



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN**

**“CONDICIONES ECO-AMIGABLES PARA LA  
PRODUCCIÓN DE 1,3-DITIANOS USANDO  
IRRADIACIÓN DE MICROONDAS.”**

**T R A B A J O P O R  
A C T I V I D A D D E  
I N V E S T I G A C I Ó N**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**Q U Í M I C A**

**P R E S E N T A**

**LIDIA ELENA BALLESTEROS HERNÁNDEZ**

**ASESORES: Dr. RENÉ MIRANDA RUALCABA  
M.C. MARÍA OLIVIA NOGUEZ CÓRDOVA**



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.

## **Tómate tiempo**

Tómate tiempo para pensar, es la fuente de poder.

Tómate tiempo para rezar, es el mayor poder de la tierra.

Tómate tiempo para reír, es la música del alma.

Tómate tiempo para jugar, es el secreto de la perpetua juventud.

Tómate tiempo para amar y ser amado, es el privilegio que nos da Dios.

Tómate tiempo para dar, el día es demasiado corto para ser egoísta.

Tómate tiempo para leer, es la fuente de la sabiduría.

Tómate tiempo para trabajar, es el precio del éxito.

Tómate tiempo para hacer caridad, es la llave del Cielo

**Madre Teresa de Calcuta**

# AGRADECIMIENTOS

## **A DIOS**

Señor tú eres mi fortaleza después de ti no hay nada. Permíteme seguir adelante, siempre junto a ti.

## **A MIS PADRES**

### ***Lidia y Miguel Ángel.***

Por su maravilloso amor, sacrífico, comprensión, y esa lucha infinita para darnos lo mejor. Mil gracias por dejarme crecer con educación, firmeza y grandes principios, por enseñarme que el querer es poder que no me debía dejarme vencer tan fácilmente. Quiero decirles que los logros que obtenga a lo largo de mi vida son todos suyos. Estoy orgullosa de ustedes. Los amo.

## **A MIS HERMANAS**

### ***Cyntia y Marisol.***

Porque somos tan diferentes pero con motivos comunes como son: ayuda, unidad, comprensión, amor, justicia, y compromiso porque juntas con nuestros padres formamos parte de algo llamado **FAMILIA** donde encontramos paz, compañía y bienestar.

## **A MI ABUELITO MARCELINO†**

Sé que desde donde estas tengo tu apoyo y tu cuidado. Perdóname por todo, nunca te olvidare. Jamás te lo dije pero quiero que sepas eres el mejor abuelito del mundo.

## **A MI TÍO EFRAÍN**

No tengo palabras para agradecerte el apoyo y tu valiosa ayuda. Eres un gran hombre y un extraordinario tío-padrino. Todos los días pido a Dios te bendiga y guíe tu camino.

## **A LA UNAM**

Por formarme como profesionista, por la excelente calidad académica de cada uno de sus docentes, por permitirme pertenecer orgullosamente a esta Institución; viviré eternamente agradecida.

## **A MIS ASESORES**

**Dr. René Miranda.** Por creer en mí, por su asesoría, por la ayuda brindada y ese valioso apoyo. Mil gracias.  
**cDra. Olivia Noguez** Por su amistad, orientación, confianza, apoyo pero sobre todo por su ayuda. Gracias.

## **A MIGUEL ÁNGEL**

Dijiste que no tratara de ser una persona exitosa más bien intentara ser alguien valioso; fue así como despertaste mis sentidos y motivaste mi vida. Gracias por el apoyo, comprensión, paciencia, por quererme, cuidarme, entenderme, por repetirme una y otra vez que no me debo dejar caer, y que si es así, entonces siempre estarás ahí.

## **A MIS PROFESORES**

**Dra. Gilda Flores, Dra. Esther Agacino, Dra. Olivia García, Q. Elia Catalina León, Dr. Ricardo Baltazar, Q. Rafael García, MC. Pablo Hernández, y Q. Gilberto González** por compartir sus conocimientos y dedicarme su tiempo para motivarme ha ser una mejor estudiante y alcanzar esta meta.

## **A LA MC. OFELIA VEGA**

Por su gran sabiduría, consejos, por su testimonio de vida, y coincidencias espirituales pero sobre todo por recordarme que **Dios** se encuentra en todas partes. De todo corazón **GRACIAS**.

### **A LA MC. MARTHA VILCHIS**

Por su gran cariño, por sus sabios consejos y esa valiosa amistad. Mil gracias.

### **A LA MC. JUDITH GARCÍA**

Por brindarme su confianza y por creer en mí. La admiro no sólo por su trayectoria personal sino por su calidad humana. Siempre será un ejemplo a seguir.

### **A LA SECCIÓN DE QUÍMICA ORGÁNICA**

Especialmente a mis profesores y amigos: Laura Gómez, Eva Hernández, Gabriel Arroyo, Joel Martínez, Concepción Hernández, Roberto Osnaya, Carina, José, y Armando.

### **A LA Q. VICTORIA HERNÁNDEZ**

Por su gran ayuda, y disponibilidad.

### **A MIS SINODALES**

*Dr. René Miranda, Q. Ciro Ismael Salas, Dr. José Guillermo Penieres, Dra. Yolanda Marina Vargas, y al Q. Antonio García, por las atenciones prestadas a mi persona.*

### **A TI**

Por el asombro y la revolución que causaste en mi interior. Fue un gran privilegio haberte conocido.

### **A MIS COMPAÑEROS**

Los **IQ's 28** por dejarme formar parte del grupo, fueros maravillosos momentos en los cuales me divertí y lo disfrute; a los **Químicos** que me acompañaron en el camino Edith, Cuau, Blanca, y todos aquellos con los que compartí clase.

### **A LA DGAPA-UNAM**

Por el apoyo financiero, número de concesión de contrato EN-208202.

## A L M A G R A N D E

Señor, ayúdame a decir la verdad  
delante de los fuertes  
y a no decir mentiras para ganarme  
el aplauso de los débiles.

Si me das fortuna, no me quites la razón.

Si me das éxito, no me quites la humildad

Si me das humildad, no me quites la dignidad.

Ayúdame siempre a ver la otra cara de la  
medalla, no me dejes inculpar de traición  
a los demás por no pensar igual que yo.

Enséñame a querer a la gente como  
a ti mismo y a no juzgarme como a los demás.

Más bien recuérdame que el fracaso  
es la experiencia que precede al triunfo.

Enséñame que perdonar es lo más grande del  
fuerte y que la venganza es la señal del débil.

Si me quitas el éxito déjame la fuerza  
para triunfar del fracaso.

Si yo faltara a la gente, dame valor  
para disculparme y si la gente faltara conmigo  
dame valor para perdonar.

Señor, si yo me olvido de ti, no te olvides de mí.

**Mahatma**

## ÍNDICE

	<b>Páginas</b>
<b>ARTÍCULO</b>	<b>1</b>
<b>TRADUCCIÓN DEL ARTÍCULO</b>	<b>5</b>
<b>APÉNDICE</b>	<b>14</b>

## Eco-friendly conditions for the production of 1,3-dithianes using microwave irradiation.

Lidia Ballesteros,<sup>1</sup> Olivia Noguez,<sup>1</sup> Gabriel Arroyo,<sup>1</sup> Benjamín Velasco,<sup>1</sup> Francisco Delgado,<sup>2</sup> and René Miranda.\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México. Av. Primero de Mayo s/n, Cuautitlán Izcalli C.P. 54740, Estado de México, México. Tel/fax 00 52 5 6232056, e-mail mirruv@yahoo.com.mx

<sup>2</sup> Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plan de Ayala, Casco de Santo Tomás, México D.F., C.P. 04510, México.

Recibido el 31 de mayo del 2005; aceptado el 30 de septiembre del 2006

**Abstract.** The reaction of a number of aldehydes and ketones with 1,3-propanedithiol has been carried out in the absence of solvent, using microwave irradiation as the heat source. Under these conditions the corresponding 1,3-dithianes were obtained in short reaction times (5 min). In addition, a bentonitic clay was evaluated as promoter of this reaction.

**Key words:** Green chemistry; 1,3-dithianes; bentonitic clay; microwave irradiation.

**Resumen.** La reacción entre varios aldehídos y cetonas con 1,3-propanditioil se llevo a cabo en la ausencia de disolvente, utilizando irradiación de microondas como fuente de calor. Bajo estas condiciones se obtuvieron los correspondientes 1,3-ditianos en tiempos cortos de reacción (5 min). Complementariamente, se evaluó la capacidad de una arcilla bentonítica como promotora de esta reacción.

**Palabras clave:** Química verde; 1,3-ditianos; arcilla bentonítica; radiación de microondas.

### Introduction

An objective of green chemistry is to carry out reactions under conditions which are not detrimental to the environment [1], and the ideal synthesis is that, in which the target molecule is produced quantitatively in one step, from available and inexpensive starting compounds, in an environmentally acceptable process [2].

The high stability of dithioacetals and consequently the specific conditions required for their removal from masked carbonyls have afforded priceless uses of them in synthesis [3]. In addition, there are several reasons why cyclic dithioacetals in general, and 1,3-dithianes in particular, attracted the attention of synthetic chemists [4]. For example, these compounds are easily metallated with alkylolithium solutions, and the resulting carbanions can be employed as effective nucleophiles in C-C bond-forming reactions; additionally, they play an important role in the synthon and umpolung concepts [5,6], and some 1,3-dithianes have been objects of study for the anomeric effect [7,8].

After an extensive search of the literature, it was encountered that, the standard procedures for the preparation of 1,3-dithianes consists in the Lewis or Brønsted acid-catalyzed transformation of carbonylic substrates or their corresponding *O,O*-acetals with 1,3-propanedithiol [9]. Also, the reaction of 1,3-propanedithiol with *gem*-diiodo alkanes affords the access to 1,3-dithiacyclohexanes [10]. The most common catalysts employed to produce 1,3-dithianes are: HCl, HCl/ZnCl<sub>2</sub> [11,12], BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O [12-14], *p*-toluenesulfonic acid [15], HCOOH [16], UF<sub>6</sub>[10], SnCl<sub>2</sub>[17], and *bis*(diphenylphosphine)methane complexes of platinum (II) [18]. The literature

also informs on the use of undesirable solvents such as CHCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, THF, HCOOH, 1,2-trichlorotrifluorometane (Freon 113), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> and Me<sub>2</sub>CO, (*vide supra*).

Recently, for the production of a wide number of *S,S*-acetals, the employment of two eco friendly-clays KSF [19] and TAFF [20, 21] has been reported; however, these methods make use of very toxic solvents such as benzene or toluene.

It is also worth noting that microwave irradiation and solventless conditions have been employed to produce cyclic *S,S*-acetals [22-24], however, these procedures involve exchange reactions from other masked carbonylic compounds, as well as the presence of an acid as catalyst.

The aim of this work is to inform on the one-pot production of two series of 1,3-dithianes, **3a-i** and **5j-m**, under solventless conditions, using microwave irradiation as the heat source. In addition TAFF, an eco-friendly bentonitic clay [21] was evaluated as catalyst.

### Results and Discussion

The reactions performed in this work are shown in Scheme 1, and the corresponding results are summarized in Table 1. As it can be seen, the reaction of aldehydes (**1a-i**) or ketones (**4j-m**) with 1,3-propanedithiol (**2**), under solventless conditions and using microwave irradiation as the energy source, gives 1,3-dithianes **3a-i** and **5j-m** in good yields, and in very short times. In addition, the comparative study, in which TAFF, an eco-friendly bentonitic clay was evaluated as catalyst (Table 1), demonstrated that an acidic promotor [21] is not required for the production of the target molecules. Moreover, it is



**Table 1.** Microwave production of 1,3-dithianes **3a-i** and **5j-m**

Product	With TAFF Yield <sup>a</sup> (Formation) <sup>b</sup>	Without TAFF Yield <sup>a</sup> (Formation) <sup>b</sup>
<b>3a</b>	92 (100)	89 (97)
<b>3b</b>	89 (97)	81 (90)
<b>3c</b>	80 (99)	78 (91)
<b>3d</b>	88 (95)	89 (91)
<b>3e</b>	86 (96)	60 (91)
<b>3f</b>	89 (99)	84 (99)
<b>3g</b>	93 (100)	89 (97)
<b>3h</b>	87 (97)	81 (88)
<b>3i</b>	84 (94)	78 (91)
<b>5j</b>	c (3.8)	c (3.2)
<b>5k</b>	24 (36)	27 (39)
<b>5l</b>	77 (98)	69 (95)
<b>5m</b>	c (12)	c (12)

<sup>a</sup> After workup. <sup>b</sup>Determined by GCMS. <sup>c</sup>Not determined.

worth noting that the use of microwave irradiation has been previously evaluated [22-24] for the same purpose, however, a protected carbonylic moiety and an acid-catalyst were employed; consequently, this new procedure is a complete green chemistry protocol.

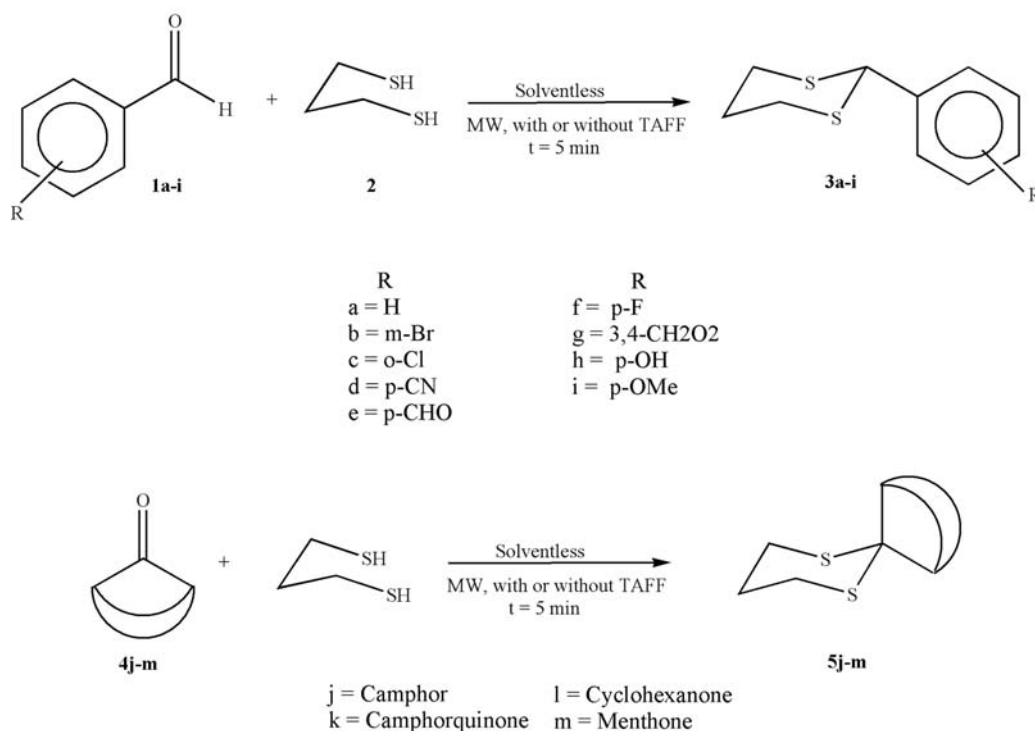
For the identification of compounds **3a-i** and **5j-m**, firstly, we envisaged by mass spectrometry [20] the presence of the molecular radical ions in agreement with the corresponding molecular weights, this in addition to analogous fragments that follow a typical fragmentation pattern for a 1,3-dithiane:

[M-43]<sup>+</sup>, [M-65]<sup>+</sup>, [M-74]<sup>+</sup> and [M-75]<sup>+</sup>. In general, the corresponding proton nuclear magnetic resonance data of the molecules gave evidence for the presence of the 1,3-dithiane moieties, since the *S,S*-cyclic acetals showed analogous chemical shifts and coupling patterns: dtt 1.81-1.98 ppm H<sub>a</sub>-5, dtt 2.10-2.21 ppm H<sub>e</sub>-5, ddd 2.85-2.97 H<sub>a</sub>-4,6, and ddd 2.90-3.18 H<sub>e</sub>-4,6 with coupling constants of  $J_{4a/4e} \sim J_{5a/5e} \sim 13-14$  Hz;  $J_{4a/5a} = 10-12$  Hz;  $J_{4a/5e} \sim J_{4e/5a} = 2.6-3.4$  Hz;  $J_{4e,5e} = 4-6$  Hz; this in addition to the corresponding shifts and patterns of the protons in the substituents at C-2.

Finally, it is important to note that the dithianes **5j** and **5m** were produced in low quantities due to steric factors; consequently they were only identified by GCMS.

## Experimental

General features: All aldehydes and ketones are commercially available (Aldrich Chemical Co.) and were employed without further purification. Camphorquinone was prepared by a previously reported procedure [25]. The TAFF, a bentonitic clay, was obtained from Tonsil Mexicana S.A de C.V., Insurgentes Sur, C.P. 01020 Mexico-City [26]. The reactions were monitored by TLC (*n*-hexane/AcOEt, 4:1) on precoated (0.25 mm) Merk silica-gel 60-F<sub>254</sub> aluminum sheets; the visualization of the products was done using a 254 nm UV lamp (UVP Mod UVLS-24); for the corresponding column chromatographies (flash) silica gel Merck 230-400 mesh was employed. The melting points were determined in a Fisher Scientific apparatus, and are uncorrected. The refraction index was determined

**Scheme 1**

in an Abbe Refractometer Bausch & Lomb serial No. U321141R, boiling points were determined by the Siwoloff method. The products were identified by mass spectrometry; EIMS (70 ev) spectra by direct introduction (pure compounds) were obtained using a Finnigan Mat-GCQ. The corresponding conversion percentages, were determined by GC-MS employing a Varian Saturn 4D under EI mode, equipped with a capillary column 30 m length by 0.25 mm diameter, packed with 5% phenyl and 96% dimethylpolysiloxane. The complement identification of the products was performed by  $^1\text{H}$  NMR in a Varian Mercury XR-300 Spectrometer using  $\text{CDCl}_3$  or  $\text{DMSO-d}_6$  as the solvent and tetramethylsilane as internal reference.

**General procedure.**— A mixture of aldehyde **1a-i** or ketone **4j-m** (2 mmol) and 1,3-propanedithiol **2** (2 mmol) was placed in a reactor with a diameter of 4.4 cm, where upon it was treated during 5 min with microwave irradiation (600W) in a conventional microwave oven (Samsung, Mod. MW1040WA). Analogous experiments were performed, for comparison, in the presence of TAFF as catalytic promoter (250 mg).

**2-Phenyl-1,3-dithiane (3a).** White solid: mp 68–69 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  1.95 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.20 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.90 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.06 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.17 (1H, s, H-2), 7.35 (5H, m, H-Ar);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  25.05 (C-5), 32.05 (C-4,6), 51.42 (C-2), 127.69 (C-2',6'), 128.39 (C-3',5'), 128.67 (C-4'), 139.02 (C-1'); EIMS  $m/z$  (rel. int.): 196 [M](100), 153 (7.5), 149 (3.4), 135 (7.5), 131 (21.2), 122 (21), 121 (55), 117 (5), 105 (12.8), 74 (7). Yield: 89%.

**2-(3-Bromophenyl)-1,3-dithiane (3b).** Yellow oil: bp 132 °C,  $n_D^{25}$  1.560;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  1.91 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.19 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.93 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.05 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.11 (1H, s, H-2), 7.20 (2H, m, H-5',6'), 7.41 (2H, m, H-2',4');  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  24.89 (C-5), 31.87 (C-4,6), 50.53 (C-2), 126.73 (C-5'), 130.52 (C-6'), 131.20 (C-4'), 131.80 (C-2'), 141.45 (C-1'), 142.67 (C-3'); EIMS  $m/z$  (rel. int.): 276 (97.4), 274 (100) [M], 226 (1.5), 200 (37), 199 (9.5), 105 (47), 74 (33.5). Yield: 81%.

**2-(2-Chlorophenyl)-1,3-dithiane (3c).** White solid: mp 90–92 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  1.91 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.20 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.89 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.11 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.64 (1H, s, H-2), 7.21 (1H, ddd,  $J_{5',3'}=1.8$ ,  $J_{5',4'}=J_{5',6'}$  7.2 Hz, H-5'), 7.30 (1H, ddd,  $J_{4',6'}=1.5$ ,  $J_{4',3'}=J_{4',5'}$  7.2 Hz, H-4'), 7.36 (1H, dd,  $J_{6',4'}=1.5$ ,  $J_{6',5'}=7.2$  Hz, H-6'), 7.68 (1H, ddd,  $J_{3',4'}=7.2$ ,  $J_{3',5'}=1.8$  Hz, H-3');  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  25.10 (C-5), 32.23 (C-4,6), 47.56 (C-2), 127.44 (C-5'), 129.44 (C-6'), 129.59 (C-4'), 129.62 (C-3'), 132.40 (C-2'), 136.50 (C-1'); EIMS  $m/z$  (rel. int.): 232 (32), 230 (100) [M], 165 (2.5), 156 (5.5), 155 (17), 105 (5.5), 74 (3). Yield: 78%.

**2-(4-Cyanophenyl)-1,3-dithiane (3d).** White solid: mp 108–110 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  1.98 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.20 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.92 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.05 (2H, ddd,

H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.18 (1H, s, H-2), 7.61 (4H, AA'BB',  $J=6.6$  Hz, H-2',3',5',6');  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  24.75 (C-5), 31.69 (C-4,6), 50.62 (C-2), 112.11 (C-1'), 118.41 (C-2',6'), 128.63 (C-3',5'), 132.49 (C-4'), 144.13 (C-7'); EIMS  $m/z$  (rel. int.): 221 (100) [M], 178 (12.5), 160 (6.5), 156 (8.6), 147 (20.1), 146 (60.5), 142 (1.5), 105 (21.2), 74 (52.1). Yield: 89%.

**2-(4-Formylphenyl)-1,3-dithiane (3e).** White solid: mp 86–88 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{Me}_2\text{CO-d}_6$ , 300 MHz)  $\delta$  1.85 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.21 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.97 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.18 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.47 (1H, s, H-2), 7.81 (4H, AA'BB',  $J=8.4$  Hz, H-2',3',5',6'), 10.04 (1H, s, H-7');  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{Me}_2\text{CO-d}_6$ , 75 MHz)  $\delta$  25.92 (C-5), 32.19 (C-4,6), 51.29 (C-2), 129.42 (C-2',6'), 130.67 (C-3',5'), 130.80 (C-4'), 141.20 (C-1'), 192.38 (C-7'); EIMS  $m/z$  (rel. int.): 224 (100) [M], 181 (3.1), 177 (1), 159 (31.7), 150 (13.6), 149 (51), 105 (26), 74 (21). Yield: 60%.

**2-(4-Fluorophenyl)-1,3-dithiane (3f).** White solid: mp 96–98 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  1.94 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.15 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.93 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.05 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.15 (1H, s, H-2), 7.45 (4H, AA'BB',  $J=5.1$  Hz, H-2',3',5',6');  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  24.94 (C-5), 32.10 (C-4,6), 50.47 (C-2), 115.60 (C-2',6'), 129.50 (C-3',5'), 135.00 (C-1'), 160.90 (C-4'); EIMS  $m/z$  (rel. int.): 214 (100) [M], 171 (5), 153 (4), 149 (10), 140 (4), 139 (15.7), 105 (13), 74 (4). Yield: 84%.

**5-((1,3-Dithian-2-yl)benzo[d]-1,3)dioxole (3g).** White solid: mp 85–87 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  1.98 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.18 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.85 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.05 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.09 (1H, s, H-2'), 5.95 (2H, s, H-2), 6.74 (1H, d,  $J_{7,6}=8.5$  Hz, H-7), 6.90 (1H, d,  $J_{4,6}=1.5$  Hz, H-4), 6.98 (1H, dd,  $J_{6,7}=8.1$ ,  $J_{6,4}=1.5$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  24.94 (C-5'), 32.10 (C-4',6'), 51.10 (C-2'), 101.16 (C-2), 108.30 (C-4,7), 121.21 (C-6), 132.84 (C-1a,3a), 147.60 (C-5); EIMS  $m/z$  (rel. int.): 240 (62.1) [M], 197 (3.4), 193 (1), 179 (2.5), 175 (6.7), 166 (17.5), 165 (21), 161 (3.1), 105 (5), 74 (13.1). Yield: 89%.

**2-(4-Hydroxyphenyl)-1,3-dithiane (3h).** Brown solid: mp 146–148 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{Me}_2\text{CO-d}_6$ , 300 MHz)  $\delta$  1.81 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.13 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.86 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.10 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.24 (1H, s, H-2), 7.05 (4H, AA'BB',  $J=8.7$  Hz, H-2',3',5',6');  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{Me}_2\text{CO-d}_6$ , 75 MHz)  $\delta$  26.00 (C-5), 32.54 (C-4,6), 51.17 (C-2), 116.50 (C-3',5'), 129.82 (C-2',6'), 131.71 (C-1'), 158.21 (C-4'); EIMS  $m/z$  (rel. int.): 212 (78) [M], 169 (5.2), 165 (2), 151 (5.5), 147 (2), 137 (81), 105 (7.5), 74 (3). Yield: 81%.

**2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dithiane (3i).** Pink solid: mp 109–111 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{Me}_2\text{CO-d}_6$ , 300 MHz)  $\delta$  1.81 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.16 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.85 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.11 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 3.79 (1H, s, H-7'), 5.28 (1H, s, H-2), 7.14 (4H, AA'BB',  $J=8.7$  Hz, H-2',3',5',6');  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{Me}_2\text{CO-d}_6$ , 75 MHz)  $\delta$  25.96 (C-5), 32.45 (C-4,6), 51.01 (C-7'), 55.53 (C-2),

114.71 (C-3',5'), 129.73 (C-2',6'), 132.80 (C-1'), 160.46 (C-4'); EIMS  $m/z$  (rel. int.): 226 (100) [M]; 183 (3), 179 (2), 165 (4.1), 161 (10.1), 152 (29.9), 151 (63.4), 105 (17.5), 74 (18). Yield: 78%.

**Spiro [1,7,7-trimethyl- bicyclo[2.2.1]-heptan-3.2'-1',3'-dithiane] (5j).** EIMS  $m/z$  (rel. int.): 242 (88) [M], 199 (27), 195 (3), 181 (14), 168 (27), 167 (10), 163 (3), 105 (27), 74 (35). Formation (GC-EIMS): 3.2%.

**Spiro [1,7,7-trimethyl-2-oxo- bicyclo[2.2.1]heptan-3.2'-1',3'-dithiane] (5k).** Colorless oil: bp 108 °C,  $n_D^{25}$  1.537;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  0.92 (3H, s, Me-8), 0.94 (3H, s, Me-10), 1.0 (3H, s, Me-9), 1.25 (2H, m, H-5<sub>a</sub>,5<sub>e</sub>), 1.90 (2H, m, H-6<sub>a</sub>,6<sub>e</sub>), 1.91 (1H, dtt, H-5'<sub>a</sub>), 2.21 (1H, dtt, H-5'<sub>e</sub>), 2.28 (1H, m, H-4), 2.90 (2H, ddd, H-4'<sub>a</sub>,6'<sub>a</sub>), 3.05 (2H, ddd, H-4'<sub>e</sub>, 6'<sub>e</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  9.50 (C-10), 18.80 (C-8), 19.47 (C-9), 20.64 (C-5), 24.19 (C-5'), 30.97 (C-6), 33.45 (C-4',6'), 45.01 (C-7), 48.80 (C-4), 51.90 (C-3), 59.70 (C-1), 217.07 (C-2); EIMS  $m/z$  (rel. int.): 256 (10) [M], 213 (1.5), 195 (17), 182 (3), 181 (19.5), 105 (8), 74 (1). Yield: 27%

**Spiro [cyclohexan-1.2'-1',3'-dithiane] (5l).** Colorless oil: bp 68 °C,  $n_D^{25}$  1.486;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ , 300 MHz)  $\delta$  1.50 (6H, m, H-3',4',5'), 1.84 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 1.91 (4H, m, H-2',6'), 2.10 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.68 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 2.90 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ , 75 MHz)  $\delta$  21.54 (C-3',5'), 25.5 (C-5), 25.7 (C-4'), 32.90 (C-4,6), 37.42 (C-2',6'), 49.82 (C-2'); EIMS  $m/z$  (rel. int.): 188 (100) [M], 145 (19), 127 (3.5), 114 (9.5), 113 (7.5), 105 (5), 74 (2). Yield: 69%.

**Spiro [5-methyl-2-isopropyl- cyclohexan-1.2'-1',3'-dithiane] (5m).** EIMS  $m/z$  (rel. int.): 244 (100) [M], 201 (10.5), 183 (2), 170 (5.5), 169 (33.5), 165 (9), 105 (7), 74 (6.5). Formation (GC-EIMS): 12%.

## Conclusion

One of Fischer's contributions to the progress of organic synthesis was the notion that a functional group could be temporarily masked by means of a suitable protecting group, which could then be later specifically removed. However, even after more than a century the masking of functional groups still remains an important challenge in organic synthesis; for example, the protection of an aldehyde or a ketone is frequently a necessary step in synthetic chemistry. In this sense, the dithiane system is a common way for the protection of carbonylic moieties; however, the published procedures for this purpose usually require conditions that are hazardous to the environment, such as toxic solvents and acids. In this paper we described a solventless procedure for the one-pot

protection of carbonylic compounds, giving 1,3-dithianes, also we found that the presence of an acidic medium is irrelevant in this conditions. In addition no exchange of protecting group is occurred [23,24].

## Acknowledgements

The authors thank DGAPA-UNAM for financial support, (grant number IN-208202).

## References

1. Anastas, P. T.; Williamson, T. C., in: *Green Chemistry, Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes.*, Ed., Oxford University Press, California, **1998**.
2. Wender, P. A.; Handy, S. L.; Wright, D. L. *Chem. Ind. London*, **1997**, 765-769.
3. Luh, T. Y. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 257-263.
4. Van Niel, M. B.; Prodder, J. C. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7643-7677.
5. Gröbel, B. T.; Seebach, D. *Synthesis* **1977**, 357-402.
6. Seebach, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 239-258.
7. Juaristi, E.; Tapia, J.; Méndez, R. *Tetrahedron*. **1986**, *42*, 1253-1264.
8. Juaristi, E.; Cuevas, G., in: *The Anomeric Effect.*, Ed., CRC Press, Inc. Boca Raton, FL, **1995**.
9. Corey, E.; Seebach, D. *Org. Synth.* **1975**, *40*, 231-237.
10. Olah, G. A.; Welch, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5396-5402.
11. Autenrieth, W.; Wolff, K. *Ber.* **1899**, *32*, 1375-1388.
12. Seebach, D. *Synthesis* **1969**, 17-36.
13. Seebach, D.; Corey, E. J. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 231-237.
14. Apsimon, J.; Holmes, A. *Heterocycles* **1977**, *6*, 731-803.
15. Coffen, D. L.; Bank, K. C.; Garret, P. E. *J. Org. Chem. Soc.* **1969**, *34*, 605-608.
16. Eliel, E. L.; Rao, V. S.; Riddell, F. G. *J. Amer. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3583-3590.
17. O'Neill, P.; Hegarty, A. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, *52*, 2114.
18. Page, P. C. B.; Klair, S. S.; Brown, M. P.; Smith, C. S.; Maginn, S. J.; Mulley, S. T. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5933-5946.
19. Labiad, B.; Villemain, D. *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 31.
20. Miranda, R.; Osnaya, R.; Garduño, R.; Delgado, F.; Álvarez, C.; Salmon, M. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 1587-1597.
21. Miranda, R.; Arroyo, G.A.; Penieres, G.; Delgado, F.; Cabrera, A.; Álvarez, C.; Salmón, M. *Research Trends, Trends in Heterocyclic Chem.* **2003**, *9*, 195-235.
22. Pério, B.; Dozias, M. J.; Jacquault, P.; Hamelin, J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7867-7870.
23. Pério, B.; Dozias, M. J.; Hamelin, J. *Org. Process R&D.* **1998**, *2*, 428-430.
24. Pério, B.; Hamelin, J. *Green Chem.* **2000**, *2*, 252-255.
25. Evans, W.C.; Ridgion, J. M.; Simonsen, J. L., *J. Chem. Soc.* **1934**, 137.
26. A full physical and spectroscopical characterization of TAFF was recently performed: Miranda, R.; Ríos, H.; Delgado, F.; Cogordan, J.A.; Castro, M.; Salmón, M. *J. Applied. Cat.* **2003**, *244*, 217-233.

## Condiciones eco-amigables para la producción de 1,3-ditianos usando irradiación de microondas.

Lidia Ballesteros,<sup>1</sup> Olivia Noguez,<sup>1</sup> Gabriel Arroyo,<sup>1</sup> Benjamín Velasco,<sup>1</sup> Francisco Delgado,<sup>2</sup> and René Miranda. \*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México. Av. Primero de Mayo s/n, Cuautitlán Izcalli C.P. 54740, Estado de México, México. Tel/fax 00 52 5 6232056, e-mail mirruv@yahoo.com.mx

<sup>2</sup> Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpio y Plan de Ayala, Casco de Santo Tomás, México D.F., C.P. 04510, México.

### Resumen

La reacción entre varios aldehídos y cetonas con 1,3-propanditiol se llevó a cabo en ausencia de disolvente, utilizando irradiación de microondas como fuente de calor. Bajo estas condiciones, se obtuvieron los correspondientes 1,3-ditianos, en tiempos cortos de reacción (5 min). Complementariamente, se evaluó la capacidad de una arcilla bentonítica como promotora de esta reacción.

**Palabras clave:** Química verde; 1,3-ditianos; arcilla bentonítica; radiación de microondas.

### Introducción

Un objetivo de la química verde es realizar reacciones bajo condiciones que no sean perjudiciales al ambiente [1], una síntesis ideal es en la cual una molécula se produce cuantitativamente en un solo paso a partir de compuestos de bajo costo económico y que además sea un proceso conveniente al entorno [2]. Por otro lado, debido a la gran estabilidad de los ditioacetales así como a las condiciones específicas requeridas para removerlos en los respectivos carbonilos protegidos, ha sido factible darles usos apreciables en síntesis orgánica [3]. En consecuencia, existen razones importantes que justifican el por qué los ditioacetales cíclicos en general, y los 1,3-ditianos en particular, actualmente son de uso relevante para los químicos sintéticos [4]. Así por ejemplo, éstos son fácilmente metalados por disoluciones de alquil-litio y los carbaniones resultantes son empleados como nucleófilos eficaces para llevar a cabo la formación de enlaces C-C; además de estar involucrados en el protocolo de los sintones y del efecto “*umpolung*” [5,6]. Todo lo anterior, en complemento con el efecto anomérico que se presenta para algunos 1,3-ditianos [7,8].

Después de una búsqueda exhaustiva en la literatura, se encontró que los procedimientos clásicos para preparar 1,3-ditianos implican ácidos de Lewis o Brønsted como catalizadores, substratos carbonílicos o su correspondiente *O,O*-acetales con 1,3-propanditiol [9]; también, la reacción de 1,3-propanditiol como especie nucleofílica con *gem*-diyodo alcanos da acceso al sistema de 1,3-ditiociclohexano [10]. En relación a lo mencionado anteriormente, los catalizadores comúnmente empleados para producir 1,3-ditianos son: HCl, HCl/ZnCl<sub>2</sub> [11-12], BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O [12-14], PTSA [15], HCOOH [16], UF<sub>6</sub> [10], SnCl<sub>2</sub> [17], y complejos del *bis*(difenilfosfino)metano de platino (II) [18].

Asimismo es necesario resaltar que en la literatura también se informa sobre el uso de disolventes indeseables, desde el punto de vista ecológico, tales como  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , THF, HCOOH, 1,2-triclorotrifluorometano (Freón 113),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8$  y  $\text{Me}_2\text{CO}$  (*vide supra*).

En complemento de lo antes mencionado, es apropiado hacer de conocimiento que, recientemente se dio a conocer el empleo de dos arcillas, KSF [19] y TAFF [20-21], para la producción de un número amplio de S.S-acetales, sin embargo es importante notar que estos métodos implican el uso de disolventes muy tóxicos, como benceno y tolueno.

Además, es necesario comentar que esta clase de moléculas se han obtenido mediante irradiación con microondas y en ausencia de disolvente [22-24], sin embargo, estos procedimientos de acuerdo a lo informado implican reacciones de intercambio de compuestos carbonílicos enmascarados además de la presencia de un ácido como catalizador.

En relación a todo lo antes mencionado, el objetivo de este trabajo es informar sobre la producción de una serie de 1,3-ditianos **3a-i** y **5j-m** en ausencia de disolvente, usando irradiación de microondas como fuente de energía, además de evaluar el TAFF, una arcilla bentonítica, como posible catalizador [21].

## Resultados y Discusión

En el Esquema 1, se muestra la serie de reacciones realizada en este trabajo; al respecto, los resultados se resumen en la Tabla 1. Como se puede observar, la reacción entre los aldehídos (**1a-i**) o cetonas (**4j-m**) con 1,3-propanditiol (**2**) origina los correspondientes 1,3-ditianos (**3a-i** y **5j-m**) con buenos rendimientos, sin emplear disolvente, en tiempos cortos de reacción y usando irradiación de microondas como fuente de energía. Además, es importante comentar que después de un estudio comparativo con presencia y ausencia de TAFF, una arcilla bentonítica, los respectivos resultados (Tabla1) son indicativos de que éste no es un medio ácido adecuado [21] para la producción de las moléculas esperadas [22-24]. Como complemento, es importante mencionar del uso de la irradiación de microondas para el mismo propósito; sin embargo, como sustratos se han empleado compuestos carbonílicos protegidos en su forma de *O,O*-acetálica, además de que también fue utilizado un ácido de Lewis como catalizador. Por lo tanto el procedimiento aquí propuesto está dentro del protocolo de la Química Verde.

Para la identificación <sup>[20]</sup> de los productos **3a-i** y **5j-m**, en primer lugar, se consideró a la espectrometría de masas, correlacionando los iones moleculares con los respectivos pesos moleculares, además de detectarse fragmentos comunes que permitieron detectar un patrón de fragmentación típico para los 1,3-ditianos:  $[\text{M}-43]^+$ ,  $[\text{M}-65]^+$ ,  $[\text{M}-74]^+$  y  $[\text{M}-75]^+$ . En forma complementaria, se recurrió a la resonancia magnética nuclear protónica, mediante la cual se analizaron las moléculas obtenidas haciéndose evidentes las estructuras; al respecto. Estos S.S-acetales cíclicos presentaron patrones de acoplamiento y desplazamientos químicos consistentes: ddt 1.81-1.98 ppm  $\text{H}_a-5$ , dtt 2.10-2.21 ppm  $\text{H}_e-5$ , ddd 2.85-2.97 ppm  $\text{H}_a-4,6$ , y ddd 2.90-3.18 ppm  $\text{H}_e-4,6$  con

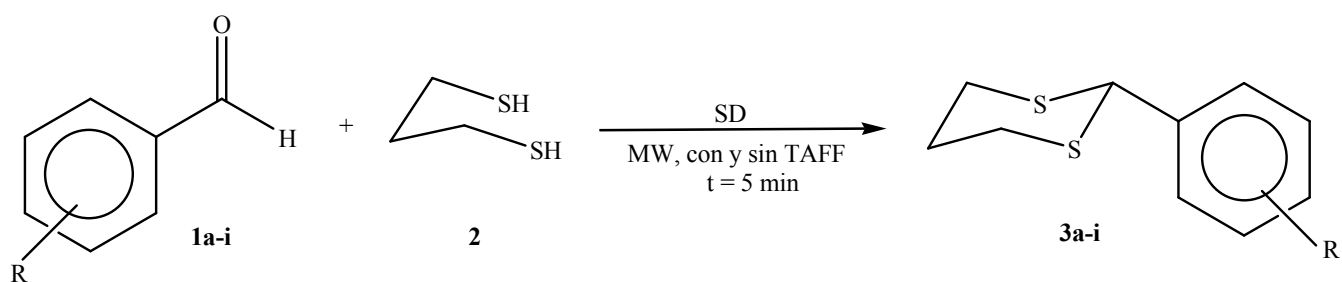
valores de constantes de acoplamiento de  $J_{4a/4e} \sim J_{5a/5e} \sim 13-14$  Hz;  $J_{4a/5a} = 10-12$  Hz;  $J_{4a/5e} \sim J_{4e/5a} = 2.6-3.4$  Hz;  $J_{4e,5e} = 4-6$  Hz; además de los respectivos datos para los protones de los sustituyentes en C-2.

Finalmente, es importante mencionar que los ditianos **5j** y **5m** se obtuvieron en cantidades mínimas posiblemente debido a factores estéricos, por consiguiente solamente se identificaron por CGEM.

### **Parte Experimental**

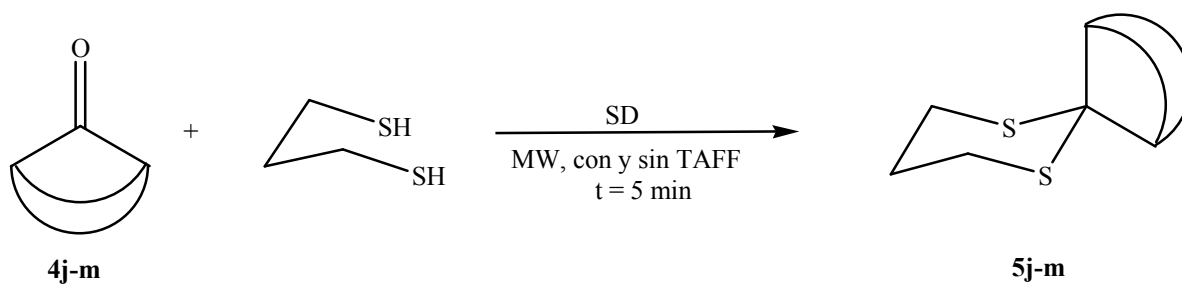
*Generalidades.*- Todos los aldehídos y cetonas, comercialmente disponibles (Aldrich), se emplearon sin tratamiento previo. La alcanforquinona fue preparada empleando un procedimiento previamente publicado [25]. El TAFF, se obtuvo de Tonsil Mexicana S.A de C.V. Insurgentes Sur, C.P. 01020 Ciudad de México [26]. El desarrollo de las reacciones fue controlada por *ccf* (*n*-hexano/AcOEt, 4:1) mediante placas cromatograficas de gel de sílice (0.25 mm) Merk 60-F254; para la visualización de los productos se utilizó una lámpara de UV (UVP Mod UVLS-24) a una longitud de onda de 254 nm; para la cromatografía de columna (flash) se usó gel de sílice Merck malla 230-400. Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Fisher-Scientific, los cuales no fueron corregidos. Los índices de refracción fueron medidos en un Refractómetro de Abbe Bausch No. de serie U321141R. A su vez, los puntos de ebullición se determinaron por el método de Siwoloff. Los productos se identificaron por espectrometría de masas; IEEM (70 ev) por introducción directa (compuestos puros) usando un espectrómetro Finnigan Mat-GCQ. Los porcentajes de la conversión correspondientes, fueron determinados por GC-EM empleando un equipo Varian Saturno 4D bajo el modo de IE, provisto con una columna capilar de 30m longitud y 0.25mm de diámetro, siendo la fase estacionaria 5% fenil y 96% dimetilpolisiloxano. De forma complementaria se llevó a cabo la identificación de los productos por RMN <sup>1</sup>H haciendo uso de un espectrómetro Varian Mercury XR-300 utilizando CDCl<sub>3</sub> ó DMSO-d<sub>6</sub> como disolventes y tetrametilsilano como referencia interna.

**Procedimiento general.** – Una mezcla de aldehído (**1a-i**) o cetona (**4j-m**) (2 mmol) y 1,3-propanditiol **2** (2 mmol) se puso en un reactor con diámetro 4.4 centímetros, tratándose bajo irradiación de microondas en un horno convencional Samsung, Mod. MW1040WA, durante 5 min a 600 W. Análogo ha este experimento se realizaron reacciones en presencia de catalizador, 250 mg de TAFF, para llevar a cabo una comparación.



**R**  
**a** = H  
**b** = *m*-Br  
**c** = *o*-Cl  
**d** = *p*-CN  
**e** = *p*-CHO

**R**  
**f** = *p*-F  
**g** = 3,4-O<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>  
**h** = *p*-OH  
**i** = *p*-OMe



**j** = Alcanfor  
**k** = Alcanforquinona

**l** = Ciclohexano  
**m** = Mentona

**Esquema 1**

**Table 1.** Producción mediante irradiación de microondas de 1,3-ditianos **3a-i** y **5j-m**

<b>Producto</b>	<b>Con TAFF</b>	<b>Sin TAFF</b>
	<b>Rendimiento<sup>a</sup> (Formación)<sup>b</sup></b>	<b>Rendimiento<sup>a</sup> (Formación)<sup>b</sup></b>
<b>3a</b>	92 (100)	89 (97)
<b>3b</b>	89 (97)	81 (90)
<b>3c</b>	80 (99)	78 (91)
<b>3d</b>	88 (95)	89 (91)
<b>3e</b>	86 (96)	60 (91)
<b>3f</b>	89 (99)	84 (99)
<b>3g</b>	93 (100)	89 (97)
<b>3h</b>	87 (97)	81 (88)
<b>3i</b>	84 (94)	78 (91)
<b>5j</b>	̲ (3.8)	̲ (3.2)
<b>5k</b>	24 (36)	27 (39)
<b>5l</b>	77 (98)	69 (95)
<b>5m</b>	̲ (12)	̲ (12)

<sup>a</sup>Después del trabajo. <sup>b</sup>Determinado by GC. <sup>c</sup>Not determinado.



**2-Fenil-1,3-ditiano (3a).** Sólido blanco: mp 68-69 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 1.95 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.20 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.90 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.06 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.17 (1H, s, H-2), 7.35 (5H, m, H-Ar); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ 25.05 (C-5), 32.05 (C-4,6), 51.42 (C-2), 127.69 (C-2', 6'), 128.39 (C-3',5'), 128.67 (C-4'), 139.02 (C-1'); EIMS *m/z* (ar%): 196 [M]<sup>+</sup> (100), 153 (7.5), 149 (3.4), 135 (7.5), 131 (21.2), 122 (21), 121 (55), 117 (5), 105 (12.8), 74 (7). Rendimiento: 89%.

**2-(3-Bromofenil)-1,3-ditiano (3b).** Aceite amarillo: bp 132 °C, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.560; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 1.91 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.19 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.93 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.05 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>, 6<sub>e</sub>), 5.11 (1H, s, H-2), 7.20 (2H, m, H-5',6'), 7.41 (2H, m, H-2'4'); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ 24.89 (C-5), 31.87 (C-4,6), 50.53 (C-2), 126.73 (C-5'), 130.52 (C-6'), 131.20 (C-4'), 131.80 (C-2'), 141.45 (C-1'), 142.67 (C-3'); EIMS *m/z* (ar%): 276 (97.4), 274 (100) [M]<sup>+</sup>, 226 (1.5), 200 (37), 199 (9.5), 105 (47), 74 (33.5). Rendimiento: 81%.

**2-(2-Clorofenil)-1,3-ditiano (3c).** Sólido blanco: mp 90-92 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 1.91 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.20 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.89 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.11 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.64 (1H, s, H-2), 7.21 (1H, ddd, J<sub>5',3'</sub> = 1.8, J<sub>5',4'</sub> = J<sub>5',6'</sub> = 7.2 Hz, H-5'), 7.30 (1H, ddd, J<sub>4',6'</sub> = 1.5, J<sub>4',3'</sub> = J<sub>4',5'</sub> = 7.2 Hz, H-4'), 7.36 (1H, dd, J<sub>6',4'</sub> = 1.5, J<sub>6',5'</sub> = 7.2 Hz, H-6'), 7.68 (1H, ddd, J<sub>3',4'</sub> = 7.2, J<sub>3',5'</sub> = 1.8 Hz, H-3'); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ 25.10 (C-5), 32.23 (C-4,6), 47.56 (C-2), 127.44 (C-5'), 129.44 (C-6'), 129.59 (C-4'), 129.62 (C-3'), 132.40 (C-2'), 136.50 (C-1'); EIMS *m/z* (ar%): 232 (32), 230 (100) [M]<sup>+</sup>, 165 (2.5), 156 (5.5), 155 (17), 105 (5.5), 74 (3). Rendimiento: 78%.

**2-(4-Cianofenil)-1,3-ditiano (3d).** Sólido blanco: mp 108-110 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 1.98 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.20 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.92 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.05 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.18 (1H, s, H-2), 7.61 (4H, AA'BB', J = 6.6 Hz, H-2',3',5',6'); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ 24.75 (C-5), 31.69 (C-4,6), 50.62 (C-2), 112.11 (C-1'), 118.41 (C-2',6'), 128.63 (C-3',5'), 132.49 (C-4'), 144.13 (C-7'); EIMS *m/z* (ar%): 221 (100) [M]<sup>+</sup>, 178 (12.5), 160 (6.5), 156 (8.6), 147 (20.1), 146 (60.5), 142 (1.5), 105 (21.2), 74 (52.1). Rendimiento: 89%.

**2-(4-Formilfenil)-1,3-ditiano (3e).** Sólido blanco: mp 86-88 °C; <sup>1</sup>H NMR (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ 1.85 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.21 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.97 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.18 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.47 (1H, s, H-2), 7.81 (4H, AA'BB', J = 8.4 Hz, H-2',3',5',6'), 10.04 (1H, s, H-7'); <sup>13</sup>C NMR (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ 25.92 (C-5), 32.19 (C-4,6), 51.29 (C-2), 129.42 (C-2',6'), 130.67 (C-3',5'), 130.80 (C-4'), 141.20 (C-1'), 192.38 (C-7'); EIMS *m/z* (ar%): 224 (100) [M]<sup>+</sup>, 181 (3.1), 177 (1), 159 (31.7), 150 (13.6), 149 (51), 105 (26), 74 (21). Rendimiento: 60%.

**2-(4-Fluorofenil)-1,3-ditiano (3f).** Sólido blanco: mp 96-98 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 1.94 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.15 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.93 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.05 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.15 (1H, s, H-2), 7.45 (4H, AA'BB', J= 5.1 Hz, H-2',3',5',6'); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ 24.94 (C-5), 32.10 (C-4,6), 50.47 (C-2), 115.60 (C-2',6'), 129.50 (C-3',5'), 135.00 (C-1'), 160.90 (C-4'); EIMS *m/z* (ar%): 214 (100) [M]<sup>+</sup>, 171 (5), 153 (4), 149 (10), 140 (4), 139 (15.7), 105 (13), 74 (4). Rendimiento: 84%.

**5-[(1,3-Ditiano-2-il)benzo[d]-1,3]dioxole. (3g).** Sólido blanco: mp 85-87 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 1.98 (1H, dtt, H-5'<sub>a</sub>), 2.18 (1H, dtt, H-5'<sub>e</sub>), 2.85 (2H, ddd, H-4'<sub>a</sub>,6'<sub>a</sub>), 3.05 (2H, ddd, H-4'<sub>e</sub>,6'<sub>e</sub>), 5.09 (1H, s, H-2'), 5.95 (2H, s, H-2), 6.74 (1H, d, J<sub>7,6</sub> = 8.5 Hz, H-7), 6.90 (1H, d, J<sub>4,6</sub> = 1.5 Hz, H-4), 6.98 (1H, dd, J<sub>6,7</sub> = 8.1, J<sub>6,4</sub> 1.5 Hz, H-6); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ 24.94 (C-5'), 32.10 (C-4',6'), 51.10 (C-2'), 101.16 (C-2), 108.30 (C-4,7), 121.21 (C-6), 132.84 (C-1a,3a), 147.60 (C-5); EIMS *m/z* (ar%): 240 (62.1) [M]<sup>+</sup>, 197 (3.4), 193 (1), 179 (2.5), 175 (6.7), 166 (17.5), 165 (21), 161 (3.1), 105 (5), 74 (13.1). Rendimiento: 89%.

**2-(4-Hidroxifenil)-1,3-ditiano (3h).** Sólido café: mp 146-148 °C; <sup>1</sup>H NMR (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ 1.81 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.13 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.86 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.10 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 5.24 (1H, s, H-2), 7.05 (4H, AA'BB', J= 8.7 Hz, H-2',3',5',6'); <sup>13</sup>C NMR (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ 26.00 (C-5), 32.54 (C-4,6), 51.17 (C-2), 116.50 (C-3',5'), 129.82 (C-2',6'), 131.71 (C-1'), 158.21 (C-4'); EIMS *m/z* (ar%): 212 (78) [M]<sup>+</sup>, 169 (5.2), 165 (2), 151 (5.5), 147 (2), 137 (81), 105 (7.5), 74 (3). Rendimiento: 81%.

**2-(4-Metoxifenil)-1,3-ditiano (3i).** Sólido rosa: mp 109-111 °C; <sup>1</sup>H NMR (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ 1.81 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 2.16 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.85 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 3.11 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>), 3.79 (1H, s, H-7'), 5.28 (1H, s, H-2), 7.14 (4H, AA'BB', J= 8.7 Hz, H-2',3',5',6'); <sup>13</sup>C NMR (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ 25.96 (C-5), 32.45 (C-4,6), 51.01 (C-7'), 55.53 (C-2), 114.71 (C-3',5'), 129.73 (C-2',6'), 132.80 (C-1'), 160.46 (C-4'); EIMS *m/z* (ar%): 226 (100) [M]<sup>+</sup>; 183 (3), 179 (2), 165 (4.1), 161 (10.1), 152 (29.9), 151 (63.4), 105 (17.5), 74 (18). Rendimiento: 78%.

**Spiro [1,7,7-trimetil- biciclo[2.2.1]heptan-3.2'-1',3-ditiano] (5j).** EIMS *m/z* (ar%): 242 (88) [M]<sup>+</sup>, 199 (27), 195 (3), 181 (14), 168 (27), 167 (10), 163 (3), 105 (27), 74 (35). Formación (CG-EMIE): 3.2%.

**Spiro [1,7,7-trimetil-2-oxo- biciclo[2.2.1]heptan-3.2'-1',3-ditiano] (5k).** Aceite incoloro: bp 108 °C, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.537; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 0.92 (3H, s, Me-8), 0.94 (3H, s, Me-10), 1.0 (3H, s,

Me-9), 1.25 (2H, m, H-5<sub>a</sub>,5<sub>e</sub>), 1.90 (2H, m, H-6<sub>a</sub>,6<sub>e</sub>), 1.91 (1H, dtt, H-5'<sub>a</sub>), 2.21 (1H, dtt, H-5'<sub>e</sub>), 2.28 (1H, m, H-4), 2.90 (2H, ddd, H-4'<sub>a</sub>,6'<sub>a</sub>), 3.05 (2H, ddd, H-4'<sub>e</sub>, 6'<sub>e</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ 9.50 (C-10), 18.80 (C-8), 19.47 (C-9), 20.64 (C-5), 24.19 (C-5'), 30.97 (C-6), 33.45 (C-4',6'), 45.01 (C-7), 48.80 (C-4), 51.90 (C-3), 59.70 (C-1), 217.07 (C-2); EIMS *m/z* (ar%): 256 (10) [M]<sup>+</sup>, 213 (1.5), 195 (17), 182 (3), 181 (19.5), 105 (8), 74 (1). Rendimiento: 27%

**Spiro [5-metil-2-isopropil- ciclohexan-1.2'-1',3'-ditiano] (5l).** Aceite amarillo: bp 121 °C, η<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.486; <sup>1</sup>H NMR (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ 1.50 (6H, m, H-3',4',5'), 1.84 (1H, dtt, H-5<sub>a</sub>), 1.91 (4H, m, H-2',6'), 2.10 (1H, dtt, H-5<sub>e</sub>), 2.68 (2H, ddd, H-4<sub>a</sub>,6<sub>a</sub>), 2.90 (2H, ddd, H-4<sub>e</sub>,6<sub>e</sub>); <sup>13</sup>C NMR (Me<sub>2</sub>CO - d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ 21.54 (C-3',5'), 25.5 (C-5), 25.7 (C-4'), 32.90 (C-4,6), 37.42 (C-2',6'), 49.82 (C-2'); EIMS *m/z* (ar%): 188 (100) [M]<sup>+</sup>, 145 (19), 127 (3.5), 114 (9.5), 113 (7.5), 105 (5), 74 (2). Rendimiento: 69%.

**Spiro [ciclohexan-1.2'-1',3'-ditiano] (5d).** EIMS *m/z* (ar%): 244 (100) [M]<sup>+</sup>, 201 (10.5), 183 (2), 170 (5.5), 169 (33.5), 165 (9), 105 (7), 74 (6.5). Formación (CG-EMIE): 12%.

## Conclusiones

Una de las contribuciones de Fischer al progreso de síntesis orgánica, es el conocimiento de que un grupo funcional puede ser enmascarados temporalmente por medio de un grupo protector que después es removido de una forma específica. Sin embargo, incluso después de más de un siglo, los grupos funcionales protegidos todavía son un desafío importante en la síntesis orgánica; por ejemplo, la protección de un aldehído o una cetona frecuentemente es necesario. En este sentido, el sistema de 1,3-ditianos es una manera común para la protección de especies carbonílicas; en general los procedimientos publicados para este propósito, requieren de condiciones ambientales inadecuadas, de disolventes tóxicos así como de diversos catalizadores ácidos dañinos al medio ambiente [23-24].

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGAPA-UNAM por el apoyo financiero, número de concesión de contrato EN-208202.

## Referencias

1. Anastas, P. T.; Williamson, T. C., in: *Green Chemistry, Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes.*, Ed., Oxford University Press, California, **1998**.
2. Wender, P. A.; Handy, S. L.; Wright, D. L. *Chem. Ind.* London, **1997**, 765-769.
3. Luh, T. Y. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 257-263.
4. Van Niel, M. B.; Prodger, J. C. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7643-7677.

5. Gröbel, B. T.; Seebach, D. *Synthesis* **1977**, 357-402.
6. Seebach, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 239-258.
7. Juaristi, E.; Tapia, J.; Méndez, R. *Tetrahedron*. **1986**, *42*, 1253-1264.
8. Juaristi, E.; Cuevas, G., in: *The Anomeric Effect.*, Ed., CRC Press, Inc. Boca Raton, FL, **1995**.
9. Corey, E.; Seebach, D. *Org. Synth.* **1975**, *40*, 231-237.
10. Olah, G. A.; Welch, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5396-5402.
11. Autenrieth, W.; Wolff, K. *Ber.* **1899**, *32*, 1375-1388.
12. Seebach, D. *Synthesis* **1969**, 17-36.
13. Seebach, D.; Corey, E. J. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 231-237.
14. Apsimon, J.; Holmes, A. *Heterocycles* **1977**, *6*, 731-803.
15. Coffen, D. L.; Bank, K. C.; Garret, P. E. *J. Org. Chem. Soc.* **1969**, *34*, 605-608.
16. Eliel, E. L.; Rao, V. S.; Riddell, F. G. *J. Amer. Chem. Soc.* 1976, **98**, 3583-3590.
17. O'Neill, P.; Hegarty, A. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, *52*, 2114.
18. Page, P. C. B.; Klair, S. S.; Brown, M. P.; Smith, C. S.; Maginn, S. J.; Mulley, S. T. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5933-5946.
19. Labiad, B.; Villemin, D. *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 31.
20. Miranda, R.; Osnaya, R.; Garduño, R.; Delgado, F.; Álvarez, C.; Salmón, M. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 1587-1597.
21. Miranda, R.; Arroyo, G.A.; Penieres, G.; Delgado, F.; Cabrera, A.; Álvarez, C.; Salmón, M. *Research Trends, Trends in Heterocyclic Chem.* **2003**, *9*, 195-235.
22. Pério, B.; Dozias, M. J.; Jacquault, P.; Hamelin, J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7867-7870.
23. Pério, B.; Dozias, M. J.; Hamelin, J. *Org. Process R&D.* **1998**, *2*, 428-430.
24. Pério, B.; Hamelin, J. *Green Chem.* **2000**, *2*, 252-255.
25. Evans, W.C.; Ridgion, J. M.; Simonsen, J. L., *J. Chem. Soc.* **1934**, 137.
26. A full physical and spectroscopical characterization of TAFF was recently performed: Miranda, R.; Ríos, H.; Delgado, F.; Cogordan, J.A.; Castro, M.; Salmón, M. *J. Applied. Cat.* **2003**, *244*, 217-233.

## A P É N D I C E

A continuación se presentaran sólo dos series representativas de los experimentos realizados, ya que se ha considerado que no es conveniente, por el volumen incluir la totalidad de los cromatogramas de gases, los espectros de masas y los espectros de resonancia magnética nuclear.

La primera es **2-(4-Metoxifenil)-1,3-ditiano** y la segunda es **5-[(1,3-Ditian-2-il)benzo[*d*]-1,3]dioxol**.

Chromatogram Plot

Comment: ACETONA VIEJO

Scan: 1500 Seg: 1 Group: 0 Retention: 25.00 RIC: 3466

Plotted: 1 to 2000

C:\SATURN\DATA\240VIE

Date: 01/11/05 17:15:41

Masses: 45-242

Range: 1 to 1500

100% = 163237659

3.13%

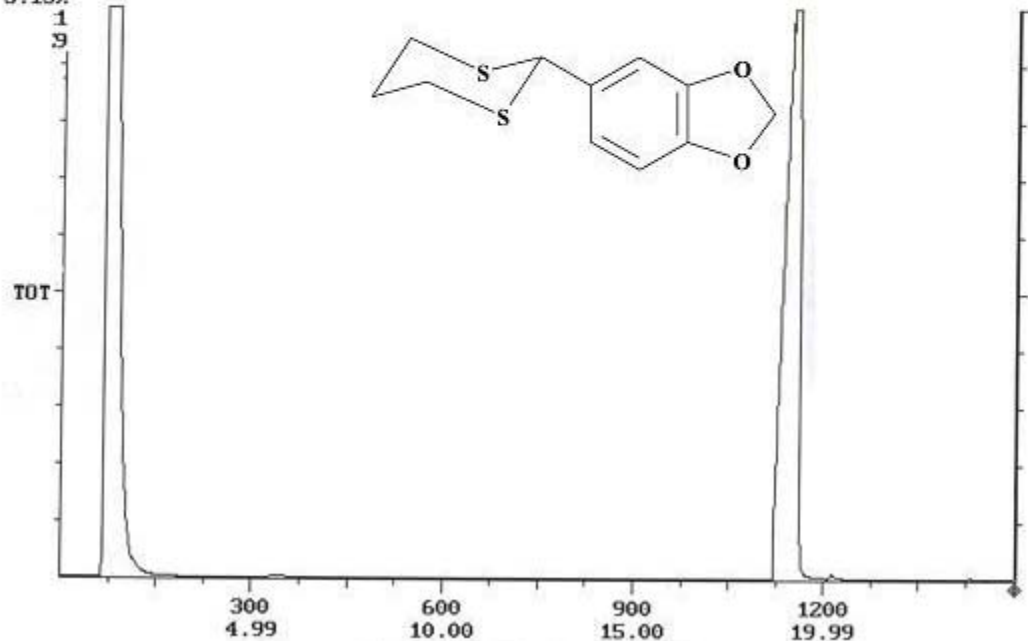


Figura 1. Cromatograma de gases para 3g

Spectrum Plot

C:\SATURN\DATA\240UIE

Date: 01/11/05 17:15:41

Comment: ACETONA VIEJO

Scan: 1211 Seg: 1 Group: 0 Retention: 20.18 RIC: 29519 Masses: 45-245

# Pks: 155 Base Pk: 149 Int: 4634 100.00% = 4634

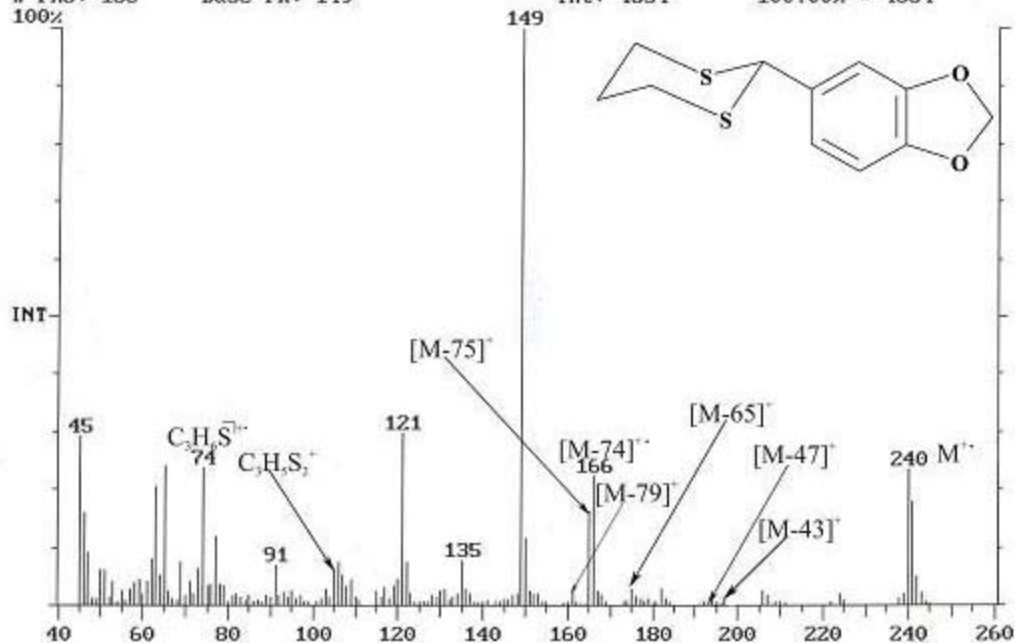


Figura 2. Espectro de masas obtenidos por impacto electrónico para 3g

Dr. Ramon Miquelín  
 Fig-021  
 Peltre Supramolécul 12/11  
 Solvent: CDCl<sub>3</sub>  
 Analysis Temperature  
 MATH: Y=32000 \*Mercury330\*

Pulse delay: 3.000 sec  
 Pulse: 02 8 degrees  
 NS: 5120 6 132 sec  
 Width: 2778.3 Hz  
 24 repetitions  
 PROGRAM: h1, pul, 01000007 Hz  
 DATA PROCESSING  
 FT: 400.141872  
 Total time: 3 min, 00 sec

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	2053.737	8.877	3.8
2	2039.547	8.767	4.0
3	2022.520	8.700	3.9
4	1781.485	5.406	17.0
5	1520.882	5.000	5.3

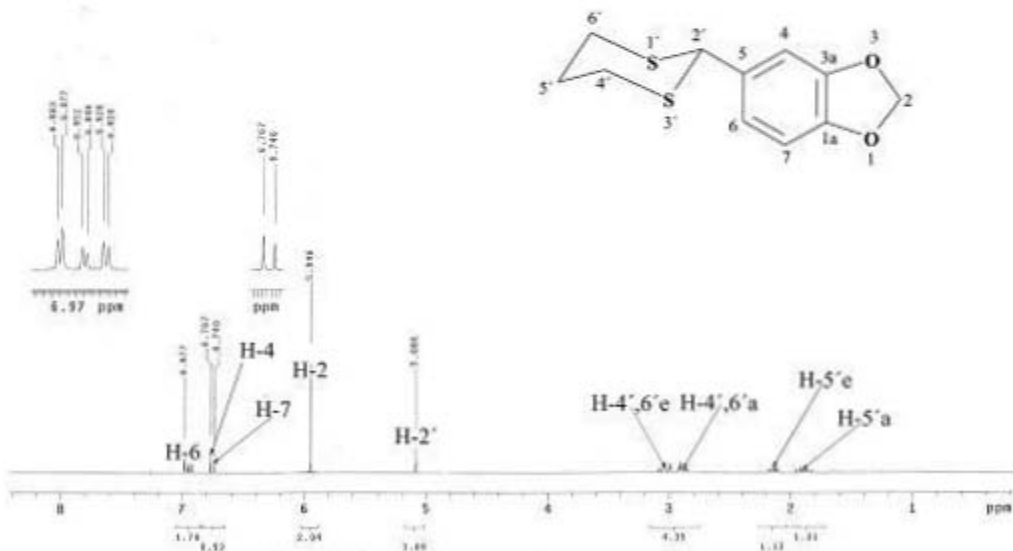


Figura 3. Espectro de resonancia magnética de <sup>1</sup>H, del 3g



Dr. Eric W. Lytle  
 Pip-CD1  
 Pulse Sequence: zgpg30  
 Solvent: CDCl3  
 Ambient Temperature  
 Mercury-32888 Mercury360  
 Relax. delay 3.000 sec  
 Pulse prog 90 degree  
 Acq. time 0.201 sec  
 Width 18491.6 Hz  
 SFO 400.141999 MHz  
 EXCERNA C13, 75.4548112 MHz  
 EXCERNA F1, 300.0600000 MHz  
 Low power 2022 dB atten.  
 Continuously on  
 UNIT-2-28 modulated  
 DATA PROCESSING  
 Line broadening 2.8 Hz  
 FT size 32768  
 Total time 3 hr, 15 min, 35 sec

SCAN	FREQUENCY PPM	HEIGHT
1	11141.152	167.654
2	11232.044	147.533
3	11323.048	132.424
4	11414.057	121.210
5	11505.076	108.287
6	11596.097	100.181
7	11687.122	77.403
8	11778.152	77.888
9	11869.187	76.577
10	11960.228	51.070
11	12051.273	30.090
12	12142.320	24.940

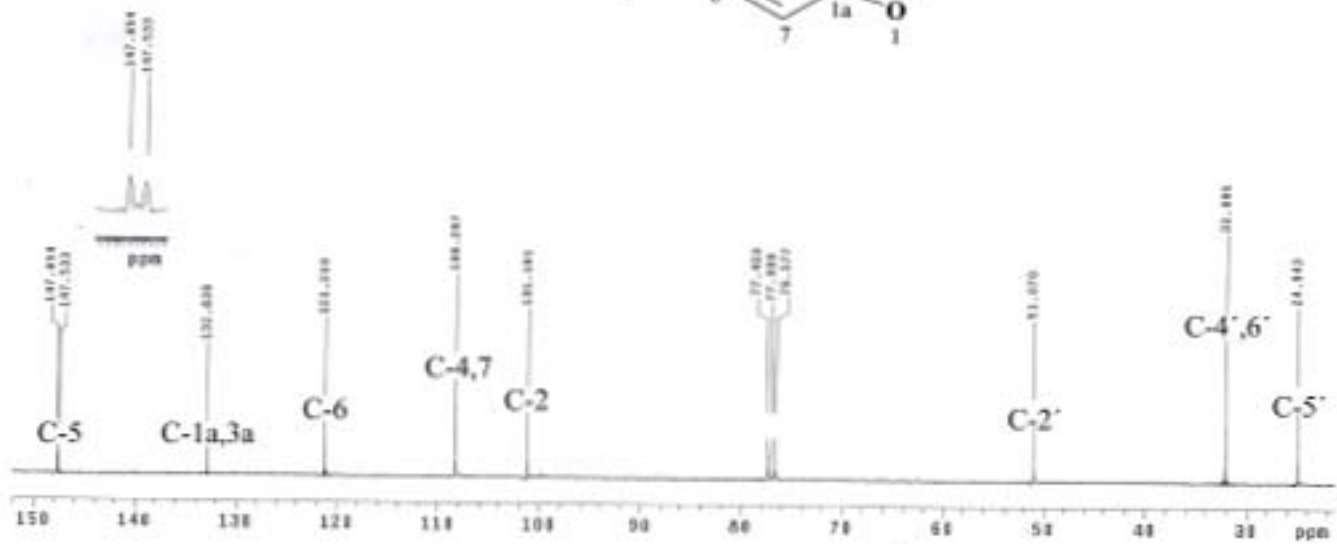
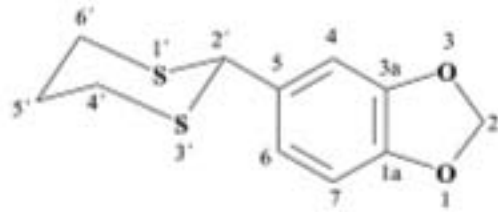


Figura 4. Espectro de resonancia magnética de  $^{13}\text{C}$ , del 3g

Chromatogram Plot  
Comment: PM 226.3603  
Scan: 1500 Seg: 1  
Plotted: 1 to 1500

C:\SATURN\DATA\226-8129 Date: 07/20/04 16:00:18

Group: 0 Retention: 25.00 RIC: 8745 Masses: 45-230  
Range: 1 to 1500 100% = 113355888

3.13%

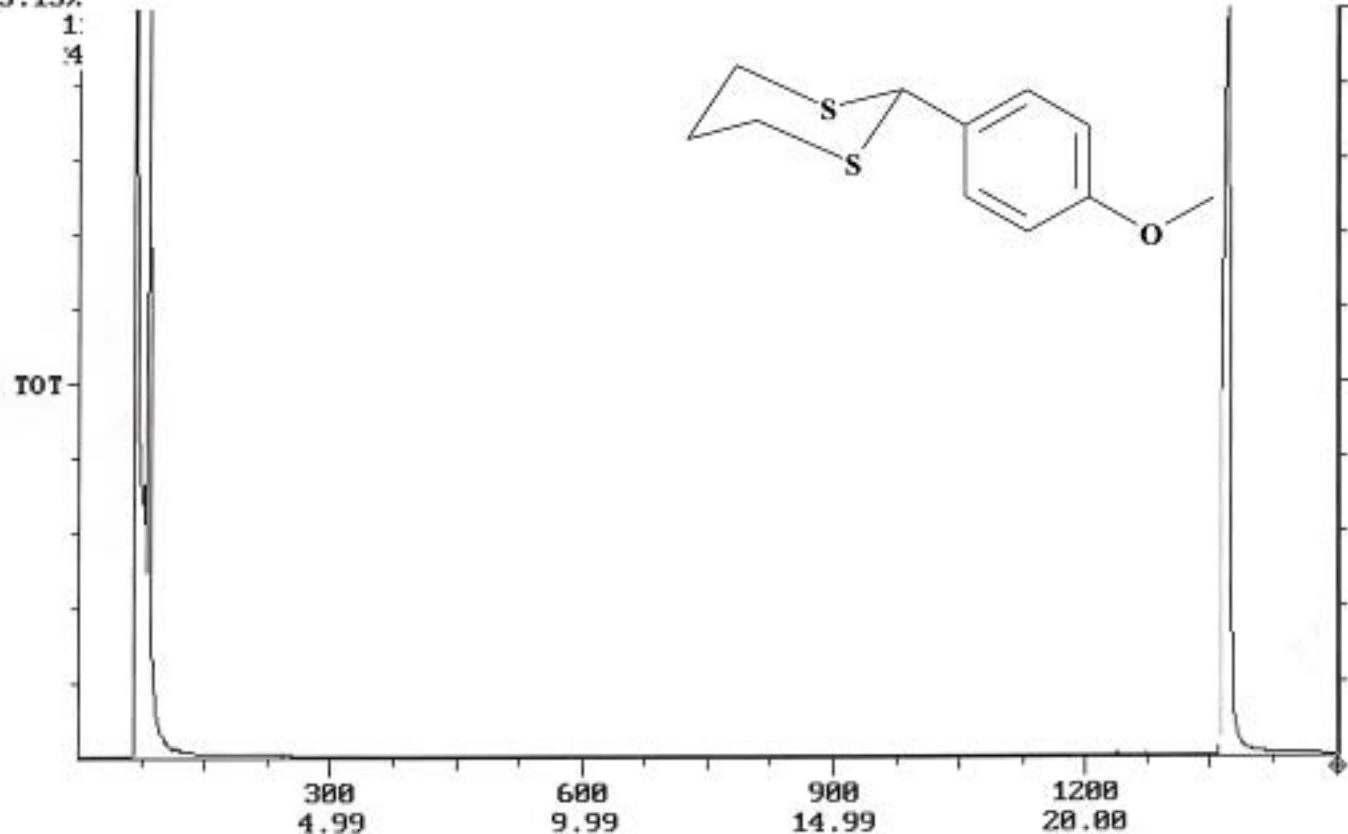


Figura 5. Cromatógrama de gases para 3i

Spectrum Plot  
Comment: PM 226.3683

C:\SATURN\DATA\226-8129 Date: 07/20/04 16:00:18

Scan: 1373 Seg: 1 Group: 0 Retention: 22.88 RIC: 3926848 Masses: 45-231  
# Pks: 177 Base Pk: 226 Int: 871025 100.00% = 871025

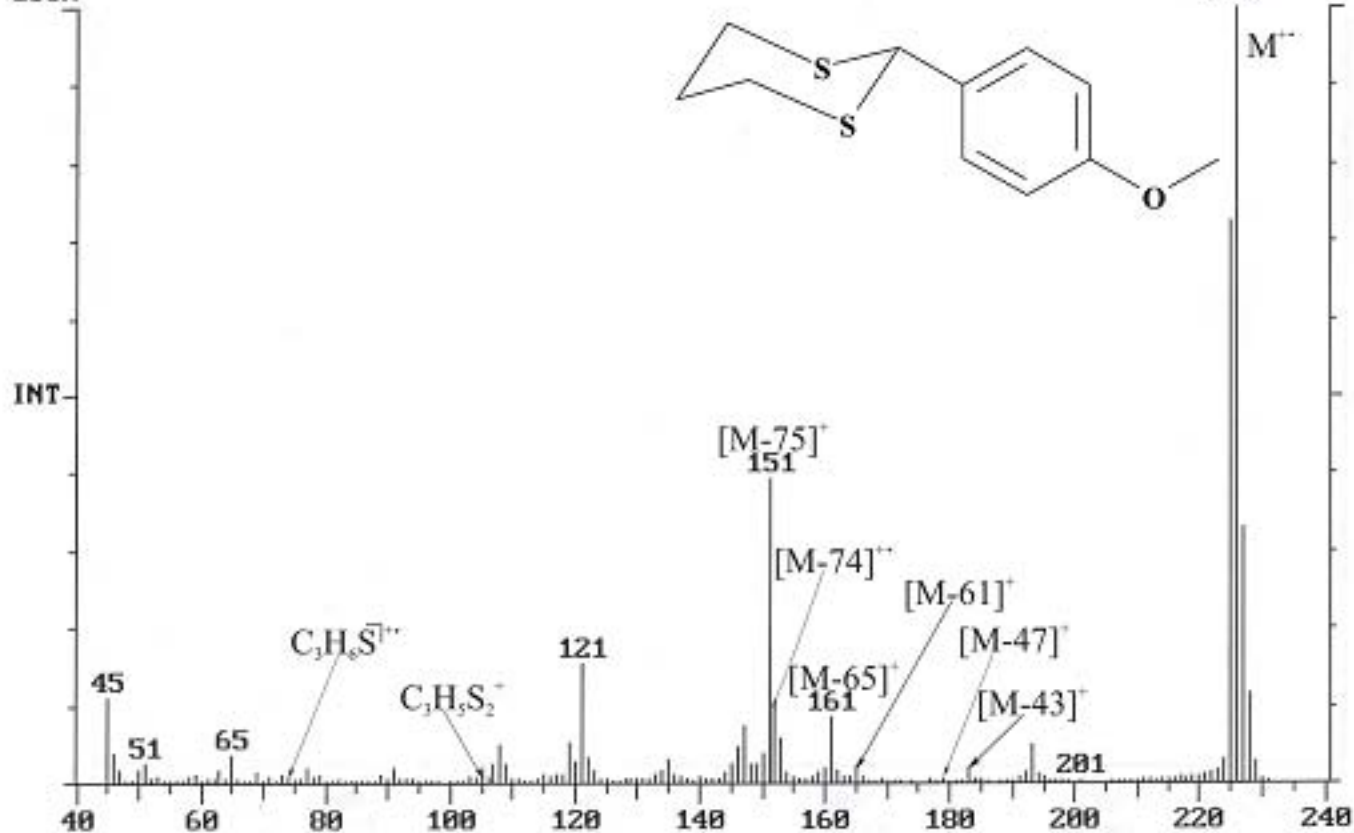


Figura 6. Espectro de masas obtenidos por impacto electrónico para 3i

Dr. Jone Lydia  
 QM-C18  
 Pulse Sequence: zgpg30  
 Solvent: acetone  
 Ambient temperature  
 Mercury-2000 "mercury200"  
 Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse pr. 5 degrees  
 Dec. time 1.500 sec  
 Water gate -c mg  
 24 repetitions  
 ORIGIN: SI, 100.620045 MHz  
 DATA PROCESSING  
 F1 size 313275  
 Total time 1 min, 48 sec

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	2215.876	7.464	5.9
2	2213.885	7.375	6.6
3	2074.782	6.914	5.1
4	2067.582	6.883	4.5
5	2582.898	5.275	6.1
6	3125.774	2.793	10.2
7	832.428	3.187	2.6

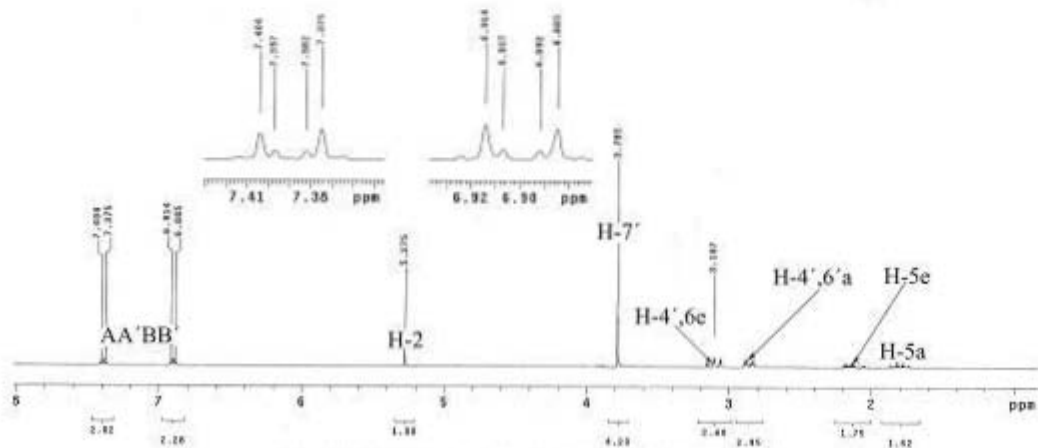
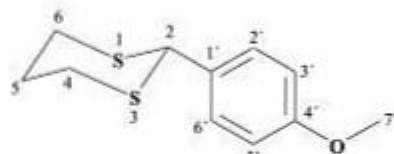


Figura 7. Espectro de resonancia magnética de  $^1\text{H}$ , del **3i**

Dr. Juan H. López  
 300-CL3  
 Pulse Sequence: zgpg30  
 Solvent: Acetone  
 Ambient Temperature  
 Mercury: 00000 "Mercury2000"  
 Relax: delay 0.500 sec  
 Pulse: 14.9 degrees  
 Acq. time: 0.200 sec  
 Width: 12800.0 Hz  
 CGS repetitions  
 OBSERVE: C13, 25.001960 MHz  
 DECOUPLE: H1, 500.1361750 MHz  
 Lock present: 1800.00 MHz  
 manually on  
 NS177-18 unlocked  
 Data: 0000000000  
 Line: 000000000.0 Hz  
 #7: 00000000  
 Total time: 0 hr., 00 min., 20 sec.

INDEX	FREQUENCY	PPM	Height
1	101.97779	100.963	1.4
2	100.01935	100.794	1.4
3	97.68400	100.725	0.8
4	86.65150	100.713	0.5
5	61.91000	95.500	0.1
6	50.69150	51.000	0.0
7	49.61251	50.496	0.0
8	37.01000	37.007	1.0
9	33.80101	33.800	0.0
10	32.71428	32.713	1.7
11	27.91428	27.913	10.1
12	27.01432	27.013	0.7
13	25.11537	25.115	4.3
14	23.91401	23.913	1.3
15	19.61429	19.613	4.1

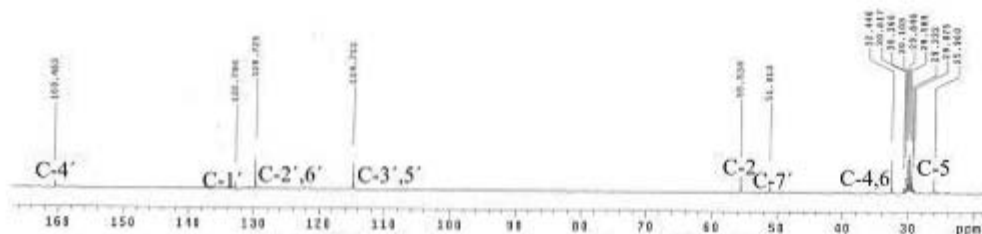
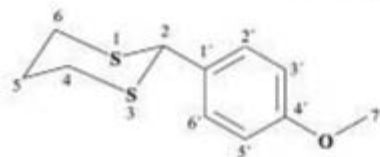


Figura 8. Espectro de resonancia magnética de  $^{13}\text{C}$ , del **3i**