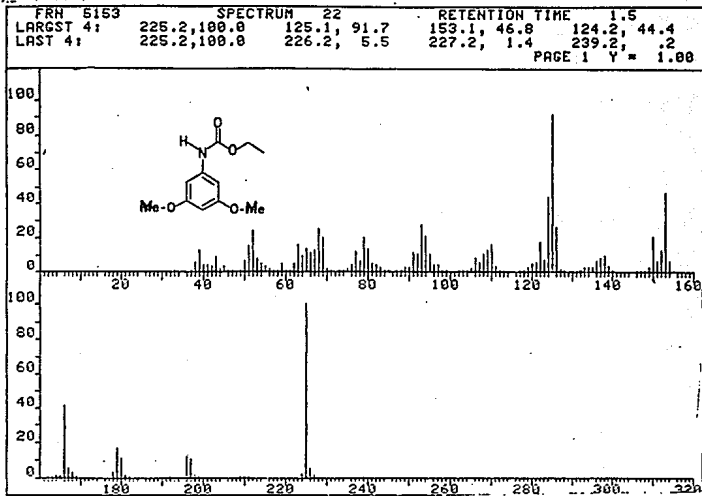
MILMAG GLASS CO., INC.
 1000 W. 10th St., Lincoln, NE 68502
 TEL: 402-441-1111

CHART NO. MCV 20

DR. SALMON AS-23 SOL./CHCL3 16/02/89 TORRES

REPRODUCED FROM THE ORIGINAL





BIBLIOGRAFIA

- 1.- E. E. Emnova., *Angellish.*, (1986), 22, 2416.; *Chem. Abst.* 104,80111g(1986).
- 2.- Pastuchenko T. V. *Volkovks*, (1986), *Chem. Abst.* 104, (1986).
- 3.- Santiago Correta. *Recopilación y Estudio Químico Toxicológico de los Insecticidas*. Tesis 1979 Facultad de Química. UNAM.
- 4.- Pavel Cocovski *Tet. Let.*(1986), 45, 5521.
- 5.- Fessenden and Fessenden. *Química Orgánica*. Ed.Iberoamericana Argentina . 1983 pag.651
- 6.- Andrew Stretwieser Jr. *Química Orgánica*, Iberoamericana 1985 México.
- 7.- Nakayami Akira, Takahashi Eiko., *Appl.*1983/509,442 30 jun.*Chem. Abst.* 104, 207487a, (1986).
- 8.- Dásilva Termistóteles D. J. *Appl*1983/509,442june7.; *Chem. Abst.*104,181759, (1986).
- 9.- Alexander Jose, Cargill Rab., *J. Med. Chem.* (1988),31, 318.
- 10.-Shinogi Masuki, Agha Bushra J.,*Journal Pharmacy Sci.* 1985,74, 482.
- 11.-Odowora Konji., *Jp Appl.* 1984/197, 87221sep.18pp.; *Chem.Abst.*106, 74419b, (1987).
- 12.-Piciradau Eugene., *Disst. Abst. Int. B.* (1986), 35, 3092, *Chem. Abst.*104, 218709a, (1986).
- 13.-Renko M. Cizmorik., *Cewsk Farm.* (1986), 35,199.; *Chem. Abst.*105,108312,(1986).
- 14.-Elewa M. A *Gente*, (1985), 50, 735.; *Chem. Abst.*104, 64152z, (1986).
- 15.-Nafisi Verchev, M. Mehedi., *Appl.*1985/198, 42320 oct.5 pp.; *Chem. Abst.* 103, 37429, (1985)

- 16.-Nasar Mohamed., *J.Pharm.Science.* (1985), 74, 831.
- 17.-Takana Mitsuyo, Hiroshiaka Kasuyoshi., *Chem. Pharm. Bull.* (1985), 33 2403.
- 18.-Wong Rayman V., *Appl.* 1985/705, 171 25 feb. 3pp.; *Chem. Abst.* 102,83825n, (1985).
- 19.-Kobayashi Michihiro, Kitazawa Makio., *Yahugaku.* (1984), 104, 659, *Chem. Abst.*102,6444m,(1985).
- 20.-Fiala V. Sctova O. Trabascu M. Vosku A., *Biomaterials* (1987),8,259.;*Chem. Abst.*107,205123s,(1987).
- 21.-Anon F. R. Galvano., *Truint Surf.* (1986). 55,571.
- 22.-Yagi Kanichi, Nakajima Hiroshi., *Appl* 1985/27,225' 14 feb. 2pp.; *Chem. Abst.*106, 34061,(1987)
- 23.-Okato Kiyoshi., *Appl.* 1984/217,097 15 oct. 6pp.; *Chem. Abst.* 105, 166884, (1987),
- 24.-Geordhart F. J., M. Pleijsier, K. Kusstst., *Rubber* (1987),40,21. *Chem. Abst.* 107,83087,(1987).
- 25.-Moncheaux Michael Jean., *Appl.* 1985/94715jan19pp.; *Chem.Abst.* 07,37464n, (1987)
- 26.-Tuker J. G., *Anticorr. Methods.Mater.* (1986),33;10.,*Chem.Abst.* 106,64865s, Yasuo et al., *Appl.* 1987/173906 7 aug. 1985 58pp; *Chem. Abst.*107,54207s,(1987).
- 29.-Oserz., *Polym. Sci. Tech.* (1987),69,356,.
- 30.-Le Lab Michael A., *Poliurethans in Medicine.* Cipres Boca Raton. (1986), pp240;*Chem. Abst.*106,9154n,(1987)
- 31.-Pelzer H., *Hematol. Immunol.*(1986),14, 101.
- 32.-Quiyumi K., *Life Support Lyst.* (1986), 4, 91.; *Chem. Abst.* 102,23231x,(1987)
- 33.-Laurin Deori, Stopor James., *U. S. Appl.* 1985/109,454 23 may *Chem. Abst.*107,64897h,(1987)

- 34.-Popou Vazbachov N. Chervenkov I, Ivanova T., Toshev V., *Appl.* 985/2,028 13 feb 1985pp.; *Chem. Abst.* 107,6349b, (1987)
- 35.-Sugano Mekai, Igoroshi Mastohi, Masuda Fusoyoshi,Ito Tetsuo.,*Appl* 85/252,535 11 nov. 1985 7pp.; *Chem. Abst.* 107,102719,(1987)
- 36.-Toyawa Kinichi, Asano kikimosa., *Jp. Appl.* 1985/37782 5feb.10pp.; *Chem. Abst.*107,34293,(1987)
- 37.-Kunigi Shigen, Marikowa Yoshio, Ishida Mayuki, Nakamura T Yoshirau., *Polim. Jour.*(1987), 19, 269.
- 38.-Jieng Yu, Yue Niahum, Guo Rong H., *Kangshengsu.* (1986), 5, 442.; *Chem. Abst.*107,19504w,(1987)
- 39.-Obtuso Toshiro, Shinjo Goro., *Jpn. Appl.* 1986/1912 7 jun. 1987.*Chem. Abst.* 107,149243s,(1987)
- 40.-Ruffer Charles., *U. S. Appl* 1985/779,648 4 april 11pp.; *Chem. Abst.*106,33974,(1987)
- 41.- Ramírez González José Luis.*Desarrollo de Nuevas Formulaciones para Incrementar la Producción de una Planta de Poliuretano.* Tesis 1982 Facultad de Química.UNAM.
- 42.-Jerry March *Advanced Organic Chemistry* Reaction and Mechanisms and Structure. 3a Edition Ma Grall Hill 1985 370,
- 43.-Alans Wingrove an Robert Coret. *Organic Chemistry.*Harper and Rev. Publisher. New York. 1981. 128, 397, 807pp
- 44.- Francesca Porta, Sergio Cenini,Madalena Pizzoti, Corrado., *Gazzeta Chimica Italiana* (1985), 115, 275.
- 45.- Yoshiaki Wakita, Shun-ya Noma, Masaharu Kujima.,*Organometallic Chemistry.* (1985),297,327.

- 46.- Francesca Porta, Sergio Cenini, Madalena Pizzoti, *J. Org. Chem.* (1988), 54, 1243.
- 47.- Vicente Gómez Parra, Félix Sánchez, Tomas Torres., *Synthesis* (1985), 282.
- 48.- Henry E. Baumgarten., *J. A. C. S.* (1965), 87, 1141.
- 49.- Perry A. Argabreht., *J. Org. Chem.* (1965), 30, 3317.
- 50.- B. Acott., *Tet. Let.* (1965), 45, 4039.
- 51.- F. Hoffman., *Tet. Let.* (1972), 18, 1771.
- 52.- Hiroaki Sawi., *Tet. Let.* (1972), 42, 4263.
- 53.- Ahmad Kamal., *Chem. Let.* (1990) 655.
- 54.- Yamada Mutsuo, Murakami Kasumi., *JP Appl.* 88/228,947 13 sep 1988 10pp.; *Chem. Abst.* 113,25940w, (1990)
- 55.- Ikariya Takao, Itagaki Masanori., *Appl.* 88/278,342 2 nov. 1988.; *Chem. Abst.* 113,153252k, (1990)
- 56.- Leconte Philippe, Metz Francois., *FR Appl.* 88/2,44023 feb. 1988.; *Chem. Abst.* 112,78160c, (1990)
- 57.- Izumi Yusuke, Tukkuyama Soda., *Appl.* 89/227,576 4 sep 1989. *Chem. Abst.* 115,182846d, (1991)
- 58.- Iwwata Kasuyki, Kurachi Kazuhito., *Appl.* 89/211,809 17 aug 1989.; *Chem. Abst.*, 113,158746a, (1991).
- 59.- Murakami Kazumi, Yamada Rikuo., *Appl.* 90/213,126 10 aug 1990.; *Chem. Abst.* 117,69595z, (1992)
- 60.- Loh KUo Liang Shieh Puh., *Appl.* 503,779 3 april 1990; *Chem. Abst.* 116, 214168y, (1992).
- 61.- Ghosh Arun K, Duong Tien., *Tet. Let.* (1991), 32, 51.

- 62.-Nishira Keigo Tanaka Shuji., *Jp Appl.*90/75,661 27 mar 1990 6pp.;*Chem. Abst.*116,105645f,(1992).
- 63.-Quantra Eugenio., *Tetrahedron* (1991), 47, 9489.
- 64.-Gasarov V. S. Alekperov R. K. Dzhafarov I. A.,*Izu Vyssh Uchebn Zaved., Khim Khim*, (1991), 34 62.; *Chem. Abst.*116, 25940w, (1992).
- 65.-Zhang Shayan, Fan., *Xixiang Huaxue SHiji* (1991), 13, 365; *Chem. Abst.*116, 151275h, (1992).
- 66.-Izumi Y. Satoh Y., *J. Mol. Catal.* (1992), 72, 37.
- 67.-Kahafagy M. M. Eman H. A.,*Orient. J. Chem.* (1992), 8, 147; *Chem. Abst.*117,130961j, (1992).
- 68.-Miyazawa Makoto, Ikariya Takao, Itagaki Masaroni., *Appl* 88/298,352 28 nov 1988.; *Chem. Abst.*113,152057p,(1990)
- 69.-Bodricokob and Donova., *J Org Chem URRS* 4,1611(1968), 5, 1558, (1969).
- 70.-Y. Iwakura y K. Uno., *J. Org. Chem.*(1965), 30, 1158.
- 71.-Pfitster y Wyman., *Synthesis* (1983), 38.
- 72.-Ghosh Arun K. Mckee Sean p. Duong Tient T. Thompson Wayne J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1992), 1303.
- 73.-Kazmair and Rauk., *J. Am. Chem. Soc.* (1973), 95, 5466.
- 74.-Kurita and Iwakura., *Org. Synth.* 59,195.
- 75.-Bunes Olofson and Pepe *Tet. Let.* (1977), 1567.