



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

**"UNA SINTESIS RAPIDA Y ECONOMICA DE DIFENILMETANOS,
BIFENILOS Y ANALOGOS RESPECTIVOS"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A:

JOSE GUADALUPE LOPEZ CORTES

ASESORES:

M. EN C. JOSE GUILLERMO PENIERES CARRILLO

DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO

Cuautitlán Izcalli, Edo. de México

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Reglamento de Exámenes Profesionales
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales de la F.E.S. - C.

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 29 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo de tesis: "Una Síntesis Térmica y Económica de Difencilretanos, Bifenilos y Análogos Resectivos"

que presenta el pasante: López Cortés José Guadalupe
con número de cuenta: 8910769-0 para obtener el TITULO de:
Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 20 de Agosto de 1997

PRESIDENTE	M. en C. Rene Miranda Ruvalcaba	
VOCAL	M. en C. J. Guillermo Benieres Carrillo	
SECRETARIO	Dra. Olivia García Mellado	
1er. SUPLENTE	C. José Luis Acuilera Fuentes	
2do. SUPLENTE	C. Ma. Cristina Mavala García Ruiz	

Agradecimientos

A Dios

Por permitirme encontrar la magia de la vida, por desarrollar en mí los sentimientos necesarios para convertirme en el ser humano que soy y además por darme la tenacidad suficiente para alcanzar esta meta

Al Maestro Memo y al Dr. Cecilio

Por darme todo el apoyo, compartir conmigo sus conocimientos y por brindarme su amistad

A mi hermano Leopardo

Por brindarme la oportunidad de terminar mis estudios, ya que sin su ayuda, no podría disfrutar de este logro

A Olivia (Q17),

a la Dra. Olivia García, a la Maestra Georgina Espinosa y a la Sección de Química Orgánica por el apoyo que le tengo de ellos para la realización de este trabajo

A la Maestra Victoria Hernández, a la Maestra Elia y al Laboratorio de QEA por su ayuda, consejos y todo lo que me han dado durante todo este tiempo

*A la Generación XIX de Química especialmente a Edgar
Por su compañía y por todos los momentos compartidos*

A los sindicales

Por su valiosa colaboración al presente trabajo

Dedicatorias

A mi Mamá

*Por brindarme su amor, cariño, comprensión,
paciencia, y todos esos detalles que solo ella sabe
brindar, y sobre todas las cosas por darme la
vida*

A mi Papá

*Por enseñarme que el trabajo diario, es la clave
para alcanzar las metas deseadas*

*A mis hermanos Leobardo, Silvia, Victoria,
Gabriel, Marcela y Amalia*

*Por ser una familia especial, por compartir
mis sueños, mis alegrías, y por acompañarme
siempre en todo momento*

A tí, Carmen

*Por ser esa maravillosa persona que me permite
descubrir la felicidad en todo momento, te
agradezco tu ayuda, comprensión, paciencia y
amor.
Te amo*

A Guillermo

*Por ser mi compañero y amigo, por darme tu
ayuda y reiterándote que siempre, donde
quiera que esté, te recordare*

INDICE

	<i>CAPITULO I</i>	
INTRODUCCION		2
	<i>CAPITULO II</i>	
GENERALIDADES		5
II.1 Bentonita		5
II.2 Estructura		6
II.3 Composición química		7
II.4 Empleo de la bentonita en reacciones químicas		8
II.5 Microondas		11
II.6 Componentes de un horno de microondas		13
II.7 Aplicaciones de las microondas en la química		14
II.8 Colorantes		16
II.9 Clasificación de los colorantes		17
II.9.1 Colorantes poliénicos		17
II.9.2 Di- y triarilmetanos		19
II.9.3 Aza[16]anulenos		21
II.9.4 Colorantes nitro y nitroso		22
II.9.5 Colorantes tipo azo		22
II.9.6 Colorantes carbonílicos		23
II.9.7 Colorantes tipo sulfuro		23
II.10 Métodos de obtención de bifenilos, di- y trifenilmetanos		24
II.10.1 Cristal violeta y análogos		24
II.10.2 Base de Michler y análogos		26
II.10.3 Bifenilos sustituidos		29

II.11 Usos de los bifenilos, di- y trifenilmetanos	30
II.11.1 Cristal violeta y análogos	30
II.11.2 Base de Michler y análogos	30
II.11.3 Bifenilos sustituidos	31
<i>CAPITULO III</i>	
PARTE EXPERIMENTAL	33
III.1 Reactivos y aparatos	33
III.2 Metodología general	34
<i>CAPITULO IV</i>	
DISCUSION DE RESULTADOS	37
<i>CAPITULO V</i>	
CONCLUSIONES	49
<i>CAPITULO VI</i>	
REFERENCIAS	52
APENDICE	57

CAPITULO I

Introducción

INTRODUCCION

Uno de los objetivos más importantes para el químico es el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de compuestos que tengan propiedades útiles para la vida diaria, ya sea en la obtención de fármacos, aditivos de alimentos, materiales plásticos, colorantes, etcétera.

En este contexto, es necesario destacar la investigación realizada en los últimos años con sistemas inorgánicos (alúmina, celita, sílica, arcillas, entre otros), utilizándolos como catalizadores o como soportes de reactivos en diferentes procesos de transformación de la materia.

El estudio de estos sistemas adquiere una gran importancia debido a que son materiales no muy costosos y que proporcionan un medio de reacción sin el uso de disolventes, disminuyendo, de esta manera, los riesgos en el manejo de tales sustancias, además de que en muchas de las ocasiones se logra, mediante una filtración sencilla, obtener el producto de interés, el cual en ocasiones requiere de una sencilla etapa de purificación.

En este trabajo se realizó la síntesis en un solo paso de tres tipos de compuestos que tienen una gran importancia, como lo son los difenilmetanos, análogos a la base de Michler, los trifenilmetanos análogos al cristal violeta, y los bifenilos sustituidos correspondientes.

Todos estos compuestos han adquirido recientemente una gran relevancia para diversas industrias; un ejemplo de esto es la industria de colorantes, ya que aunque en la actualidad se conocen millones de colorantes sintéticos, sólo unos miles son usados por la industria, por lo que es necesario mejorar los métodos existentes para la obtención de éstos, así como crear nuevos para sustituir a los de los uso peligroso o los de alto costo.

CAPITULO II

Generalidades

GENERALIDADES

II.1 Bentonita

Las arcillas son materiales naturales, terrosos y de grano fino; este tipo de materiales poseen plasticidad con el agua, en su mayoría están compuestas por sílice, alúmina y agua, frecuentemente con cantidades apreciables de hierro, álcalis y tierras alcalinas. Por lo tanto, podemos definir arcilla como una materia natural que tiene la composición química de un aluminosilicato y, por lo general, está mezclada con una cantidad definida de arena y otros minerales, formando un conjunto que se hace plástico cuando se mezcla con una cantidad apropiada de agua¹.

La bentonita es una arcilla formada por la descomposición de la ceniza volcánica; este término fue primeramente aplicado por Knight², aunque posteriormente se modificó para las arcillas producidas por la alteración de cenizas volcánicas *in situ*^{3,4}.

La bentonita varía en color⁵ dependiendo de sus componentes, siendo la más abundante la de color amarillo, teniendo muy frecuentemente apariencia encerada. La definición más aceptada en la actualidad para la bentonita es la proporcionada por Wright⁶, que es la siguiente "Bentonita es todo aquel suelo que contiene más del 50% de minerales del grupo de las montmorillonitas, estando presentes otros minerales como la caolinita, la illita, y la beidelita".

La composición y cantidad de montmorillonitas varía en los diferentes tipos de bentonitas, dependiendo notablemente del lugar de origen. Este tipo de arcillas se distribuyen principalmente en Estados Unidos de Norteamérica, Italia, Nueva Zelanda, África del Norte, Argentina, Inglaterra, Alemania, en la zona de la antigua Unión Soviética y Canadá^{5,7}. En nuestro país, la bentonita se extrae primordialmente en los estados de Tlaxcala, Morelos, Durango y Puebla (figura 1).



Figura 1. Principales yacimientos de bentonita en el mundo.

II.2 Estructura

La montmorillonita principal componente de una bentonita es un filosilicato constituido por capas laminares. Cada capa laminar está formada por la unión de dos unidades tetraédricas externas y una octaédrica interna, existiendo un espacio entre cada capa, el cual se denomina espacio intercapa⁸.

Cada unidad tetraédrica presenta un arreglo polimérico bidimensional de tetraedros de SiO_4 unidos por tres vértices a manera de formar anillos hexagonales.

La unidad octaédrica es también un arreglo bidimensional pero en este caso de octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4$. Ambas unidades presentan un átomo central. Las primeras tienen silicio y las segundas aluminio (figura 2).

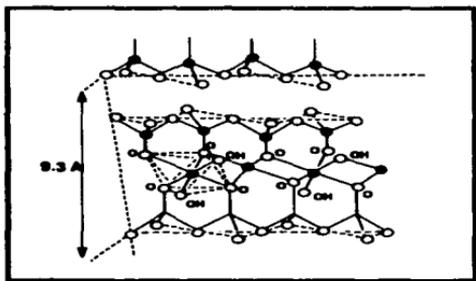


Figura 2. Estructura de una montmorillonita

II.3 Composición química

La composición química de la arcilla bentonítica se ha determinado mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, estos datos se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química del Actisil FF (bentonita)

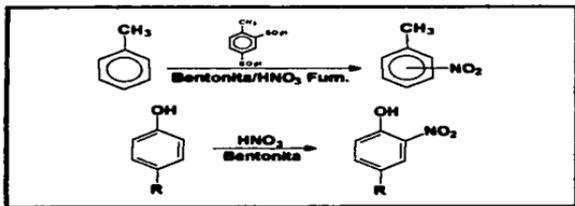
Componente	Porcentaje
SiO ₂	75.4
Al ₂ O ₃	9.3
MgO	0.4
Fe ₂ O ₃	1.3
CaO	4.0
K ₂ O	0.4
TiO ₂	0.4
H ₂ O(110 °C)	9.5

El área superficial específica de esta arcilla es de 196.5 m²/g y un volumen de poro de 0.4789 cm³/g determinados mediante una isoterma de BET con nitrógeno, una acidez total calculada por termodesorción de amoníaco de 0.099 meq/g, así como un tamaño de partícula de 325 mallas⁹.

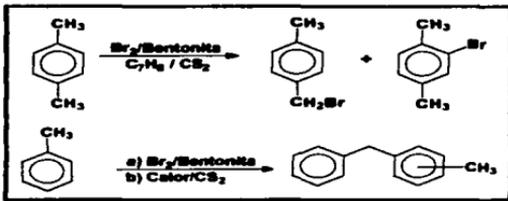
II.4 Empleo de la bentonita en reacciones químicas

Existen diversos antecedentes sobre el empleo de la bentonita en reacciones químicas, algunos ejemplos de éstos se presentan a continuación:

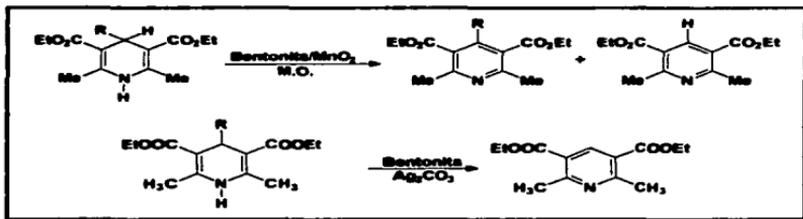
Reacciones de nitración aromática¹⁰⁻¹¹



Reacciones de bromación¹²



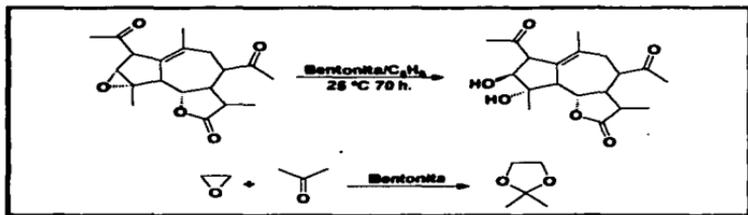
Oxidación de dihidropiridinas¹³⁻¹⁵



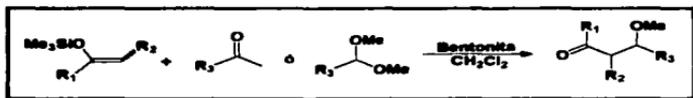
Síntesis de nitrilos¹⁶



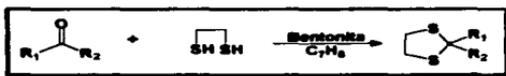
Apertura de epóxidos^{9, 17-18}



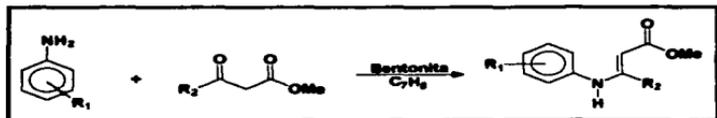
Reacciones de condensación¹⁹⁻²⁰



Obtención de ditiolanos²¹⁻²²



Obtención de intermediarios para la síntesis de quinolinas²³⁻²⁶



11.5 Microondas

La radiación electromagnética, son ondas energéticas producidas por la oscilación o aceleración de una carga eléctrica. Las ondas electromagnéticas tienen una componente eléctrica y una magnética. Este tipo de radiación puede ser observada mejor mediante un arreglo conocido como espectro electromagnético (figura 3). En orden ascendente de frecuencia, el espectro electromagnético consiste en radio ondas, microondas, radiación infrarroja, luz visible, radiación ultravioleta, rayos X suaves y duros, así como rayos gamma²⁷.

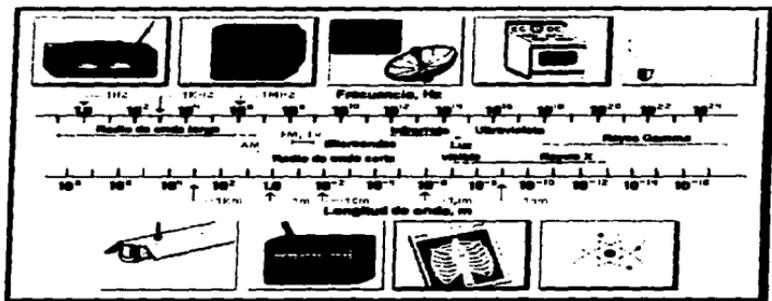


Fig. 3. Espectro Electromagnético.

Las microondas tienen un intervalo de frecuencia entre 300 a 300000 MHz. Este tipo de ondas son generadas en tubos de electrones especiales, como son el klystron y el magnetrón²⁸. Las microondas tienen muchas aplicaciones: en radio y televisión, radares, meteorología, comunicaciones por satélite, mediciones de distancia e investigación, entre otras.

Debido a la gran variedad de usos que tienen las microondas para la industria y para el ámbito científico, éstas se usan en cuatro frecuencias básicas en MHz, y son: 915 ± 25 , 2450 ± 13 , 5800 ± 75 y 22125 ± 125 , siendo la más utilizada la de 2450 MHz.

Por otro lado se clasifican a los materiales de acuerdo a la interacción que éstos presentan con las microondas: los conocidos como *reflectivos* por ejemplo metales, que reflejan las microondas y por lo tanto no se calientan; los *transparentes*, que absorben una cantidad despreciable de calor por lo que pueden servir como aislantes, y los *absortivos*, que absorben una gran cantidad de calor (figura 4).

Se conocen dos mecanismos básicos mediante los cuales la energía cedida por las microondas se pierde generando calor; el primero de estos mecanismos es la conducción iónica, que es la migración de iones disueltos debido al efecto del campo magnético aplicado; el segundo es la rotación de dipolos, que se explica mediante la alineación de las moléculas con el campo aplicado, que al perderse genera calor²⁹.

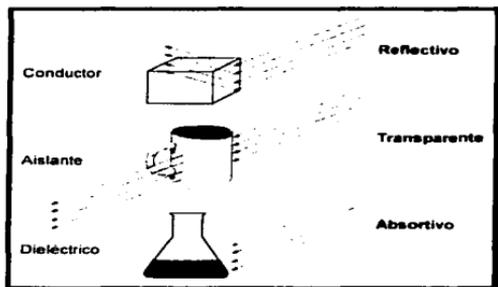


Figura 4. Comportamiento de los materiales con las microondas.

II.6 Componentes principales de un horno de microondas

Los hornos de microondas tienen principalmente cinco componentes. Como se muestra en la figura 5, éstos son:

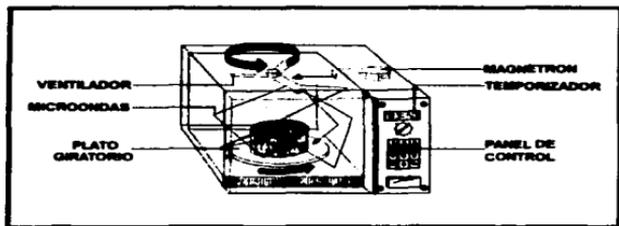


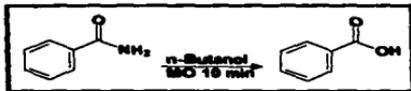
Figura 5. Componentes de un microondas

- **Ventilador** : Este dispersa el vapor que es producido durante el proceso de irradiación y desvía las microondas para que se difundan por todo el horno.
- **Plato giratorio** : Este dispositivo sirve para que exista un calentamiento uniforme.
- **Magnetron** : Es un diodo cilíndrico que actúa como un disparador que lanza las microondas en dirección a las aspas del ventilador.
- **Temporizador** : Permite controlar exactamente el tiempo durante el cual se irradian las microondas.
- **Panel de control** : Es el dispositivo mediante el cual el operador determina el programa que requiere cada proceso.

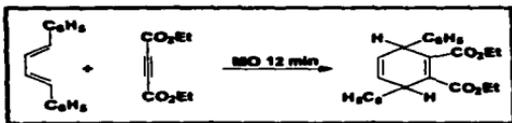
II.7 Aplicaciones de las microondas en la química

En 1974 se empleó las microondas por primera vez para la determinación de humedad y cenizas en análisis químico; en fisicoquímica, se usó en la determinación rápida de funciones termodinámicas en reacciones químicas. En 1984, se usan en la disolución de metales en medio ácido para su análisis químico posterior³⁰.

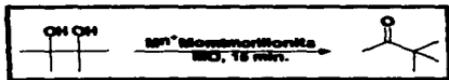
En 1986 se emplea la energía de microondas en la síntesis orgánica, para la conversión de amidas a ácidos carboxílicos³¹.



Otro trabajo reportado es el estudio de la reacción de Diels Alder, utilizando alquinos sustituidos³².



También se ha realizado la conversión de pinacol a pinacolona utilizando una arcilla³³.

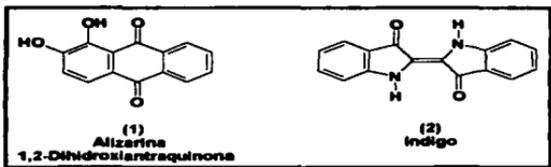


Estos son sólo algunos ejemplos de las reacciones que se han realizado utilizando como fuente energética a las microondas.

II.8 Colorantes

Los colorantes se caracterizan por su habilidad de absorber una parte de la luz visible (400 a 700 nm), y reflejar la otra parte, la cual percibimos como color. Los colorantes naturales, tanto orgánicos como inorgánicos, han formado parte de la vida del hombre desde tiempos muy remotos, su uso era muy variado y extendido, adquiriendo en ocasiones importancia ritual. Es conocido el uso de colorantes tanto de origen vegetal, animal o mineral desde los tiempos prehistóricos, teniéndose la primera descripción de la extracción de un colorante durante los años del antiguo Egipto³⁴. Solamente en el México Prehispánico, se puede encontrar su uso en textiles, pintura mural o "maquillaje" para guerreros, sacerdotes, entre otros usos.³⁵

El inicio de la industria de los colorantes sintéticos se remonta al año de 1865 con el descubrimiento del colorante conocido como **Mauvina** por W. H. Perkin³⁶; el siguiente suceso importante fue la síntesis y elucidación de la alizarina (1), posteriormente, se realiza la elucidación estructural del indigo³⁷ (2).



Durante la primera mitad del siglo 20 se tuvieron importantes contribuciones a los complejos metálicos colorantes, como son las ftalocianinas, los pigmentos de Neolan y de Irgalan³⁶. A partir de este momento y hasta nuestros días, se han logrado sintetizar millones de compuestos químicos que funcionan como colorantes de diversos tipos o clases, pero sólo unos 10000 se producen a escala industrial, debido a los costos de producción de algunos de ellos.

II.9 Clasificación de los colorantes

Se conocen dos grandes grupos de colorantes: los de tipo orgánico y los inorgánicos; éstos, a su vez, pueden dividirse en colorantes y pigmentos siendo los primeros totalmente solubles en un líquido y de esta forma es su aplicación y los segundos totalmente inmiscibles para su aplicación.

Otra clasificación que puede ser aplicada para los colorantes orgánicos, se hace de acuerdo con su estructura química. Esta clasificación es muy importante dado que se basa en los cromóforos que presenta la molécula pudiendo, de esta manera, explicar sus propiedades características y sus usos. Los grupos de colorantes clasificados de esta manera son los siguientes:

II.9.1 Colorantes poliénicos³⁶

Son una cadena de grupos metino, conjugados, normalmente presentándose el isómero *trans*. Pueden contener grupos donadores o aceptores de electrones, al final o en cualquier parte de la cadena.

Este grupo de colorantes pueden dividirse en carotenoides, cianinas, hemicianinas, streptocianinas, y el grupo del oxonol. En la figura 6 se muestran ejemplos de cada uno de estos grupos.

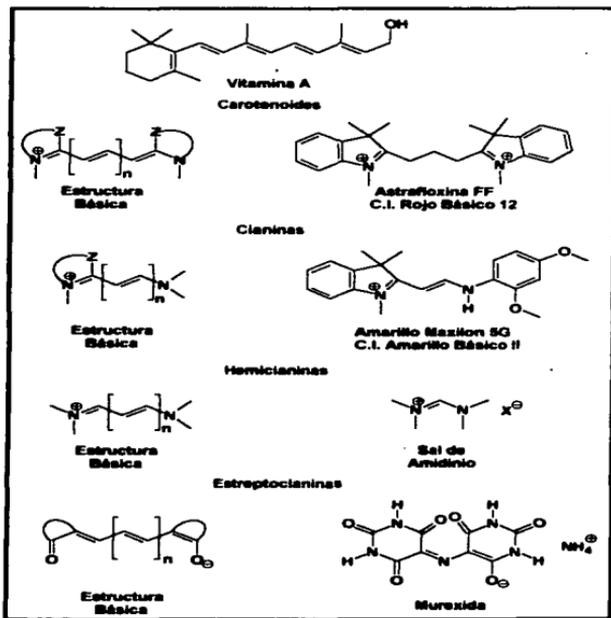


Figura 6. Tipos de colorantes poliénicos

11.9.2 Di- y triarilmetanos³⁹⁻⁴⁰

Este tipo de colorantes tienen la estructura general que se muestra en el figura 7, los grupos donadores pueden ser aminas, hidroxilos o sus bases conjugadas.

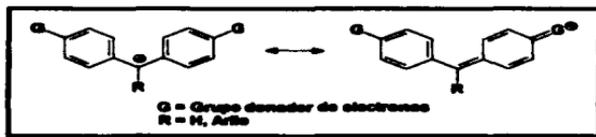


Figura 7. Estructura general de los colorantes di- y triarilmetanos

Los caracterizan bandas muy intensas en el espectro electrónico, debido al carbocatión que se genera⁴¹, los datos para varios colorantes de este tipo se proporcionan en la tabla 2.

Tabla 2. λ_{max} para algunos colorantes di- y triarilmetanos

	λ_{max} en nm (log ϵ)
Catión triarilmetano	429(4.59)
Hidrol de Michler (3)	607.5(5.17)
Verde de malaquita (4)	621(5.02)
Cristal violeta (5)	590(5.05)
Auramina O (6)	433(4.76)

En este grupo de colorantes se pueden encontrar cuatro subclases básicas, los diarilmetanos, los triarilmetanos, los compuestos "puenteados" por un heteroátomo y análogos aza, ejemplos de ellos se muestran en la figura 8.

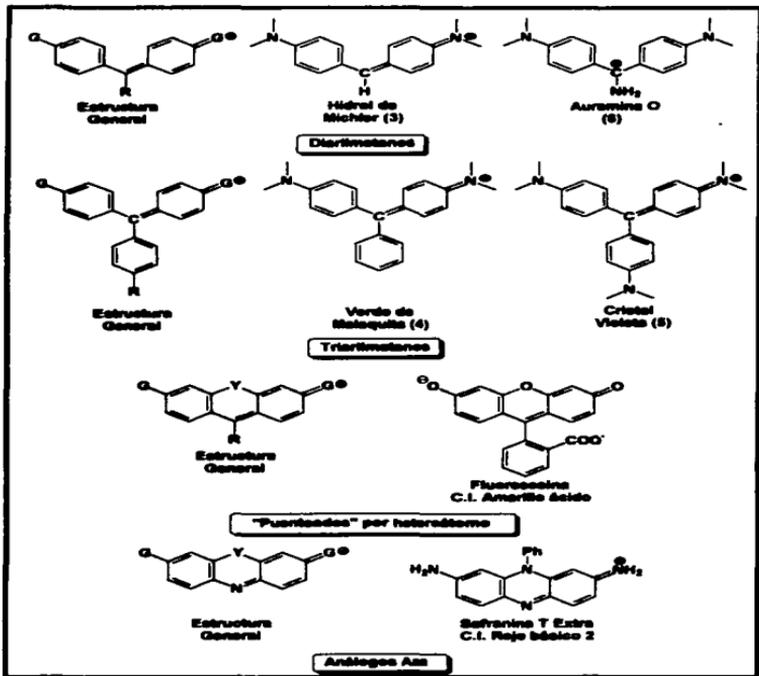


Figura 8. Tipos de colorantes di- y triarylmethano

11.9.3 Aza[16]anulenos³⁶

Este tipo de colorantes se encuentran ampliamente extendidos en la naturaleza, tienen cuatro nitrógenos en su estructura y generalmente son complejos metálicos, en donde el metal se encuentra en el centro del anuleno. A los aza[16]anulenos los podemos clasificar a su vez en 4 grandes grupos, las porfinas, las clorinas, las corrinas y las ftalocianinas. Se muestran ejemplos de ello en la figura 9.

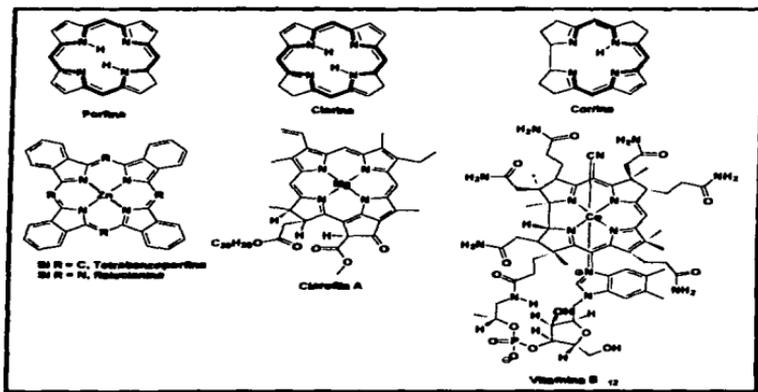
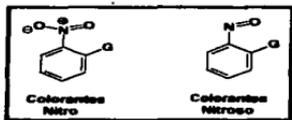


Figura 9. Ejemplos de colorantes del tipo aza[16]anulenos

11.9.4 Colorantes nitro y nitroso³⁶

Este tipo de colorantes son pequeños, de bajo costo y de color suave y brillante, tienen un grupo donador ya sea amino o hidroxilo en posición *orto*. Además de lo anterior, algo que los caracteriza muy bien es su coeficiente de extinción bajo ($\epsilon = 5000 - 8000$), su estructura general es la siguiente:



11.9.5 Colorantes tipo azo³⁶

Este tipo de colorantes se caracterizan por tener un coeficiente de extinción molar alto, y porque cambian de color al cambiar el pH, por lo que no pueden ser usados en medios donde ocurran estos cambios. Este tipo de colorantes son muy conocidos, y tienen una gran versatilidad en su uso. Ejemplos de estos colorantes se pueden encontrar en la figura 10.

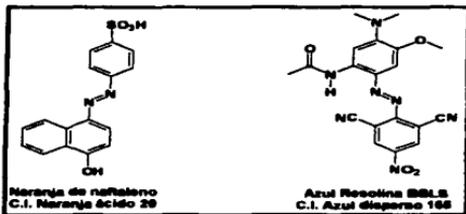


Figura 10. Ejemplos de colorantes azo.

11.9.6 Colorantes carbonílicos³⁶

Este tipo de colorantes son muy importantes dado que tienen la posibilidad de reducirse a alcoholes; tienen una banda de absorción fuerte con sistemas conjugados. A este tipo de colorantes pertenece el colorante natural conocido como indigo, y todos los colorantes que contienen quinonas. Los métodos de síntesis son muy variados por lo que tienen una gran importancia industrial. Ejemplos de estos colorantes se muestran en la figura 11.

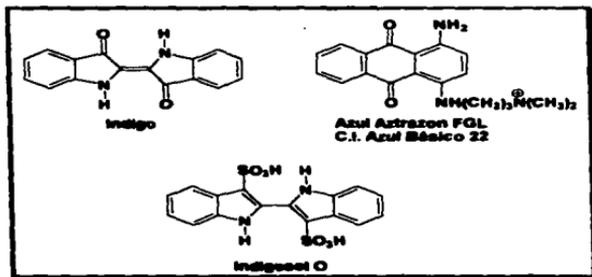
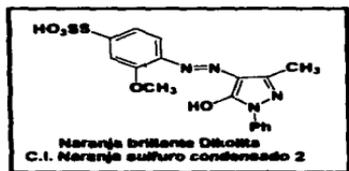


Figura 11. Ejemplos de colorantes carbonílicos

11.9.7 Colorantes tipo sulfuro^{40, 42}

Este tipo de colorantes son muy escasos y se les denomina así debido a que tienen uno o varios enlaces azufre-azufre; este tipo de colorantes existen en forma polimérica, prerreducidos para su utilización inmediata y las conocidas sales de bunte⁴³.

Los colores más importantes obtenidos con este tipo de compuestos son el azul marino, negro, café o verde oliva. El más conocido de estos colorantes se muestra a continuación:



En particular para este trabajo son importantes los colorantes del grupo de los di- y trifenilmetanos ya que aquí se describe un método sencillo y práctico para la síntesis del cristal violeta y análogos, así como de derivados de la base de Michler.

II.10 Métodos de obtención de bifenilos, di- y trifenilmetanos

II.10.1 Cristal Violeta y análogos

El cristal violeta (Cloruro de N-[4-[bis[4-(dimetilamino)fenil]metilén]-2,5-ciclohexadien-1-ilidén]-N,N-dimetilamonio) es uno de los colorantes más conocidos y, por lo tanto, más estudiados. Los métodos para sintetizarlo son muy variados, y se han resumido sobre todo en dos publicaciones por Ayyangar y Tilak³⁹ y Raue⁴⁰. Los métodos sintéticos usados se resumen en la figura 12.

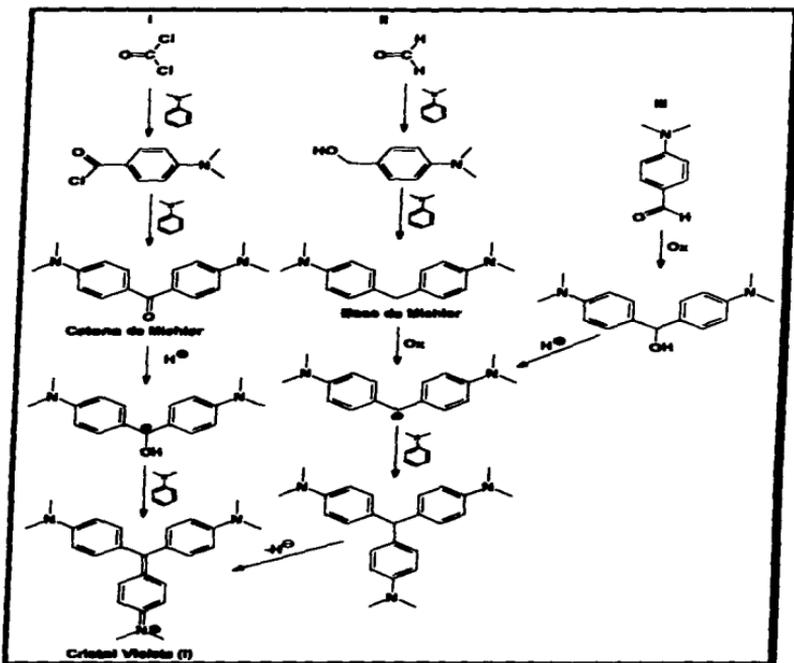
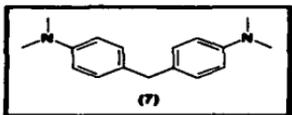


Figura 12. Métodos para sintetizar al cristal violeta.

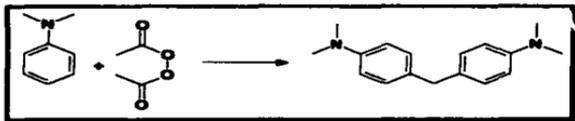
Es necesario mencionar que el método más barato es el que sigue la ruta I, dado que es en un solo paso, y es éste el motivo de que se aplique a escala industrial.

II.10.2 Base de Michler y análogos

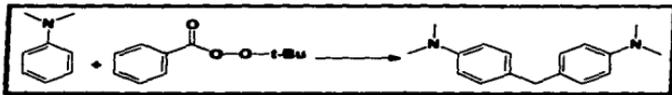
Varios métodos de síntesis de la base de Michler se comentarán dada su importancia, así como también los métodos que han sido desarrollados recientemente. La base de Michler tiene la siguiente estructura:



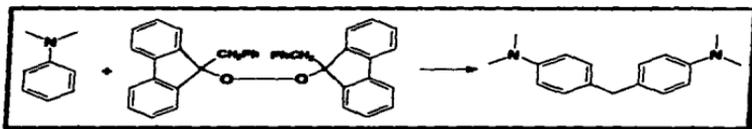
En 1959 Homer y colaboradores⁴⁴ reportan la formación de la base de Michler usando diacetilperóxidos y dimetilaniлина, obteniendo sólo un 12% de rendimiento en la reacción.



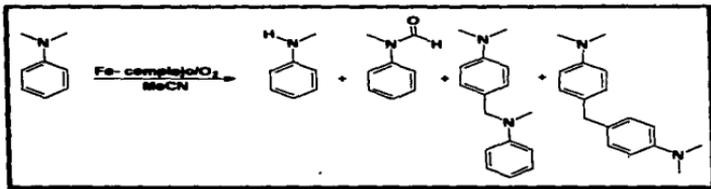
Un año después, Sosnovsky y colaboradores⁴⁵ publican la síntesis usando dimetilaniлина y *t*-butilperésteres, obteniendo un rendimiento del 32% con un tiempo de reacción de más de 5 horas.



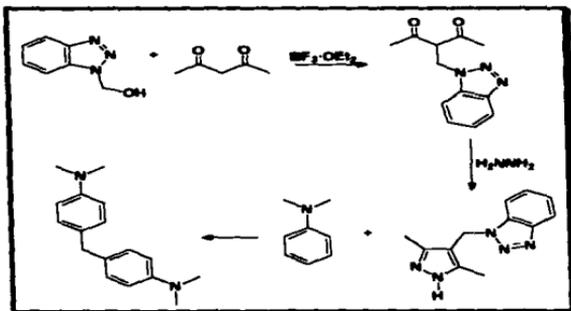
Ese mismo año, Cadogan⁴⁶ reportó la formación de la base de Michler, en esta ocasión usando di-(9-bencil-9-fluorenil) peróxidos con un 36% de rendimiento en un tiempo de 48 horas.



En años más recientes y debido a sus usos, la investigación sobre este tipo de compuestos vuelve a tomar importancia encontrándose nuevas publicaciones entre las cuales destacan la de Murata y colaboradores⁴⁷ donde se reporta el uso de catalizadores de hierro teniéndose rendimientos bajos (aproximadamente 10%).

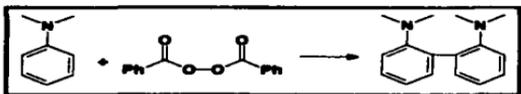


Una serie de artículos de Katritzki y colaboradores,⁴⁵ también sobresalen entre las publicaciones recientes. Ellos hacen uso de benzotriazoles como donadores de metilenos activados con rendimientos buenos pero con la gran desventaja de los costos de reactivos y que involucra varias etapas en la elaboración, lo que implica tiempos largos de reacción.



II.10.3 Bifenilos sustituidos

Uno de los métodos es el usado por Horner⁴⁹ donde se hace uso de un peróxido, este método está muy relacionado con el mencionado anteriormente para la síntesis de la base de Michler.



Tal vez el método más empleado para la obtención de compuestos análogos a la N, N, N', N'-tetrametil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (8) que es el de mayor importancia, es la alquilación de la bencidina⁵⁰. Este procedimiento presenta la desventaja de dar mezcla de aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias, por lo que se requiere de un control fuerte en la reacción, así como de técnicas de purificación complejas.



II.11 Usos de los bifenilos, di- y trifenilmetanos

II.11.1 Cristal violeta y análogos

Este tipo de compuestos, como ya se mencionó, son colorantes que pueden ser aplicados a la lana, seda, piel, así como para teñir algodón. El gran poder tintóreo de este tipo de colorantes los hace indispensables e insustituibles en la industria^{36, 39, 40}.

Además de ser usados como colorantes, dadas sus propiedades químicas, se usan como indicadores químicos⁵¹ y, por ejemplo, el cristal violeta tiene propiedades antisépticas⁵², además de usarse en la tinción de tejidos biológicos para su observación al microscopio.

II.11.2 Base de Michler y análogos

Cabe señalar que esta clase de compuestos no sólo se usan como colorantes^{36, 39, 40} sino que a últimas fechas su estudio se ha vuelto más intenso debido a su uso en los materiales de grabación⁵³, antioxidantes⁵⁴, curantes de resinas⁵⁵ y en la preparación de superconductores⁵⁶.

Además, se usan en mezclas de polímeros, con características de aislantes eléctricos⁵⁷, como auxiliares en el estudio de complejos de transferencia de carga⁵⁸, en la preparación de óxidos superconductores⁵⁹, y como aditivos en combustibles con bajo contenido de azufre⁶⁰.

II.11.3 Bifenilos sustituidos

Recientemente, el compuesto N,N,N',N'-tetrametil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina y sus análogos se han aplicado en forma de complejos metálicos en el estudio de reacciones de transferencia electrónica⁶¹, en estudios biológicos sobre el metabolismo⁶² y en estudios de fotoquímica⁶³; además, se usan como electrolitos no acuosos en pilas de litio⁶⁴, como fotosensibilizadores en la descloración de pesticidas cloroaromáticos⁶⁵, como componentes en dispositivos de detección de peroxidasas⁶⁶, entre otros.

CAPITULO III

Parte Experimental

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Reactivos y aparatos

Para las reacciones realizadas se utilizaron anilinas marca Aldrich sin purificar, y un horno de microondas convencional, marca Goldstar modelo NOMA-1465M de fase simple y con una frecuencia de 2450 MHz.

Para la Resonancia Magnética Nuclear se utilizó un aparato marca Varian ST 200 y 300 MHz, utilizando como referencia al tetrametilsilano y disolventes deuterados. Los espectros de infrarrojo se hicieron en un aparato Perkin Elmer 283B, los espectros de ultravioleta en un espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer λ -18 y la Espectrometría de Masas se realizó en un espectrómetro Hewlett Packard modelo 5958B, usando la técnica de impacto electrónico.

El difractograma de rayos-X se efectuó usando un difractómetro Siemens P3/PC, y los datos obtenidos del aparato se resuelven y refinan utilizando el programa Siemen SHELXTL Plus.

La cuantificación del rendimiento de las reacciones estudiadas se realizó mediante la técnica de cromatografía de gases, empleando un cromatógrafo Varian Star 3400 con una columna DB1 Megabore (30 m de longitud y diámetro de 0.53 mm).

III.2 Metodología general

La reacción se lleva a cabo mezclando en un matraz Erlenmeyer 5 gramos de bentonita con un gramo de la anilina correspondiente, esta mezcla se coloca en un horno de microondas convencional y se irradia durante un minuto.

Un alícuota de la mezcla de reacción se extrae con acetato de etilo y se le efectúa una cromatografía en capa fina con fase estacionaria de sílice y fase móvil consistente en una mezcla de 65% hexano y 35% acetato de etilo, este proceso se usa para seguir el avance de la reacción cada minuto.

Una vez determinados los tiempos óptimos de reacción, los cuales se muestran en la tabla 3, la mezcla se extrae de la arcilla con acetato de etilo y se concentra (extracto A); se vuelve a extraer la arcilla con metanol y se concentra (extracto B).

Tabla 3. Tiempo de reacción y sistema de disolventes usados en cromatografía de capa fina.

SUSTRATO	TIEMPO DE REACCION	MEZCLA Hex:AcOEt
N,N-Dimetilanilina	25 min.	65:35
N-Metil-N-(2-cloroetil)-anilina	40 min.	80:20
N,N-Dietilanilina	120 min.	70:30

El extracto A se purifica mediante cromatografía en columna usando como fase estacionaria gel de sílice, y como eluyente diferentes gradientes de *n*-hexano-acetato de etilo.

Al extracto B se le purifica mediante recristalización con etanol, para el caso en que se usa como sustrato a la N,N-Dimetilanilina y el caso de la N-Metil-N-(2-cianoetil)-anilina se realiza mediante cromatografía en columna empleando como fase móvil acetona. El porcentaje de conversión se determina empleando la técnica de cromatografía de gases.

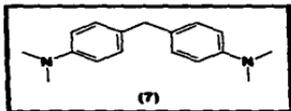
CAPITULO IV

Discusión de Resultados

DISCUSION DE RESULTADOS

Del extracto A, se aislaron 2 compuestos mayoritarios y del extracto B se aisló 1 compuesto, estos se identificaron utilizando técnicas espectroscópicas, como son: espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , espectrofotometría de absorción de infrarrojo de ultravioleta⁶⁷ así como por difracción de rayos X empleando la técnica de monocristal. Cuando la reacción se lleva a cabo utilizando la N,N-dietilanilina no se aprecia formación de los productos de reacción, aún llevando el tiempo de reacción a dos horas. Los resultados de la espectroscopia para cada compuesto se muestran a continuación.

4,4'-Metilen-bis-(N,N-dimetilanilina)



Sinónimo: Base de Michler

Fórmula molecular: $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$

Peso molecular: 254.38 g/mol

Punto de fusión: 91.5 °C

Punto de ebullición: 390 _{desac} °C

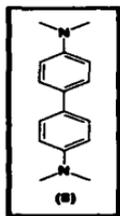
IR (KBr): 3074, 2889, 2811, 1615, 1520

RMN ^1H (D_2O): 2.8 (12 H, CH_3N); 3.7 (2H $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 6.7 y 7.0 (sistema A,A',B,B', 8H, anillo aromático)

RMN ^{13}C (Acetona- d_6): 40 (CH_3N); 55 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 113 (CH aromático);
130 (CH aromático); 135 ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$); 150 ($\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3$)

Datos del cristal: Placas amarillas (0.3 x 0.1 x 0.44 mm); tetragonal,
p41212, a = 6.358, (2) Å, c = 26.691 (3) Å, V = 1483.1 (3) Å.
Z = 4, Dc = 1.139 gcm $^{-3}$. Índices de discrepancia final
R = 5.42%, wR = 6.05%

***N,N,N',N'*-Tetrametil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina**



Sinónimo: Tetrametilbencidina

Fórmula molecular: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$

Peso molecular: 240.35 g/mol

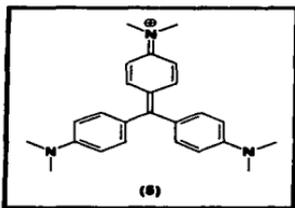
Punto de fusión: 194 °C

IR (película): 3005, 2926, 1611, 1517

EM-IE: (70eV) m/z(%ar): 240(100) M^{+} ; 134(50)[M-106]

RMN ^1H : (D_2O) 2.9 (12H, CH_3N); 6.7 y 7 (sistema A,A',B,B', 8H, anillo aromático)

Cloruro de N-[4-[Bis[4-(dimetilamino)fenil]metilén]-2,5-ciclohexadién-1-ilidén]-N-metilmetanaminio



Sinónimo: Cristal violeta, violeta de metilo

Fórmula molecular: $C_{25}H_{30}ClN_3$

Peso molecular: 407.99 g/mol

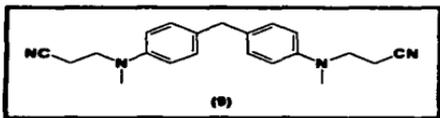
Punto de fusión: 215 $^{\circ}C$ _{desc.}

Color: Polvo verde

UV (MeOH): λ_{max} 580 nm; (N,N-Dimetilanilina): λ_{max} 590

IR (KBr): 3384, 2920, 1582, 1357, 1294, 1171

4,4'-Metilén-bis-[N,N'dimetil-N,N'-(2-cianoetil)anilina]



Fórmula Molecular: $C_{21}H_{24}N_4$

Peso molecular: 332.1996 g/mol

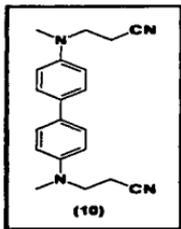
IR (película) 2246 cm^{-1} (CN)

EM-IE (70 eV) m/z(%ar): 332(24) M^+ ; 292(100)[M-40]

RMN 1H (D_2O): 1.3 (2H, $CH_2C_6H_5$); 2.7 (4H, CH_2N); 3.0 (6H, CH_3N); 3.7 (4H, CH_2CN); 6.8 y 7.2 (sistema A,A',B,B', 8H, anillo aromático)

RMN ^{13}C (acetona): 13 (CCH_2CN); 39 (CCH_3N); 50 ($C_6H_5CH_2C_6H_5$); 113 (CCH aromático); 120 (CN); 130 (CCH aromático); 150 (C-N- CH_3)

***N,N'*-Dimetil-*N,N'*-(2-cianoetil)-1,1'-(bifenil)-4,4'-diamina**



Fórmula molecular: $C_{20}H_{22}N_4$

Peso molecular: 318.1854

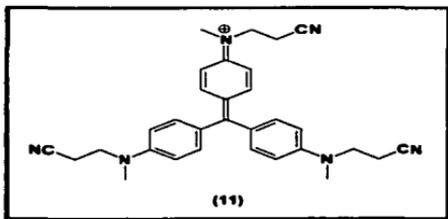
IR (película): 2246 cm^{-1} (CN)

EM-IE (70 eV) m/z(%ar): 318(36) M^+ ; 278(100)[M-40]

RMN 1H (acetona): 2.5 (4H, CH_2N); 3 (6H, CH_3N); 3.7 (4H, CH_2CN), 6.7 y 7.4 (Sistema A,A',B',B, 8H, anillo aromático)

RMN ^{13}C (acetona): 15 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$); 39 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{N}$); 49 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$); 113 ($\underline{\text{C}}\text{H}$ aromático); 118 ($\underline{\text{C}}\text{N}$); 127 ($\underline{\text{C}}\text{H}$ aromático); 130 ($\underline{\text{C}}\text{-C}$); 146 ($\underline{\text{C}}\text{-N}$)

Cloruro de *N*-[4-[Bis[4-[*N*-(2-cianoetil)-*N*-metilamino]fenil]metilén]-2,5-ciclohexadién-1-ilidén]-*N*-(2-cianoetil)metanamino



Fórmula molecular: $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{ClN}_6$

UV (MeOH) λ_{max} 567

IR (KBr): 3374, 2924, 2250 (CN), 1585, 1347, 1291

Gracias a estas técnicas se determinó que los compuestos presentan las estructuras generales que se muestran en la figura 13, un derivado del difenilmetano (A), un derivado del bifenilo (B) y cristal violeta o un análogo de él (C).

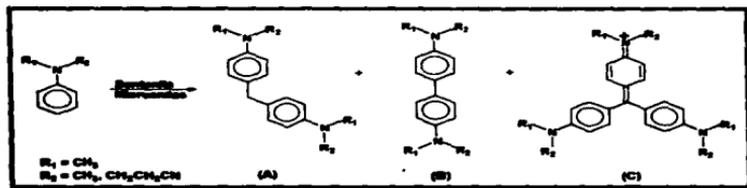


Figura 13. Estructura general de los compuestos aislados.

Cuando el sustrato utilizado es la N,N-Dimetilanilina del extracto A se aísla el compuesto identificado como 4,4'-Metilen-bis-(N,N-dimetilanilina), conocido también como base de Michler, el cual presenta en el espectro de RMN ¹H (espectro II) una señal simple en 2.8 ppm que integra para 12 hidrógenos que corresponden a los metilos unidos a nitrógeno, en 3.7 ppm se observa otra señal simple que integra para dos hidrógenos que son los del metileno unido a los dos anillos aromáticos, también puede observarse un sistema A,A',B,B' en 6.7 y 6.9 ppm estas señales son debidas a los 8 hidrógenos aromáticos.

En el espectro de RMN ¹³C de este compuesto (espectro IV) se observa una señal a 40 ppm debida a los metilos unidos a nitrógeno, una señal en 55 ppm que corresponde al metileno unido a los dos anillos aromáticos, en la región de carbonos sp₂ se observan 4 señales una en 150 ppm debida a los carbonos de los anillos aromáticos que se encuentran unidos a la amina, otra 135 ppm debida al carbono unido al metileno, una más en 113 ppm correspondiente al carbono orto al grupo amino y por último otra en 130 ppm que corresponde al carbono meta al grupo amino.

Para corroborar la estructura determinada mediante espectroscopia, se realizó un difractograma de Rayos-X (los datos completos se encuentran en el apéndice), encontrándose que posee la fórmula empírica $C_{17}H_{22}N_2$, un sistema cristalino tetragonal, con dimensiones de la celda unitaria de $a = 6.358$ y $c = 3.691$ Å.

Por último, se hizo una comparación de las propiedades físicas del compuesto (solubilidad, r_f en ccf, punto de fusión, tiempo de retención en cromatografía de gases, color) aislado de la reacción y el compuesto grado reactivo encontrándose que son iguales.

El otro compuesto aislado del extracto A se identificó como N,N,N',N'-Tetrametil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina en el espectro masas para este compuesto (espectro VI) se observa el ión molecular en 240 unidades de masa carga que corresponde al peso molecular del compuesto. En el espectro de RMN 1H (espectro VII) se observa claramente una señal simple en 2.9 ppm que integra para 12 H, debida a los hidrógenos de los metilos unidos a las aminas, además un sistema A,A',B,B' que se encuentra en 6.7 y 7.0 ppm que integra para 8 H correspondientes a los protones de los anillos aromáticos.

Del extracto B se aisló un compuesto que se identificó como Cloruro de N-[4-[bis[4-(dimetilamino)fenil]metilen]-2,5-ciclohexadien-1-ilidene]-N-metil metanaminio (cristal violeta). La identificación de este compuesto se realizó usando la metodología descrita por Sato y colaboradores⁶⁷ consistente en la elaboración y comparación de los espectros de UV en metanol (espectro IX) y en N,N-dimetilanilina para el compuesto problema y observando las modificaciones en la longitud de onda máxima (λ_{max} 578 nm).

Además para cerciorarnos se hizo una comparación con una muestra pura de cristal violeta grado reactivo como referencia encontrándose propiedades idénticas (punto de fusión, solubilidad, color, *r_f* en cc_f, tiempo de retención en cromatografía de gases) para ambas muestras.

Cuando la reacción se lleva a cabo con la N-(2-Cianoetil)-N-metilanilina del extracto A se aislaron dos compuestos, el primero de los cuales se identificó como el 4,4'-Metilenbis(N,N'-dimetil-N,N'-(2-cianoetil)anilina), su espectro de IR (espectro X) presenta una banda en 2246.4 cm^{-1} que corresponde perfectamente al grupo funcional nitrilo. En el espectro de masas (espectro XI) se identifica el ion molecular en 332 unidades de masa carga que corresponde al peso molecular del compuesto en cuestión.

En el espectro de RMN ¹H (espectro XII) se observa una señal triple en 2.7 ppm que integra para 4 H correspondientes al CH₂ unido a la amina, los protones del CH₂ unido al CN se ven como otra señal triple en 3.7 ppm y que integra también para 4 H.

También se encuentra una señal simple en 3.0 ppm que corresponden a los hidrógenos de los metilos unidos a las aminas y una señal en 3.15 debida al CH₂ unido a los dos anillos aromáticos. Por otro lado puede verse un sistema A,A',B,B' en 6.8 ppm y 7.2 ppm que integra para 8 H y que corresponde a los hidrógenos de los dos anillos aromáticos.

El espectro de RMN ¹³C (espectro XIV) se observa para este mismo compuesto una señal en 120 ppm que corresponde al carbono del nitrilo, una señal en 13 ppm que corresponde al CH₂ unido al nitrilo, en 39 ppm el metilo unido al grupo amino, en 50 ppm el metileno unido a los dos anillos aromáticos. Además de las señales anteriores se encuentra en 150 ppm el carbono del anillo aromático unido a la amina, en 113 ppm los carbonos *orto* a este y en 130 ppm los que están en *meta*.

El otro compuesto aislado del extracto A se identificó como N,N'-Dimetil-N,N'-(2-cianoetil)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina, para este compuesto el espectro de infrarrojo (espectro XV) presenta una banda en 2246 cm⁻¹ que corresponde perfectamente al grupo funcional nitrilo, en el espectro de masas (espectro XVI) se observa el ión molecular en 318 unidades de masa carga que corresponde al peso molecular de la estructura propuesta.

En el espectro de RMN ¹H (espectro XVII) puede verse una señal simple en 3.0 ppm que integra para 6 H, que son los del metilo unido a la amina.

Por otro lado también podemos encontrar una señal triple que integra para 4 hidrógenos que corresponden al CH₂ unido al nitrógeno de la amina, existe además otra señal triple en 3.7 ppm que corresponde al CH₂ unido al nitrilo, por último en la zona de protones aromáticos se encuentra un sistema A,A',B,B' en 6.7 y 7.4 ppm que integra para 8 H.

En el espectro de RMN ¹³C (espectro XVIII) se observa una señal en 39 ppm debida a los metilos unido a las aminas, una señal en 49 ppm debida a los CH₂ unidos al nitrógeno de la amina, otra en 15 ppm debida a los CH₂ que se encuentran unidos al nitrilo, y dos señales más una en 113 y otra en 127 ppm debidas a los carbonos del anillo aromático la primera para el que esta *orto* a la amina y la segunda para el *meta*.

Por último, del extracto B se aisló un compuesto mayoritario el cual presenta una longitud de onda máxima a 567 nm en su espectro de ultravioleta (Espectro XX), estos datos nos llevan a proponer al compuesto, como el Cloruro de N-[4-[bis[4-[N-(2-cianoetil)-N-metilamino]fenil]metilen]-2,5-ciclohexadien-1-iliden]-N-(2-cianoetil)metanaminio.

Es importante mencionar que los tres compuestos obtenidos de la reacción con la N-(2-Cianoetil)-N-metilanilina no han sido reportados en la literatura, hasta el momento. Cuando el sustrato es la N,N-dietilanilina la reacción no da los compuestos análogos correspondientes.

De los cromatogramas obtenidos se determinaron los porcentajes de conversión que se muestran en la tabla 4, utilizando el procedimiento del área bajo la curva.

Tabla 4. Porcentajes de conversión de las reacciones estudiadas

SUSTRATO	%(A)	%(B)	%(C)
N,N-Dimetilanilina	24	9	26
N-Metil-N-(2-cianoetil)-anilina	22	17	34
N,N-Dietilanilina	-	-	-

CAPITULO V

Conclusiones

CONCLUSIONES

- 1. Se comprobó que la arcilla bentonítica de origen nacional utilizada es un buen catalizador en la reacción de aminas terciarias para obtener difenilmetanos, bifenilos y trifenilmetanos sustituidos.**
- 2. Se observó que el uso de microondas como fuente energética para las reacciones de catálisis heterogénea es un método que proporciona excelentes resultados para la reacción estudiada.**
- 3. Se propone este método para la obtención de los colorantes llamados en la industria básicos di- y triarilmetanos, debido a que el catalizador empleado en nuestra reacción es de mucho menor costo que los utilizados actualmente y que el método sintético es en un sólo paso.**
- 4. Es de destacar la utilidad de esta reacción debido a que de ésta se obtienen también bifenilos. El estudio para la síntesis de este tipo de compuestos ha tenido un gran auge en los últimos años debido a la gran cantidad de usos que tienen, lo que se refleja en un extenso número de patentes registradas^{53-60, 63, 66}.**
- 5. De este proyecto se logró la obtención de tres compuestos no reportados hasta el momento en la literatura, derivados de la N-(2-Cianoetil)-N-metilaniina.**

6. Se observó también que el no emplear disolventes en el medio de la reacción, permite un ahorro todavía mayor, además de disminuir la toxicidad del proceso.

7. Por último, se propone la continuación de este estudio, utilizando otros sustratos, así como funcionalizando los ya obtenidos para obtener una gama amplia de colorantes que puedan llegar a ser utilizados en la industria.

CAPITULO VI

Referencias

REFERENCIAS

1. A. B. Searle, "*Refractory Materials*". Griffin. Londres, 1924. pag. 55.
2. W. C. Knight, *Eng. Mining J.*, **66**, 491 (1898).
3. C. S. Ross, E. V. Shannon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **9**, 77 (1926).
4. D. F. Hewett, *J. Wash. Acad. Sci.* **7**, 196 (1917).
5. R. E. Grim, "*Clay Mineralogy*". 2ª Ed. Mc Graw Hill. New York, 1968. pag. 139.
6. P. C. Wright, *J. Geol. Soc.* **15**, 347 (1968).
7. W. A. Deer, R. A. Howie, T. Zussman, "*An Introduction To The Rock-Forming Minerals*". Longman, London, 1966. pag 329.
8. J. M. Domínguez, A. Montoya, L. P. Galán, L. A. Gómez, O. Guzmán, I. Shiffer, *Rev. del Instituto Mexicano del Petróleo.* **23**, 52 (1991).
9. A. Cabrera, D. Vázquez, L. Velasco, M. Salmón, *J. Mol. Cat.*, **75**, 101 (1992).
10. T. Kameo, O. Manabe, *Chem. Lett.*, 33 (1972).
11. J. G. García, "*Mono-Nitración de Fenoles con Acido Nítrico Soportado en una Arcilla Bentonítica*", Tesis de Licenciatura, FES-C, UNAM, 1993.
12. M. Salmón, E. Angeles, R. Miranda, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1188 (1990).
13. C. Alvarez, F. Delgado, O. García, S. Medina, C. Marquez, *Synth. Commun.*, **21**, 619 (1991).
14. F. Delgado, C. Alvarez, O. García, G. Penieres, C. Marquez, *Synth. Commun.*, **21**, 2137 (1991).
15. S. Chiapa, "*Desalkquilación Oxidativa de 1,4-Dihidropiridinas con Carbonato de Plata Soportado en Tonsil*", Tesis de Licenciatura, FES-C, UNAM, 1991.

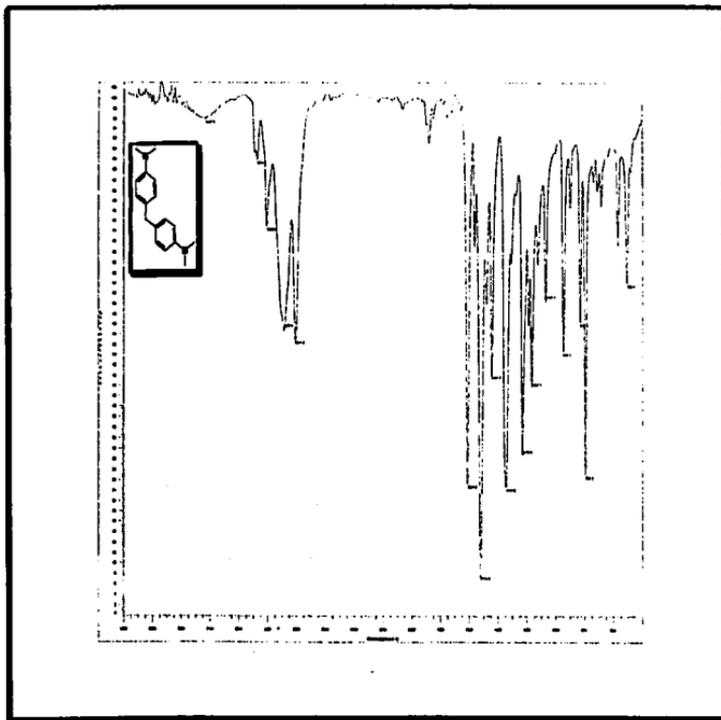
16. F. Delgado, A. C. Cano, J. Alvarado, C. Alvarez, O. García, L. Velasco, H. Rudler, *Synth. Commun.*, **22**, 2125 (1992).
17. M. Salmón, G. Penieres, R. Miranda, C. Alvarez, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1475 (1981).
18. A. Ortega, E. Maldonado, *Heterocycles*, **29**, 635 (1989).
19. M. Kawai, M. Onaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1237 (1988).
20. M. Kawai, M. Onaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2157 (1988).
21. R. Miranda, H. Cervantes, P. Joseph-Nathan, *Synth. Commun.*, **20**, 153 (1989).
22. B. Labiad, D. Villemin., *Synth. Commun.*, **19**, 31 (1989).
23. A. Combes, *Bull. Soc. Chim. France*, **49**, 90 (1888).
24. E. Roberts, E. E. Turner. *J. Chem. Soc.*, 1832 (1927).
25. H. Lempert, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1419 (1934).
26. W. Werner, *Tetrahedron*, **27**, 1755 (1971).
27. "Electromagnetic Radiation". Microsoft Encarta 96 Encyclopedia. New York, 1995.
28. H. Kinston, L. Jessie, "Introduction to Microwave Sample Preparation". A. C. S., Washington, 1988. pag. 153.
29. R. S. Drago, "Physical Methods of Chemistry". Saunders, New York, 1977. pag. 263
30. R. H. Herrera, "Comparación de Fuentes Energéticas en Síntesis Orgánica", Tesis de Licenciatura, F. C. Q. Universidad Veracruzana, 1990.
31. R. Geyde, F. Smith, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 279 (1986).
32. R. J. Ciguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4945 (1986).

33. E. Gutiérrez, A. Loupy, G. Bran, H. E. Ruiz, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 945 (1989).
34. F. Brunello, "The Art of Dyeing in the History of Mankind". Neri Pozza. Vicenza, 1973. pag. 179.
35. Marta Turok, *Arqueología Mexicana*, **17**, 26 (1996).
36. H. Zollinger, "Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of organic dyes and pigments". VCH. New York, 1987. Pag. 43-201
37. A. Baeyer, *Liebigs Ann. Chem.*, **354**, 152 (1907).
38. K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. VII. Academic Press. New York, 1971. Pag 115.
39. K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. IV. Academic Press. New York, 1971. Pag. 103.
40. "Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie", 4^a Ed. Vol. 23, Verlag Chemie, Weinheim, 1983. Pag. 381.
41. J. A. Olah, J. Lukas, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2227, 4739 (1967).
42. R. Kirk, H. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" 3^a Ed. Vol. 22. Interscience, New York, 1983.
43. Milligan, Swan, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **12**, 72 (1962).
44. L. Horner, H. Brüggemann, K. H. Knapp, *Ann.*, **626**, 1 (1959).
45. G. Sosnovsky, N. C. Yang, *J. Org. Chem.*, **25**, 899 (1960).
46. J. I. G. Cadogan, D. H. Hey, W. A. Sanderson, *J. Chem. Soc.*, 3203 (1960).
47. S. Murata, M. Miura, M. Nomura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 116 (1989).
48. a) A. R. Katritzky, X. Lan, J. N. Lam, *Synthesis*, 341 (1990).
b) A. R. Katritzky, B. Galuszka, S. Rachwal, M. Black, *J. Heterocyclic Chem.*, **31**, 917 (1994).

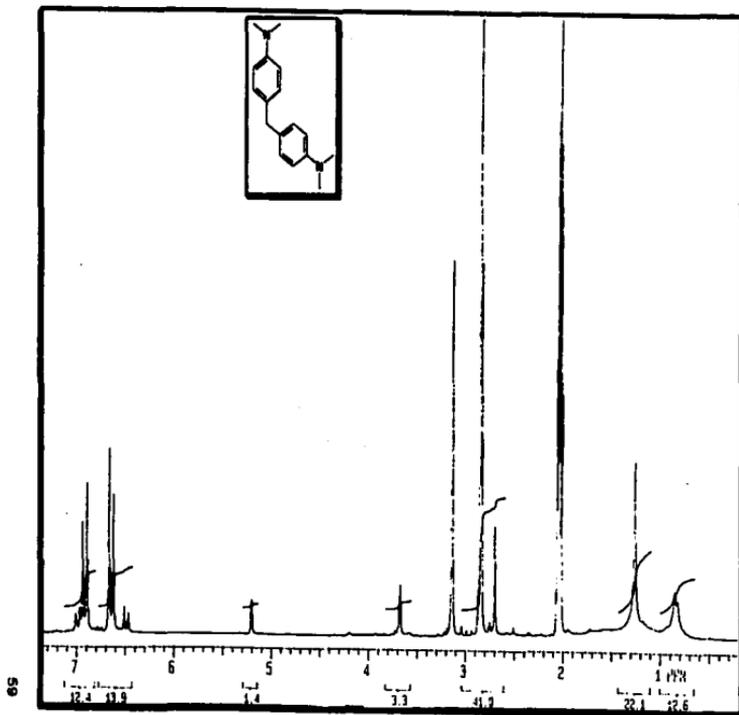
49. L. Horner, E. Schwenk, *Angew. Chem.*, **61**, 411 (1949).
50. Patai, *"The Chemistry of the Amino Group"*, Interscience, New York, 1968. 45-55.
51. I. M. Kolthoff, *"Acid-Base indicators"* The Macmillan Company. New York, 1937. pag. 81.
52. Y. Kitahori, *Cancer Lett.* **40**, 275 (1988); *Chem. Abstr.*, **109**, 106259 (1988).
53. Sanyo Chem. Industries, Ltd. *Japan Patent* 59208546 (1984); *Chem. Abstr.*, **102**, P212749 (1985).
54. Nippon Mining Co. Ltd., *Japan Patent*, 59230094 (1984); *Chem. Abstr.*, **103**, P73675 (1985).
55. W. Kleeberg, H. Hacker y K. R. Hauschildt, *German Patent* 3327712 (1985); *Chem. Abstr.*, **102**, P221664 (1985).
56. H. Otani, *Japan Patent* JP06,216,420 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, P253985f (1995).
57. W. Kleeberg, *German Patent* 3 327 711, (1985); *Chem. Abstr.*, **102**, 221663 (1985).
58. K. Zaman, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 12099 (1994).
59. H. Ootani, *Japan Patent* 94, 216, 420, (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, P253985f (1995).
60. D. T. Daly, *USA Patent* 5, 376, 154, (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, P269865c (1995).
61. S. Rajagopal, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, **106**, 645, (1994). *Chem. Abstr.*, **122**, 68095c (1995).
62. K. Datta, *Gen. Pharmacol.*, **26**, 107, (1995); *Chem. Abstr.*, **122**, 207296j (1995).

63. M. Yamasaki, *Japan Patent* 06 333 595, (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, P244109w (1995).
64. A. Galadi, *Chemosphere*, **30**, 1655, (1995); *Chem. Abstr.*, **122**, 308731c (1995).
65. S. Yeh, *J. Photochem. Photobiol.*, **87**, 12, (1995); *Chem. Abstr.*, **122**, 326206q (1995)
66. R. E. Emmons, *European Patent* 65 36 37, (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, P5121h (1996)
67. H. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1719 (1965).

Apéndice

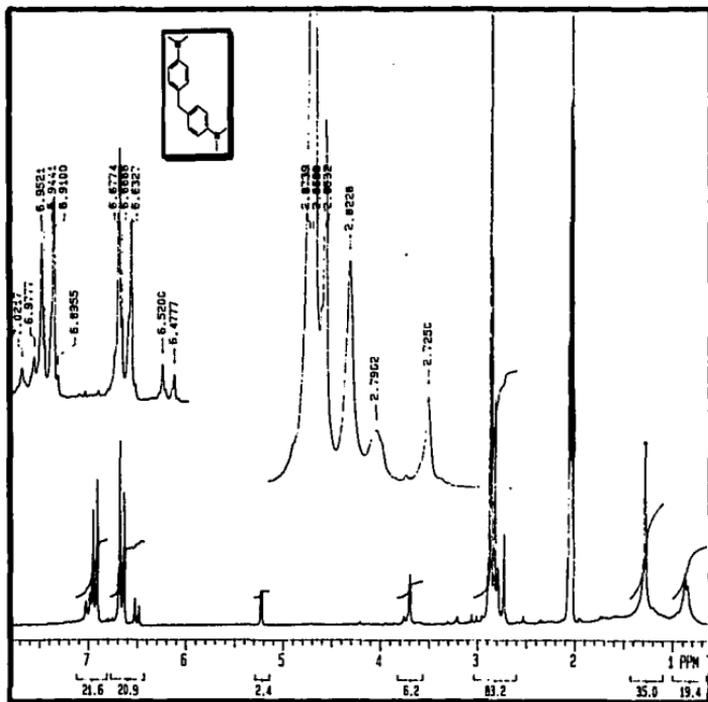


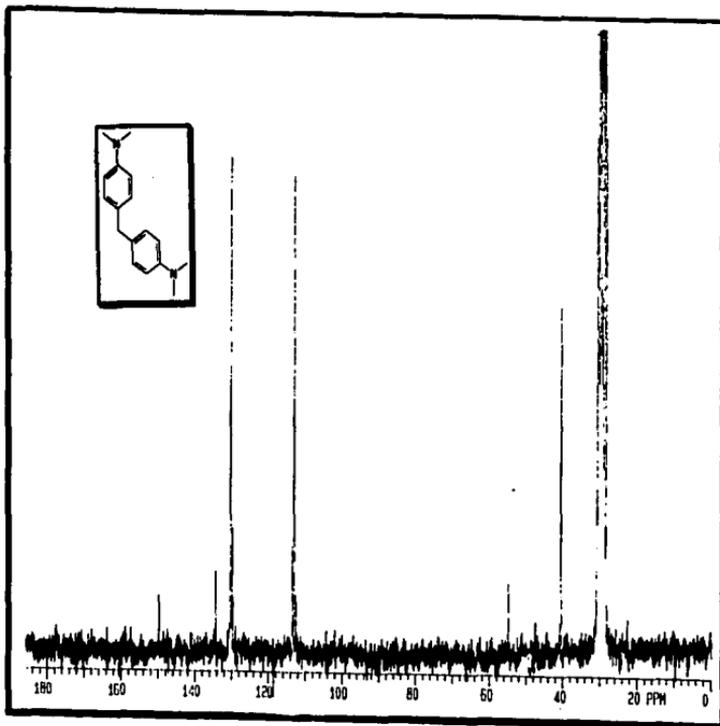
Espectro I. Espectro de infrarrojo (KBr) para el compuesto 7



Espectro II. Espectro de RMN ^1H (D_2O) para el compuesto 7

09

Espectro III. Espectro de RMN ^1H (acetona- D_6) para el compuesto 7

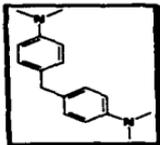


Spectro IV. Espectro de RMN ^{13}C (acetona) para el compuesto 7

STRUCTURE DETERMINATION SUMMARY

Crystal Data

Empirical Formula	$C_{17} H_{22} N_2$
Color; Habit	yellow, plate
Crystal size (mm)	0.3 x 0.1 x 0.44
Crystal System	Tetragonal
Space Group	$P4_12_12$
Unit Cell Dimensions	$a = 6.358(2) \text{ \AA}$ $c = 36.691(6) \text{ \AA}$
Volume	$1483.1(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Formula weight	254.4
Density(calc.)	1.139 Mg/m^3
Absorption Coefficient	0.067 mm^{-1}
F(000)	552



Solution and Refinement

System Used	Siemens SHELXTL PLUS (PC Version)
Solution	Direct Methods
Refinement Method	Full-Matrix Least-Squares
Quantity Minimized	$\sum w(F_o - F_c)^2$
Absolute Structure	N/A
Extinction Correction	$\chi = 0.0026(9)$, where $F^* = F [1 + 0.002\chi F^2 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen Atoms	Riding model, fixed isotropic U
Weighting Scheme	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008F^2$
Number of Parameters Refined	91
Final R Indices (obs. data)	R = 5.42 %, wR = 6.05 %
R Indices (all data)	R = 14.40 %, wR = 9.35 %
Goodness-of-Fit	1.11
Largest and Mean Δ/σ	0.175, 0.016
Data-to-Parameter Ratio	7.3:1
Largest Difference Peak	0.18 eÅ ⁻³
Largest Difference Hole	-0.24 eÅ ⁻³

Data Collection

Diffractometer Used	Siemens P3/PC
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Temperature (K)	293
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2 θ Range	3.0 to 55.0 $^{\circ}$
Scan Type	$\theta/2\theta$
Scan Speed	Variable; 4.00 to 30.00 $^{\circ}$ /min. in ω
Scan Range (ω)	0.74 $^{\circ}$
Background Measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 50.0% of total scan time
Standard Reflections	3 measured every 297 reflections
Index Ranges	$0 \leq h \leq 8, 0 \leq k \leq 8$ $-47 \leq l \leq 47$
Reflections Collected	3668
Independent Reflections	1697 ($R_{int} = 3.91\%$)
Observed Reflections	667 ($F > 4.0\sigma(F)$)
Absorption Correction	Face-indexed numerical
Min./Max. Transmission	0.9746 / 0.9934

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
N(1)	6453(6)	-2316(7)	872(1)	80(2)
C(1)	6058(6)	-601(7)	652(1)	53(2)
C(2)	7601(7)	204(7)	421(1)	59(2)
C(3)	7205(8)	1938(8)	208(1)	65(2)
C(4)	5298(7)	2987(7)	210(1)	57(2)
C(5)	3769(7)	2153(7)	433(1)	59(2)
C(6)	4107(7)	421(7)	648(1)	61(2)
C(7)	8375(8)	-3491(8)	838(2)	95(3)
C(8)	4819(9)	-3263(8)	1082(1)	94(3)
C(9)	5000	5000	0	84(7)

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

Table 2. Bond lengths (\AA)

N(1)-C(1)	1.380 (6)	N(1)-C(7)	1.438 (6)
N(1)-C(8)	1.428 (7)	C(1)-C(2)	1.393 (6)
C(1)-C(6)	1.401 (6)	C(2)-C(3)	1.375 (7)
C(3)-C(4)	1.383 (7)	C(4)-C(5)	1.377 (6)
C(4)-C(9)	1.506 (4)	C(5)-C(6)	1.372 (7)
C(9)-C(4A)	1.506 (4)		

Table 3. Bond angles ($^\circ$)

C(1)-N(1)-C(7)	121.0(4)	C(1)-N(1)-C(8)	121.2(4)
C(7)-N(1)-C(8)	116.5(4)	N(1)-C(1)-C(2)	121.2(4)
N(1)-C(1)-C(6)	122.2(4)	C(2)-C(1)-C(6)	116.6(4)
C(1)-C(2)-C(3)	120.7(4)	C(2)-C(3)-C(4)	123.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	115.9(4)	C(3)-C(4)-C(9)	121.1(4)
C(5)-C(4)-C(9)	122.8(4)	C(4)-C(5)-C(6)	122.7(4)
C(1)-C(6)-C(5)	121.1(4)	C(4)-C(5)-C(4A)	118.5(3)

Table 4. Anisotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N(1)	65(3)	80(3)	96(3)	6(3)	-4(2)	32(3)
C(1)	53(3)	56(3)	50(3)	-1(2)	-1(3)	-1(2)
C(2)	47(3)	68(3)	62(3)	5(3)	-5(3)	-2(3)
C(3)	55(3)	83(4)	58(3)	-10(3)	9(3)	2(3)
C(4)	59(3)	54(3)	59(3)	-10(2)	-13(2)	7(2)
C(5)	49(3)	56(3)	72(3)	-2(2)	-5(3)	4(3)
C(6)	60(3)	67(3)	57(3)	-5(3)	10(3)	-2(3)
C(7)	102(5)	75(4)	108(5)	10(3)	-34(4)	11(3)
C(8)	101(5)	83(4)	97(5)	-16(3)	-17(4)	31(4)
C(9)	41(11)	117(18)	94(7)	-19(4)	-34(11)	0(14)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka = b = U_{12})$$

Table 5. H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U
H(2A)	8970	-455	406	80
H(3A)	8299	2490	52	80
H(5A)	2429	2792	431	80
H(6A)	3020	-93	805	80
H(7A)	9498	-2801	969	80
H(7B)	8733	-3577	587	80
H(7C)	8187	-4865	936	80
H(8A)	3776	-3884	917	80
H(8B)	4143	-2200	1217	80
H(8C)	5364	-4350	1236	80
H(9A)	6157	5126	-169	80

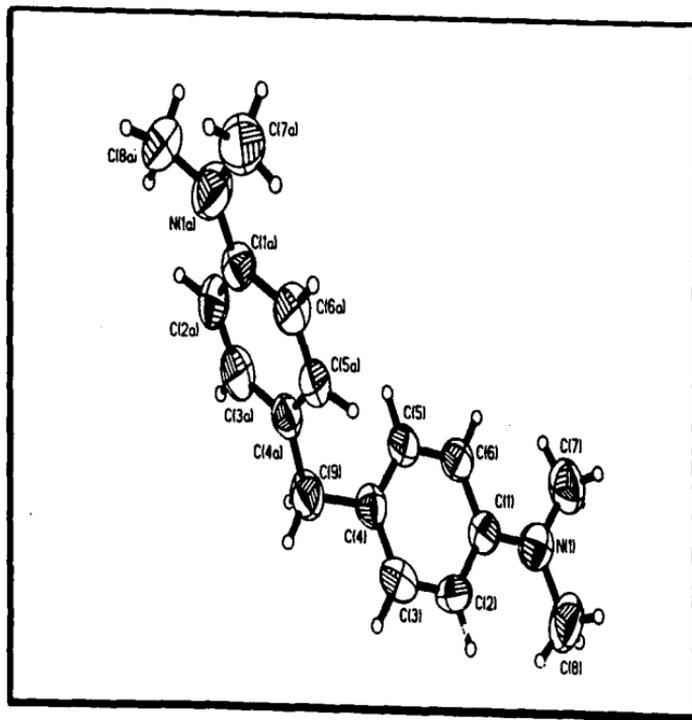
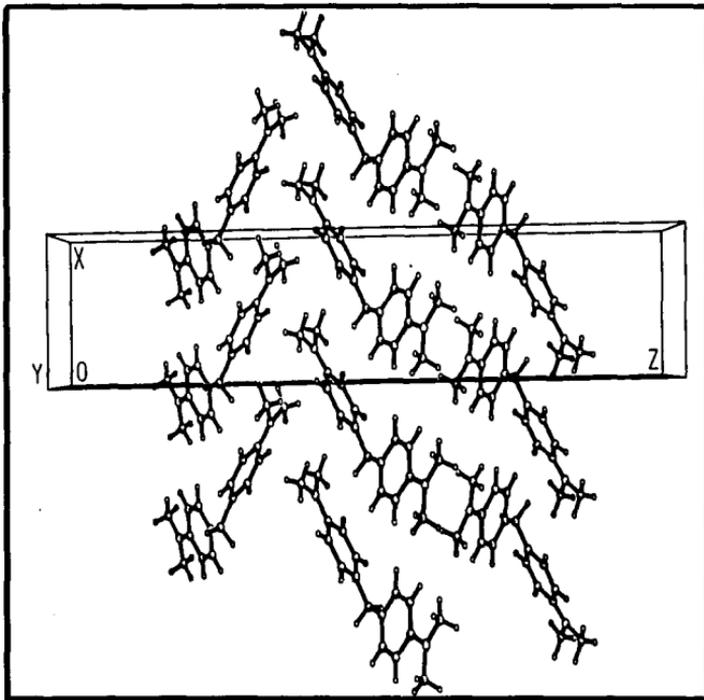
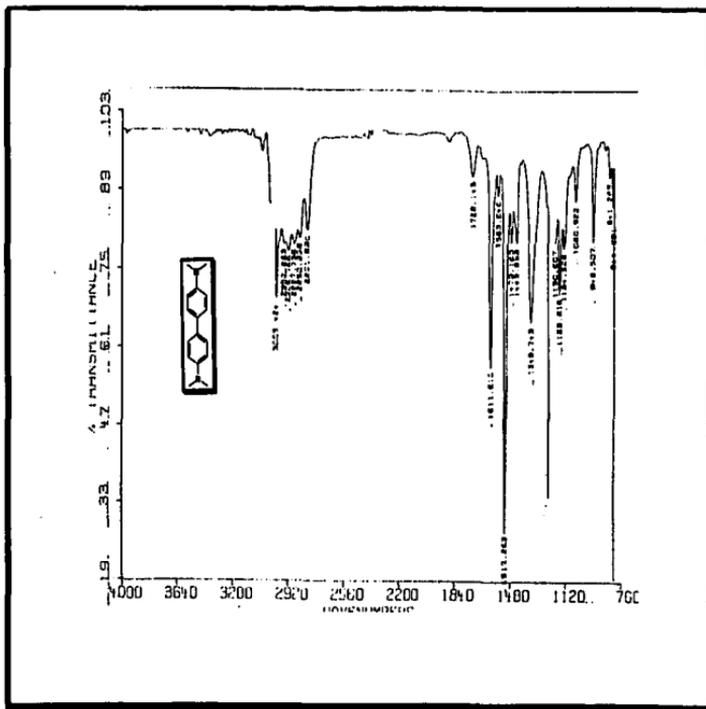


Diagrama de elipsoides de la unidad asimétrica de la estructura molecular del compuesto 7 obtenida por difracción de rayos-X

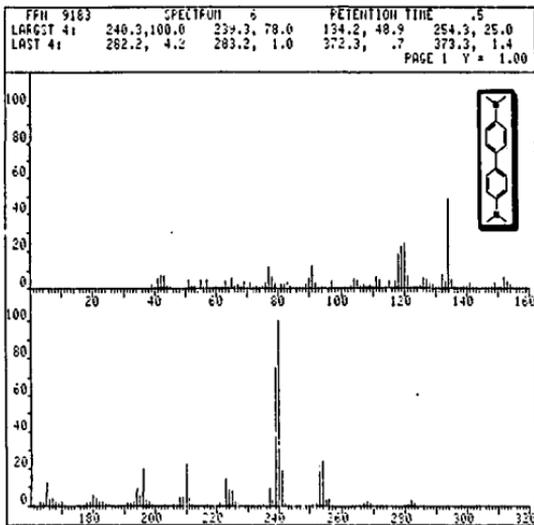


99

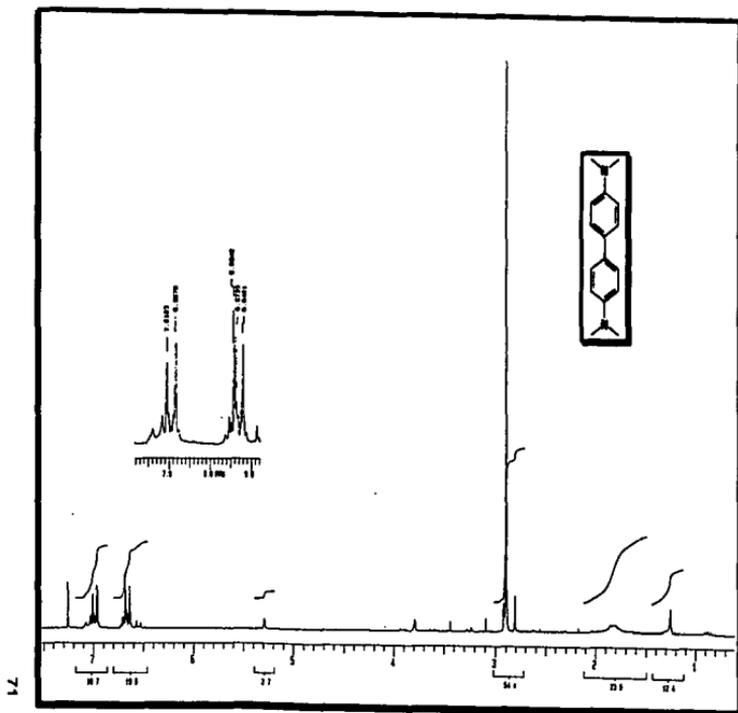
Vista de la celda unitaria del compuesto 7 obtenida por difracción de rayos-X



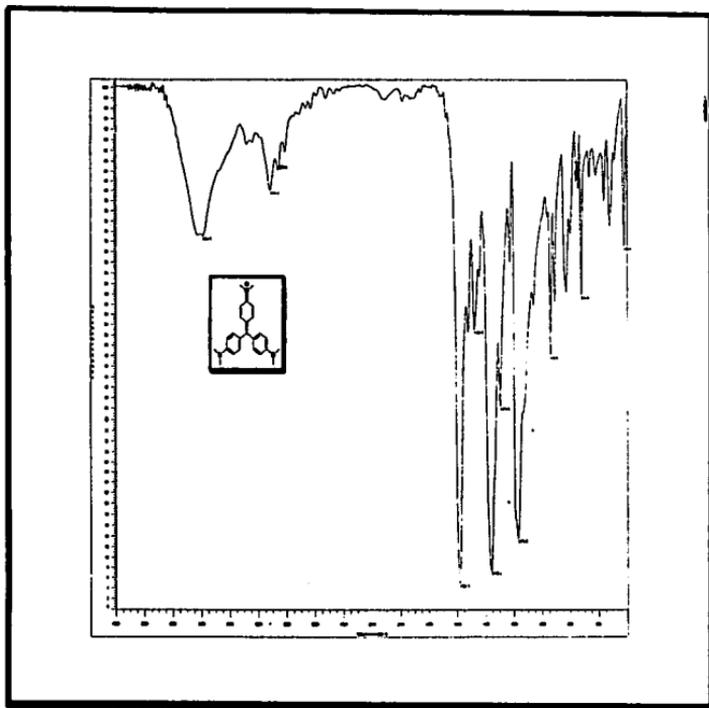
Espectro V. Espectro de infrarrojo (película) para el compuesto 8



Espectro VI. Espectro de masas para el compuesto 8

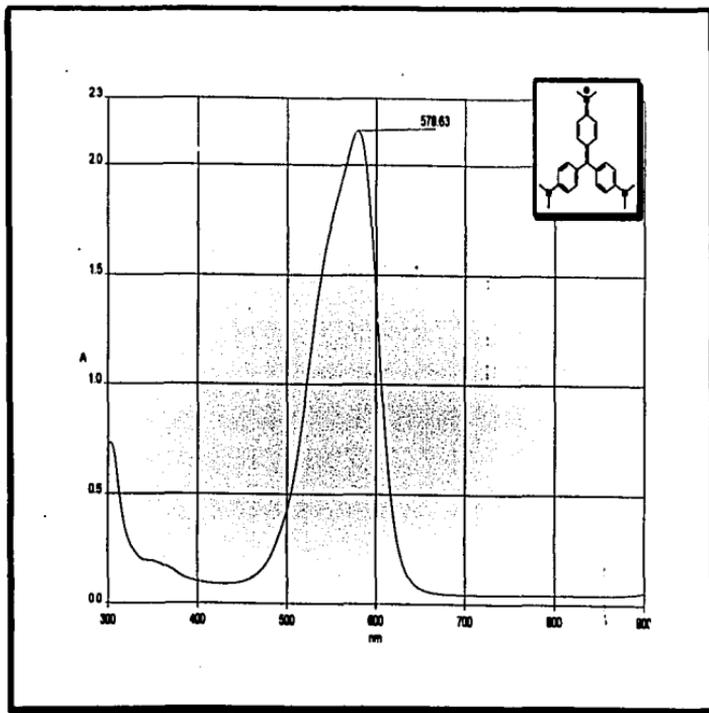


Espectro VII. Espectro de RMN ^1H (D_2O) para el compuesto 8



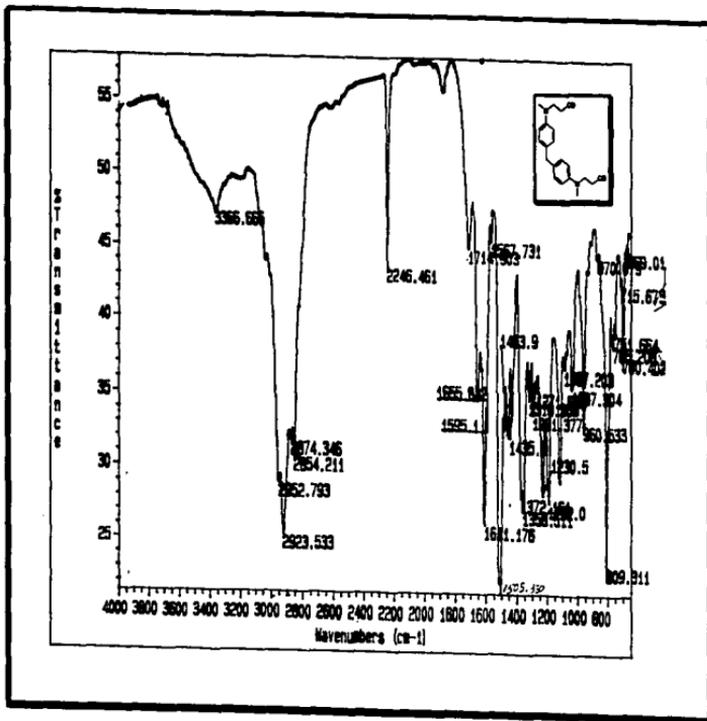
72

Espectro VIII. Espectro de infrarrojo (KBr) para el compuesto 5



73

Espectro IX. Espectro de ultravioleta en metanol para el compuesto 5

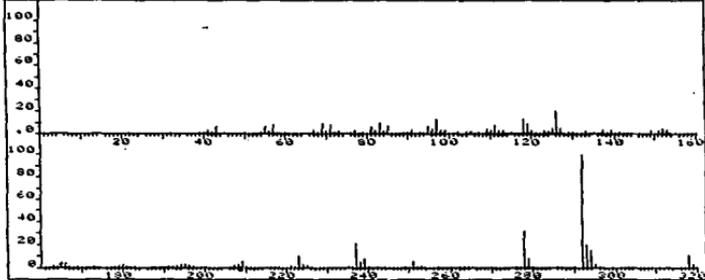


74

Espectro X. Espectro de infrarrojo (película) para el compuesto 9

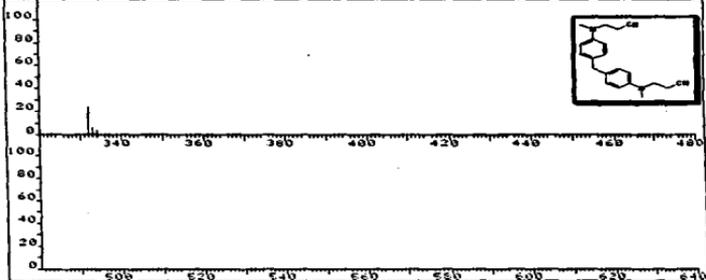
PK#	SEVS	SPECTRUM	RETENTION TIME
LARGST 4:	292.1, 100.0	278.1, 32.1	332.1, 23.2
LAST 4:	376.2, .2	409.1, .2	630.9, .3

PAGE 1 V = 1.00

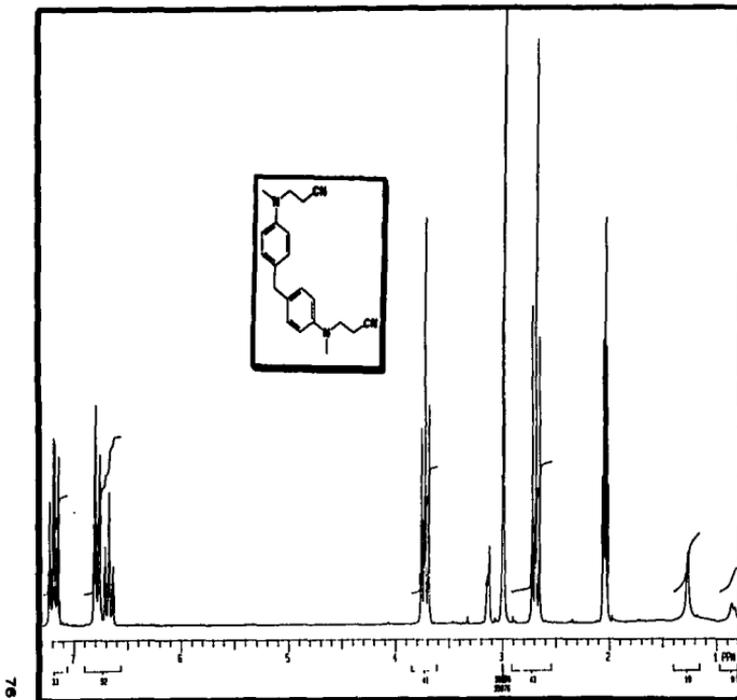


PK#	SEVS	SPECTRUM	RETENTION TIME
LARGST 4:	292.1, 100.0	278.1, 32.1	332.1, 23.2
LAST 4:	376.2, .2	409.1, .2	630.9, .3

PAGE 2 V = 1.00

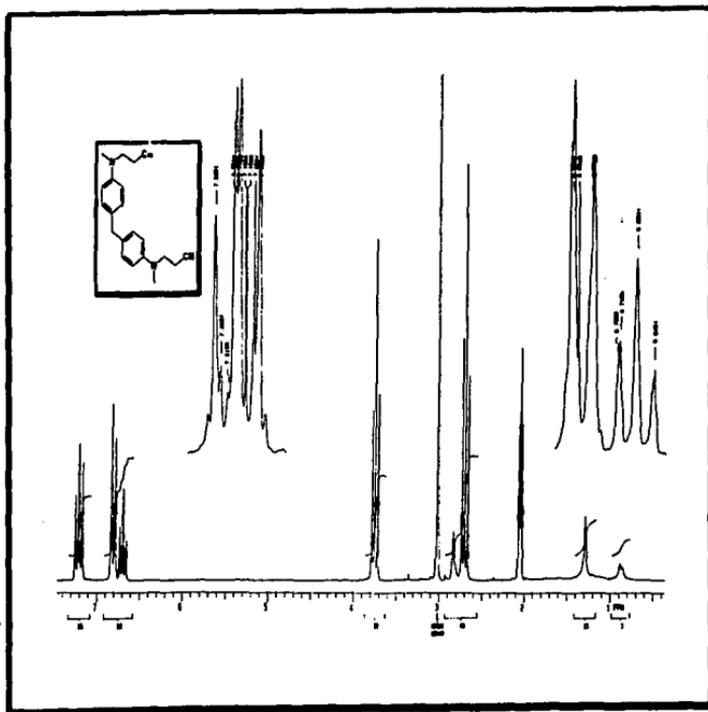


Espectro XI. Espectro de masas para el compuesto 9



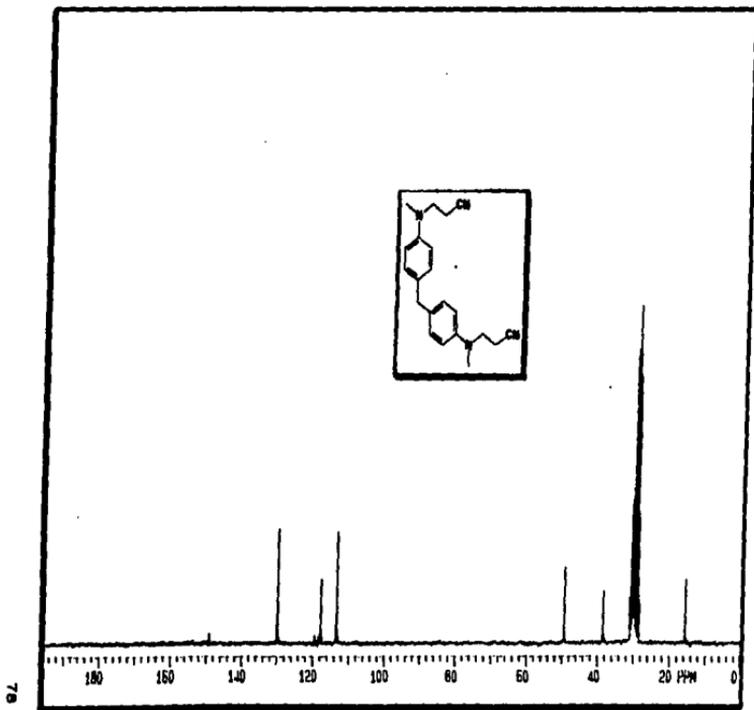
76

Espectro XII. Espectro de RMN ^1H (D_2O) para el compuesto 9

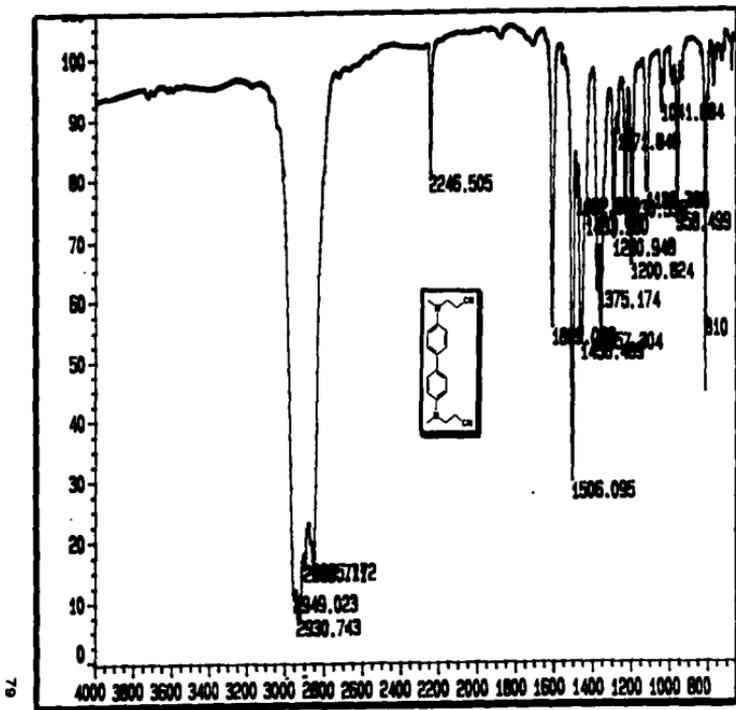


77

Espectro XIII. Espectro de RMN ^1H (acetona- d_6) para el compuesto 9



Espectro XIV. Espectro de RMN ^{13}C (acetona) para el compuesto 9

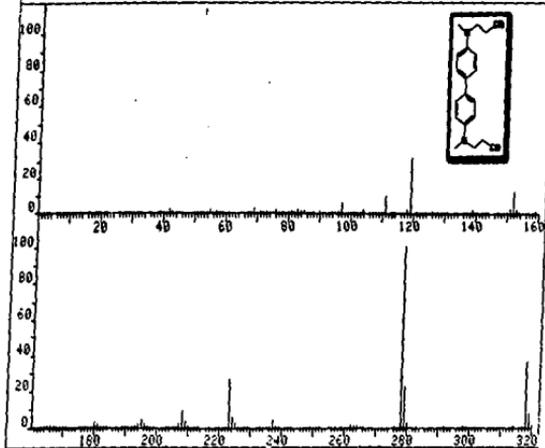


79

Espectro XV. Espectro de Infrarrojo (película) para el compuesto 10

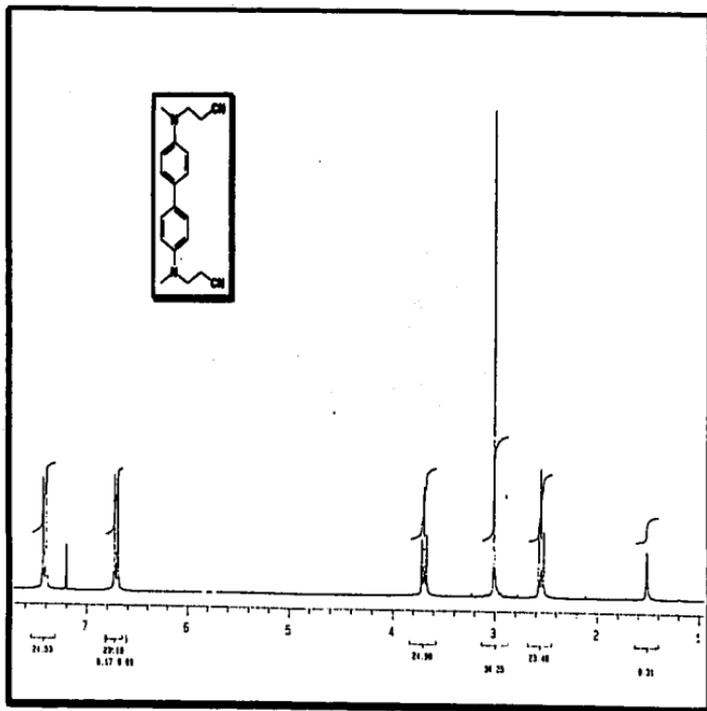
PPH 9892	SPECTRUM 54		RETENTION TIME 3.7	
LAST #1	278.2, 100.0	318.2, 06.5	119.2, 31.0	229.2, 27.6
	330.2, .2	360.2, .2	362.2, .2	375.1, .2

PAGE 1 Y = 1.00



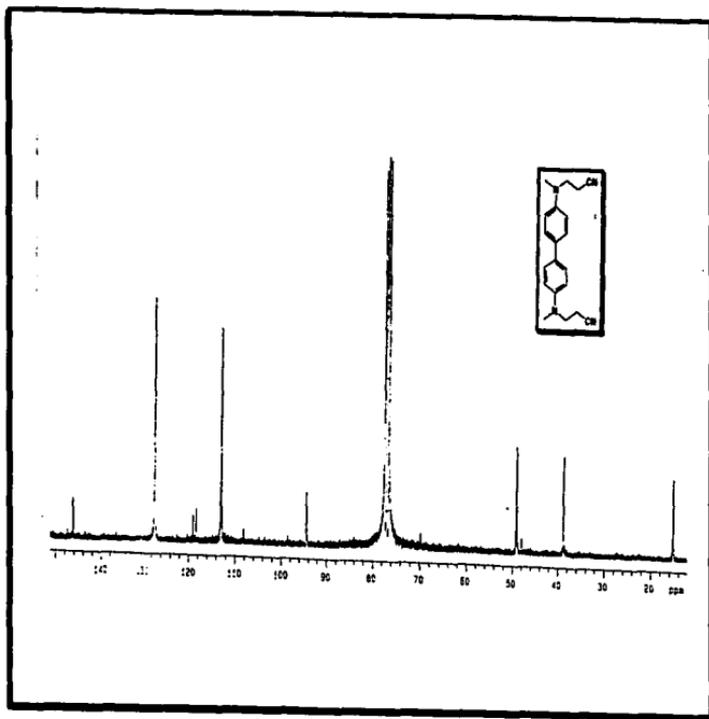
08

Espectro XVI. Espectro de masas para el compuesto 10



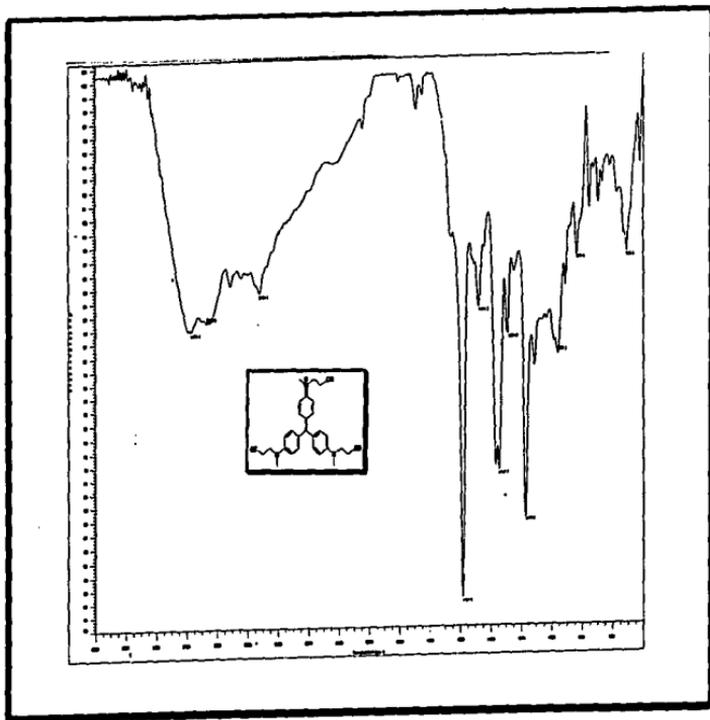
01

Espectro XVII. Espectro de RMN ^1H (D_2O) el compuesto 10



82

Espectro XVIII. Espectro de RMN ^{13}C (acetona) el compuesto 10



Espectro XXI. Espectro de infrarrojo (KBr) del compuesto 11