

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

*División de Estudios Superiores*

*Facultad de Química*



## BENTONITA UN NUEVO SOPORTE DE REACTIVOS PARA SINTESIS ORGANICA

### INFORME DE TRABAJO

*Que para obtener el Grado de Maestro en Ciencias  
( Química Orgánica )*

*Presenta*

EL QUIMICO

RENE MIRANDA RUVALCABA



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis 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.

BENTONITA UN NUEVO SOPORTE DE REACTIVOS

PARA SINTESIS ORGANICA

INFORME DE TRABAJO

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS

(QUIMICA ORGANICA)

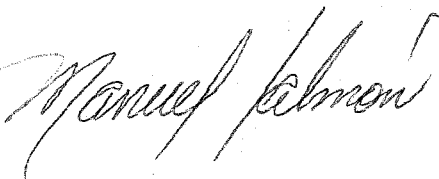
PRESENTA

EL QUIMICO

RENE MIRANDA RUVALCABA

ESTE TRABAJO SE REALIZO EN EL LABORATORIO DE  
INVESTIGACION DE LA SECCION DE QUIMICA ORGANICA  
DE LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAU-  
TLAN, U.N.A.M., BAJO LA ASESORIA DEL DR. MANUEL  
DE JESUS SALMON SALAZAR, DEL INSTITUTO DE QUIMI-  
CA DE LA U.N.A.M.

  
RENE MIRANDA R.

  
Manuel Salmon

INGENIERO ALFONSO MIRELES HERNANDEZ  
Jefe de la Unidad de Registro e Información  
Consejo de Estudios de Posgrado  
Ciudad Universitaria.  
P r e s e n t e.

1007.29

Me es muy grato informar a usted que el alumno RENE MIRANDA RUVALCABA presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría - en el área de Química Orgánica ante el siguiente jurado.

Presidente.  
1er. vocal.  
Secretario.  
Suplente.  
Suplente.

DR. EUGENE BRATCEFF  
DRA. MARTHA ALBORES VELASCO  
DR. GUSTAVO A. GARCIA DE LA MORA  
DR. CARLOS RIOS ALONSO  
M.C. JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET

Muy atentamente,  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Cd. Universitaria D.F., 14 de marzo de 1985.

EL DIRECTOR:

DOCTOR JAVIER MAGALIA OLIVARES

C.c.p. Coordinador del Área. Dra. Rocío Pozas  
Jefe de la Coord. Escolar. Ing. Rebeca Sandoval.  
Integrantes del Jurado.

Edh

## AGRADECIMIENTOS.

CON AMPLIO SENTIMIENTO DE SINCERIDAD AL  
DR. MANUEL DE JESUS SALMON S. POR LA --  
CONFIANZA Y APOYO DEPOSITADOS EN MI PER-  
SONA.

A LA FES-C UNAM MUY EN PARTICULAR A LA SEC-  
CION DE QUIMICA ORGANICA POR PERMITIRME PAR-  
TICIPAR EN SU FORMACION Y DESARROLLO Y POR-  
ENDE REPERCUTIR SOBRE LOS PROPIOS MIOS.

AL QUIM. HUMBERTO BOJORQUEZ L. Y AL ING.  
LUIS VELAZCO, POR LA DETERMINACION DE  
LOS ESPECTROS DE MASAS.

Summary.- The use of commercially, available "Tonsil" (Mexican Bentonite) for a novel clay-supported reagents is reported. It has been found that oxidative "clayfens" ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) are excellent reagents for deoximative reactions and to oxidize alcohols and anilines to their corresponding carbonyl and azo derivatives under mild conditions. Results are discussed and the preparation and evaluation of these "clayfens" are given using aliphatic, alicyclic and aromatic substrates.

All reactions products were characterized by comparison with original samples and spectroscopic means (I.R. and M.S.)

Resumen. Se reporta el uso de Tonsil (Nombre Comercial de la Bentonita Mexicana) como un soporte versátil de agentes oxidantes tales como:  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Estos reactivos soportados se manifiestan como reactivos excelentes, tanto para procesos de desoximación como para la oxidación de alcoholes y anilinas a las correspondientes entidades carbonílicas y azo compuestos. Se discuten los resultados, haciéndose una evaluación de estos reactivos soportados.

Los productos de reacción fueron caracterizados por sus correspondientes espectros de masas e Infrarrojo.

## I N D I C E

	Página
Introducción	1
Generalidades	3
Parte Experimental	20
Discusión	31
Conclusiones	35
Bibliografía	37



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

El presente informe es un resumen de varios trabajos que describen el uso de la Bentonita como un soporte versátil, particularmente del Cloruro de Cromilo y del Carbonato de Plata, manifestándose la utilidad de dichos reactivos soportados en procesos de: Desoximación oxidativa y, oxidación de alcoholes y anilinas. En cuanto a los procesos desoximativos que aquí se presentan es necesario resaltar que son los primeros que implican el uso de reactivos soportados.

Dentro de los avances más importantes en el campo de la Síntesis Orgánica resalta el uso de reactivos inorgánicos soportados, los cuales con ciertas restricciones puede decirse que tiene su inicio en 1968 con el Reactivo de Fetizon. Sin embargo es importante hacer notar que el concepto de "reactivo soportado" no es nuevo ya que basta recordar en este sentido la hidrogenación catalítica y las resinas de intercambio iónico entre otros, estos per se no se contemplan en un sentido muy estricto como "reactivos soportados" ya que este término queda restringido para reactivos que deliberadamente se han soportado "en o sobre" un material inorgánico inerte.

El objetivo primordial que se ha perseguido con este informe es mostrar el uso de la Bentonita como un soporte inorgánico, siendo una de sus ventajas que es de explotación nacional y en consecuencia, mucho más barato y acequible que los soportes descritos en la literatura, los cuales son de importación.

## G E N E R A L I D A D E S

En el campo de los reactivos soportados es necesario remarcar que dicho concepto implica el uso de reactivos adsorbidos o intercalados en un soporte inorgánico inerte, y que hasta el momento ha sido mínimo el trabajo realizado desde el punto de vista cinético y mecanístico concerniente a este tipo de reacciones.

De cualesquier forma, parece ser que la efectividad del tipo de procesos en discusión se debe a la combinación de varios factores: Incremento del área efectiva de reacción; presencia de poros que de alguna manera acercan al sustrato y al reactivo lo que consecuentemente implica una disminución en la energía de activación de la reacción, y un sinergismo para el caso de procesos de desplazamiento que resulta de la aproximación de electrófilo y nucleófilo.

Es importante señalar algunas de las características más relevantes de los reactivos soportados como son: tanto el reactivo, el sustrato y finalmente el producto son fuertemente adsorbidos o intercalados en el soporte, teniendo esto por consecuencia que la contaminación de los productos orgánicos y de los disolventes es mínima, también es nece-

sario indicar que dichas reacciones se realizan en disolventes comunes (Bz, EtOH, Et<sub>2</sub>O, THF, CH<sub>2</sub>Cl, etc.) que las condiciones de reacción en el aspecto energético suelen ser suaves, y finalmente el aislamiento de los productos en la mayoría de los casos implica simplemente una filtración para remover el soporte, seguido esto de la evaporación del disolvente.

A continuación se presenta en primera instancia, una serie de ejemplos ilustrados que implican el uso de reactivos soportados con lo que se pone plenamente de manifiesto la calidad sintética de los mismos, y posteriormente un resumen alusivo a la Bentonita.

## REACTIVOS SOPORTADOS

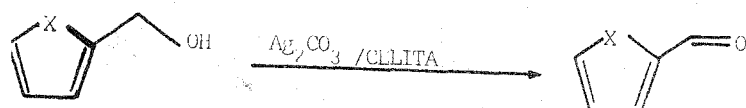
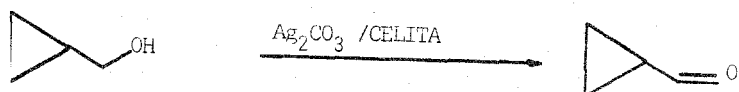
La Literatura Química<sup>1</sup> alusiva al uso de los reactivos soportados es amplia, siendo muy notorio el gran número de soportes, sustratos y reactivos utilizados; en la Tabla No. 1 se muestran algunas entidades de este tipo.

TABLA No. 1

SOPORTES	REACTIVOS	SUSTRATOS
Celita	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	Alcoholes
Sílica	$\text{O}_3$	Fenoles
Alúmina	$\text{CrO}_3\text{Py}$	Aminas
Grafito	$\text{MeONa}$	Oléfinas
Carbón Activado	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	Oxiranos
Montmorillonita K-10	$\text{MnO}_2$	Aldehidos

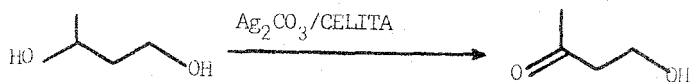
1. Dentro de estos sistemas de Reactivos soportados resalta particularmente el  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celita}$  (Reactivo de Fe-tion<sup>2</sup>), el cual se ha utilizado sobre una gran variedad de sustratos dando resultados tales como:

- a) El  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celita}$  oxida alcoholes a los correspondientes compuestos carbonílicos<sup>3,4</sup> muy en particular alcoholes con grupos funcionales sensibles a los medios ácido y/o básico.

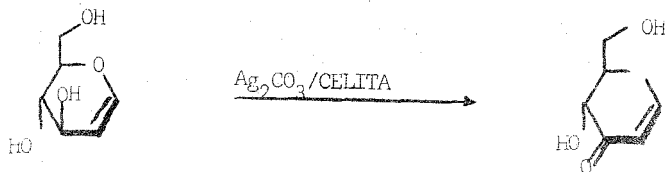


X= O, S

b) Un aspecto muy importante del  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ /Celita, es que oxida con diferente rapidez a los distintos tipos de alcoholes encontrándose que alcoholes secundarios se oxidan más fácilmente que los primarios<sup>5</sup> y de igual manera los alcoholes bencílicos y alílicos<sup>6</sup> también son rápidamente oxidados a la correspondiente entidad carbonílica.

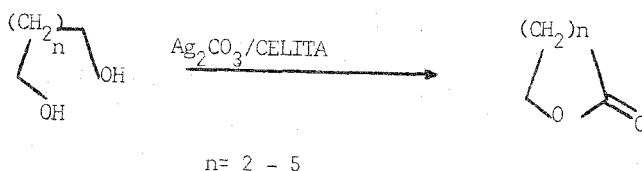


80%

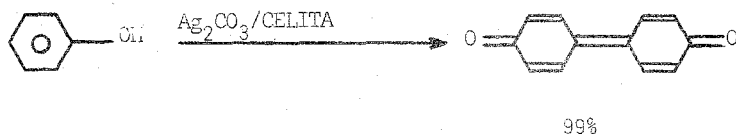
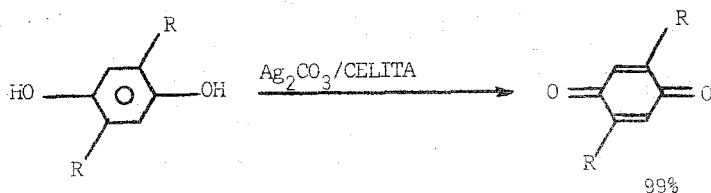


60 - 80%

- c) Dentro de las reacciones más valiosas del reactivo de Fetizon, está la oxidación de  $\alpha, \omega$ -dioles para dar lactonas<sup>7</sup>, vía formación y oxidación del lactol correspondiente:



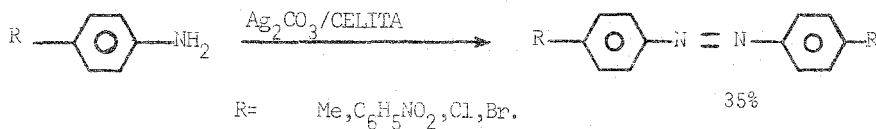
- d) El sistema  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celita}$  ha mostrado ser un excelente reactivo para la oxidación de hidroquinonas a quinonas y de la misma manera para la oxidación copulativa de fenoles<sup>8</sup>:



- e) La oxidación con  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Celita}$  de aminas, y otras entidades nitrogenadas<sup>9, 10</sup>, dá resultados ampliamente predecibles y comparables a aquellos obteni

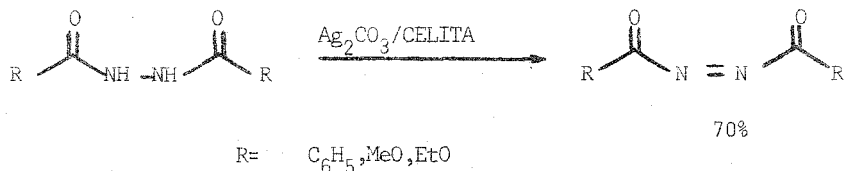
dos con agentes oxidantes de un "sólo electrón",  
así por ejemplo:

i) Las anilinas dan Arilazocompuestos:

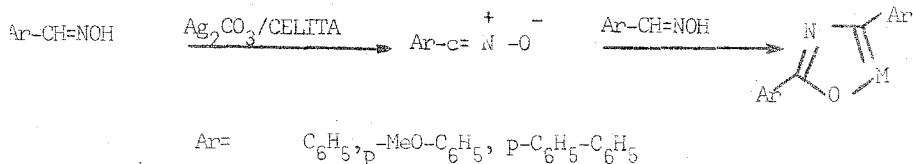


ii) Las hidrazinas generan el correspondiente azo-compuesto:

i.) Hidrazinas que generan el correspondientes azocompuesto:

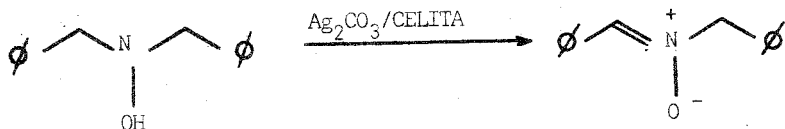


iii) Las arilaldoximas forman oxadiazoles:



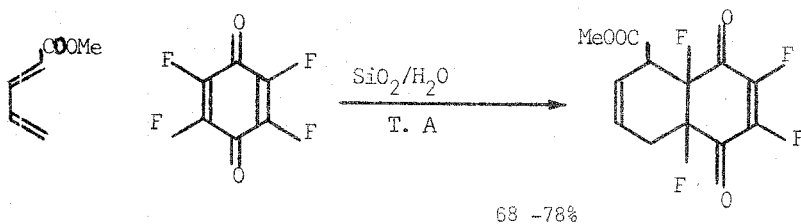


iv) Las hidroxilaminas producen nitronas:

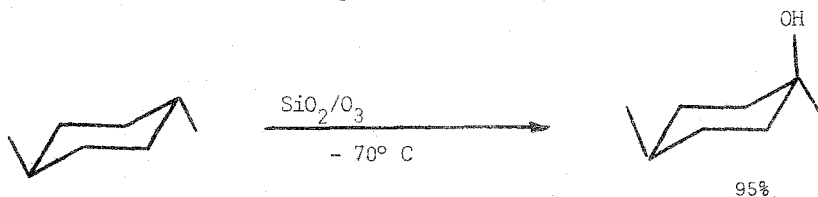


2. Además del Reactivo de Fetizon existen otros sistemas de reactivo soporte tal y como se indicó en la Tabla 1. A continuación se presenta un vasto número de ejemplos de reactivos soportados, tratando de resaltar en cada uno de ellos su utilidad sintética.

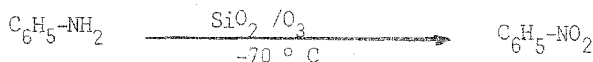
a)  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ <sup>11</sup>: Este sistema implica de alguna manera la presencia de hidratos de Silicio ó ácidos silícicos los cuales deben considerarse el reactivo soportado, responsable de reacciones tales como la de Diels y Alder que se muestra a continuación:



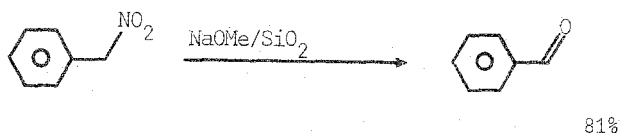
b)  $O_3/SiO_2$ : El ozono reacciona lentamente con hidrocarburos saturados para formar preferentemente alcoholes de tipo terciario. Sin embargo este proceso se ha utilizado poco debido a la baja solubilidad del ozono en los disolventes orgánicos comunes. Por otro lado, aprovechando la amplia tendencia a ser soportado por la Silice a muy bajas temperaturas ( $-70^\circ C$ ) se ha aprovechado dicho sistema para efectuar tales hidroxilaciones<sup>12</sup> con excelentes resultados.



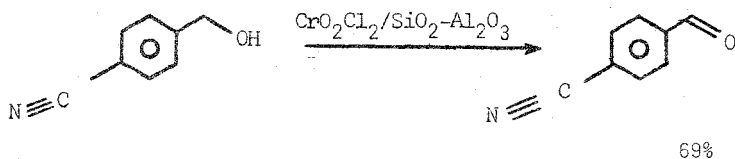
Este mismo sistema ha sido utilizado para oxidar aminas<sup>13</sup> al correspondiente nitro compuesto obteniéndose rendimientos moderados.



- c)  $\text{NaOMe}/\text{SiO}_2$ <sup>14</sup>: Este sistema es un medio ideal para efectuar la oxidación de Nef, obteniéndose excelentes rendimientos de las entidades carbonílicas.

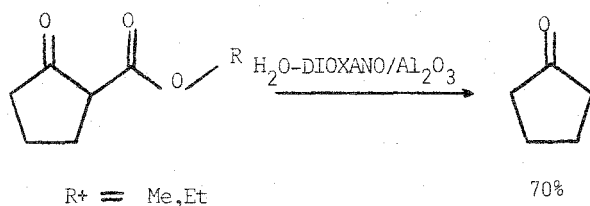


- d)  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>15</sup>: Filippo y Chern demostraron que el sistema aquí presentado es un reactivo mucho más selectivo para la oxidación de alcoholes que el mismo cloruro de Cromilo en solución.



- e)  $\text{H}_2\text{O-Dioxano}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>16</sup>: Con este sistema Grene, et. al., desarrollaron un proceso de descarboxialquilación de  $\beta$ -Ceto ésteres, haciéndose notorio que los ésteres etílicos reaccionan más lentamente

que los ésteres metílicos.



- f)  $\text{R-YH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>17, 18</sup>: El presente sistema implica alcoholes, tioles, amins o ac. acético soportados en Alúmina. Dichos sistemas se han utilizado para la apertura de anillos de oxirano. Desde el punto de vista sintético los resultados más significativos son los descritos por Posner y sus colaboradores. Algunos de los resultados se presentan en las tablas 3 y 4.

TABLA No. 3  
 APERTURA DE OXIRANOS CON EL SISTEMA R-YH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>17</sup>

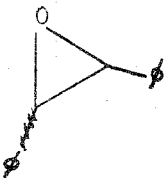
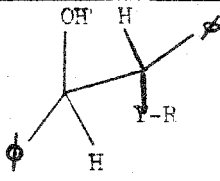

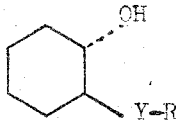

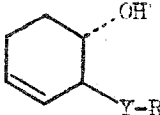

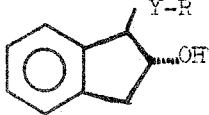
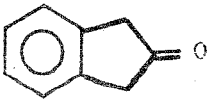
OXIRANO	NUCLEOFILO (R-YH)	PRODUCTO	RENDIMIENTO %
	MeOH EtSH n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -NH <sub>2</sub> AcOH		74 69 47 59
	MeOH C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH EtSH n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub> AcOH		66 47 78 73 69 74

TABLA No. 4


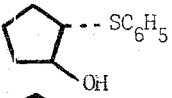

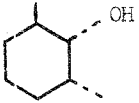
APERTURA DE OXIRANOS ASIMETRICOS CON EL SISTEMA R-YH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>18</sup>

OXIRANO	NUCLEOFILO (R-YH)	PRODUCTO	RENDIMIENTO %
	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> OH n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -NH <sub>2</sub> AcOH		67 75 53
	MeOH n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -NH <sub>2</sub> AcOH		97 95
			

g) Cloral/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>19,21</sup>: Este sistema fue inicialmente estudiado por Posner para efectuar oxidaciones de alcoholes aún aquéllos que implican sistemas muy tensionados como el ciclobutanol. También algunos muy impedidos estericamente y algunos alcoholes con grupos funcionales relativamente fáciles de oxidar. Algunos ejemplos se presentan en la Tabla No. 5.

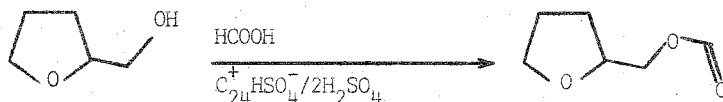
TABLA No. 5

OXIDACION DE ALCOHOLES CON CLORAL/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

SUSTRATO	% DE COMPUESTO CARBONILICO	REF.
	99	19
	65	20
	80	21
	69	21

h)  $\text{C}^+_{24}\text{H SO}_4^- / 2\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>22</sup>: Por electrólisis de ac. sulfúrico al 98% utilizando grafito como ánodo, se obtienen cristales de color azul intenso que pertene

cen al sistema aquí presentado. Dicho reactivo es un excelente catalizador para procesos de esterificación a temperatura ambiente.



98%

#### BENTONITA.

Origen y Clasificación<sup>23</sup>. - (Taylorita, Tierra de Fuller, Tonsil). Es una arcilla formada por la descomposición de la ceniza volcánica siendo su clasificación la siguiente:

Reino:	Mineral
Familia:	Silicatos
Subclase:	Filosilicatos
Grupo:	Montmorillonita
Especie:	Bentonita

Su descubrimiento data de Abril de 1905 en la proximidad de Moosburg Alta Baviera (Alemania). Los análisis químicos de varios laboratorios confirmaron que estas arcillas son iguales a la Tierra Fuller en Estados Unidos.

El término Bentonita se aplica para una Montmorillonita plástica altamente coloidal encontrada cerca del Fuerte

Benton en Wyoming. Actualmente muchos geólogos o mineralogistas utilizan el término Bentonita para cualesquier Montmorillonita.

Estructura y Composición<sup>24</sup>. La Bentonita es una hidroxialuminosilicato ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) de varias capas tetrahédricas de silicio rodeadas de oxígeno y una capa de aluminio octahédrica también rodeada de oxígeno y entre cada capa de aluminosilicato suele quedar intercaladas moléculas de agua (fig. No. 1).

Tomando en consideración el reemplazamiento de algunos iones de aluminio o silicio por iones  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  y  $\text{Fe}^{++}$ , debe esperarse que la capa de aluminio tenga mayor carga negativa. Dichas cargas negativas se encuentran neutralizadas por cationes que generalmente suelen ser de metales alcalinos y/o alcalinoterreos, los cuales están entre las cargas negativas de las diferentes capas dando por consecuencia la conexión entre éstas últimas. Un cristal normalmente contiene nueve capas de hidroxialuminosilicato.

En nuestro país existen varios yacimientos localizados en zonas áridas que se han venido explotando desde 1965 por la Compañía TONSIL MEXICANA S.A. de C.V., precisamente en base al nombre de esta compañía en México comercial y común



mente a la Bentonita se conoce como TONSIL<sup>25</sup>. Dicha compañía presenta varios tipos de Bentonita que se obtiene según el tratamiento al que se somete la arcilla natural (Tabla No. 2).

TABLA No. 2

TIPOS DE TONSIL (BENTONITA MEXICANA) Y ALGUNAS PROPIEDADES.

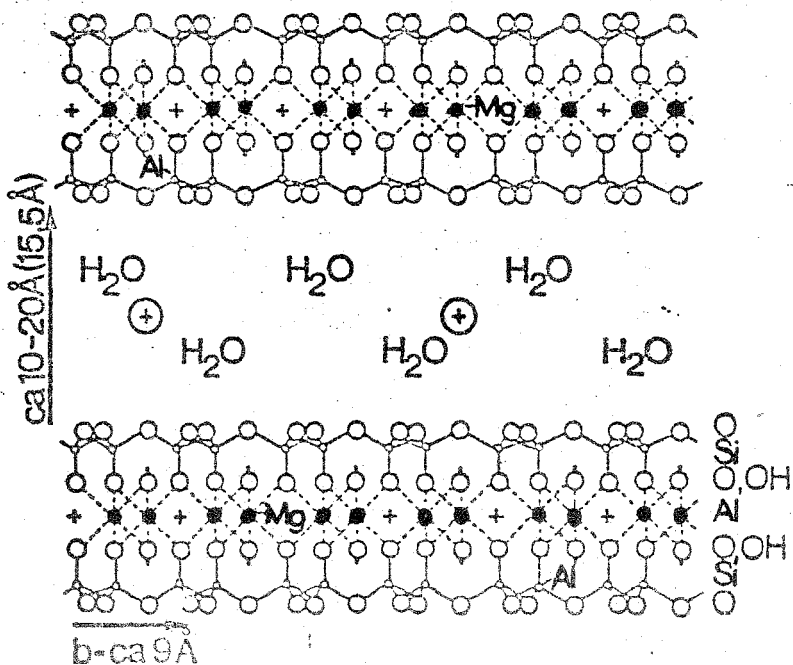
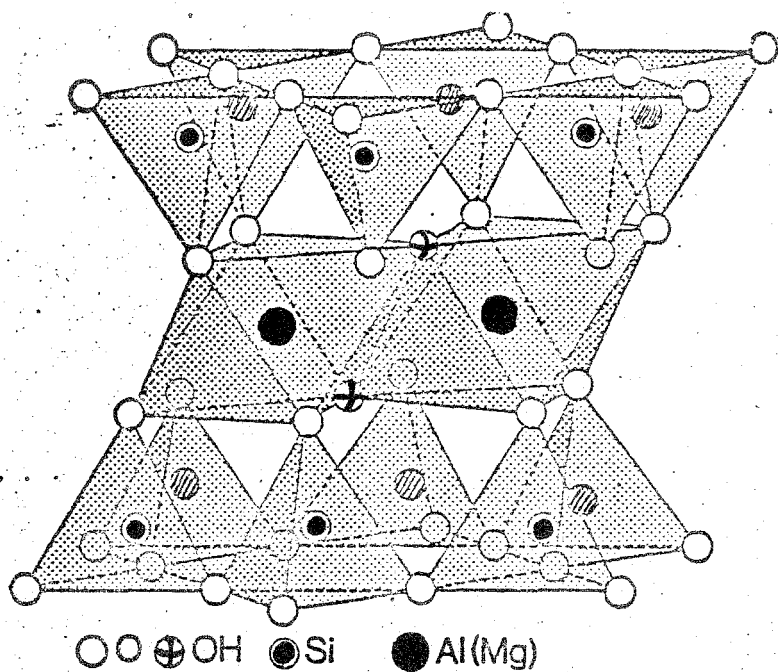
ESPECIFICACIONES	T O N S I L			
	"A"	L-80	Optimum	Op. Extra
Densidad Aparente (g/ml)	0,495	0.495	0.490	0.500
Contenido de Humedad %	7.5	7.5	8.5	8.5
Acidez %	0.0	0.007	0.018	0.225
Velocidad de Filtrado (min.)	1'15"	1'10"	1'00"	0'45"
Retención de Aceite %	37.5	37.5	38.5	38.5
pH	6.8	6.0	3.5	3.0
Retiene la malla 100%	1.6	1.5	1.5	1.4
Retiene la malla 150%	7.8	8.0	7.9	8.0
Retiene la malla 200%	17.7	17.6	17.8	17.5
Retiene la malla 230%	24.1	24.1	24.1	14.2
Retiene la malla 325%	38.5	38.3	38.1	38.2
Sílice %	73.5	65.4	71.5	72.5
Alúmina %	11.1	15.2	13.5	13.0
Hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	4.8	5.1	4.5	5.0
Oxido de Magnesio %	-	-	1.2	1.5
Oxido de Calcio %	2.5	4.0	2.3	0.8
Productos de Calcinación %	7.3	8.7	7.0	7.2

Usos. Las bentonitas son de un alto valor comercial muy particularmente en la Industria de los aceites comestibles para su proceso de decoloración y blanqueo, procesos que va-

rían según la característica de la tierra utilizada.

De una manera muy general el aceite a decolorar debe secarse al vacío antes de decolorarse ya que altas concentraciones de agua reducen la actividad de la bentonita. Dicha decoloración normalmente se realiza entre 70 y 150°C con un tiempo de contacto promedio de 30 minutos.

Más recientemente en los últimos cinco años el Tonsil (Bentonita)<sup>26</sup> se ha venido utilizando como soporte para la cromatografía en columna y como reactivo para la apertura estereoespecífica y regioselectiva de Oxiranos<sup>27</sup>.



(fig No. 1 ) ESTRUCTURA DE LA BENTONITA

## PARTE EXPERIMENTAL

- 1.- Obtención del Cloruro de Cromilo
- 2.- Cloruro de Cromilo soportado en Bentonita
- 3.- Carbonato de Plata soportado en Bentonita
- 4.- Obtención de oximas
- 5.- Desoximación oxidativa con  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ /BENTONITA
- 6.- Desoximación oxidativa con  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ /BENTONITA
- 7.- Oxidación de alcoholes con  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ /BENTONITA
- 8.- Oxidación de anilinas con  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ /BENTONITA

## PARTE EXPERIMENTAL

La pureza de los productos y el desarrollo de las reacciones se determinaron por CPF utilizando Cromatoplacas de Silicagel F-54, usando como reveladores Sulfato Cérico al 1% en ac. sulfúrico 2N y/o vapores de yodo.

Las cromatografías en columna se realizaron con Gel de Sílice granulos de 0.2-0.5 mm (35-70 Mallas), utilizando como eluyente diferentes proporciones del Sistema AcOEt-HEXANO. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher Jones. Todos los productos fueron caracterizados por sus correspondientes espectros de masas y su espectroscopía infrarroja utilizándose respectivamente un Espectrómetro de Masas Hitachi Perkin Elmer, mod. RMU-7H y un Espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer, modelo 337, utilizando como disolvente al Cloroformo y KBr si la técnica utilizada fue pastilla. Es conveniente mencionar que debido a la simplicidad de los productos y a la gran cantidad de los mismos no se consideró adecuado anexar la espectroscopía correspondiente.

PREPARACION DEL CLORURO DE CROMILO<sup>28</sup>. - Una solución de 150 g de Trióxido de Cromo (VI) en 100 ml de agua se colocan en un matraz de tres bocas provisto de: Un embudo de separación, un agitador magnético y un tubo para eliminar vapores. A esta solución se le adicionan 330 ml de ácido clorhídrico a través del embudo de separación enfriando la solución a 0°C enseguida se adicionan 450 ml de ácido sulfúrico concentrado gota a gota, manteniendo la agitación y el enfriamiento. La velocidad de adición del ácido sulfúrico se regula de tal manera que la temperatura de reacción no pase de 15-20°C. Cuando todo el ácido sulfúrico se ha adicionado, la mezcla de reacción se trasfiere a un embudo de separación y se deja en reposo. En el momento que se hayan separado dos capas, la inferior (Cloruro de Cromilo) se vierte dentro de un matraz para su posterior destilación, la fracción que se destila entre 115-116°C a 735 mm Hg es Cloruro de Cromilo, la cual posteriormente se disuelve en Tetracloruro de Carbono para tener una solución  $3.3 \times 10^{-3}$  M.

CLORURO DE CORMILO SOPORTADO EN BENTONITA.- A una solución de 70 ml de Cloruro de Cromilo en Tetracloruro de Carbono ( $3.3 \times 10^{-3}$ M) se agregan 100 g de Bentonita (Tonsil Optimum Extra), se agita la mezcla hasta que la Bentonita adsorba el máximo de oxidante, el excedente se elimina por evaporación a presión reducida. El reactivo se lava varias veces con

benceno anhidro y se seca nuevamente, este soporte así preparado tiene una concentración aproximada de  $3.3 \times 10^{-5}$  moles de Cloruro de Cromilo/g de Bentonita.

CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN BENTONITA.- Básicamente la preparación del reactivo soporte se lleva a cabo por la reacción de Nitrato de Plata y el Carbonato de Sodio, al estar en medio acuoso junto con el soporte inorgánico (BENTONITA) se crea una situación en la que el precipitado  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  es fuertemente adsorbido en la superficie de Tonsil. Una solución de 34 g de Nitrato de Plata en 200 ml de agua destilada se agita mecánicamente adicionándose 30 g de Bentonita (Tonsil Optimum Extra). A esta suspensión homogénea se le adiciona lentamente una solución de 30 g de Carbonato de Sodio Decahidratado en 300 ml de agua destilada, cuando la adición es completa, la suspensión continúa agitándose durante 10 ó 15 minutos más. El producto se filtra y se lava primeramente con agua bidestilada y después con eter absoluto, para posteriormente empaparse con Benceno anhidro el cual se elimina por destilación a presión reducida. Finalmente, el reactivo Carbonato de Plata/Bentonita se guarda en un recipiente de vidrio color ambar en atmosfera inerte. Dicho reactivo es un sólido amarillo-verdoso el cual presenta una gran facilidad para su filtrado, lavado y manejo en general.

## PREPARACION DE OXIMAS

a. Oximas no acetiladas<sup>29</sup>.-

i) 20 g de Clorhidrato de Hidroxilamina se disuelve en 120 ml de agua, se añaden 10 ml de solución de hidróxido de Sodio al 10% y 8 g de aldehído ó cetona. Si el compuesto es insoluble en agua, se añade a la mezcla el etanol justamente necesario para obtener una solución transparente. La mezcla se calienta en baño de vapor durante 20 a 30 minutos, enseguida se enfría a temperatura ambiente ó en un baño de hielo. Los cristales se filtran y recrystalizan de H<sub>2</sub>O, MeOH/H<sub>2</sub>O ó Me OH.

ii) Una mezcla de 8 g de aldehído ó cetona, 8 g de Clorhidrato de Hidroxilamina, 40 ml de Piridina (recién destilada y seca) y 40 ml de Etanol absoluto se calienta a reflujo durante dos horas en un baño de vapor. Los disolventes se eliminan con corriente de aire y dentro de una campana; el residuo se tritura con 40 ml de agua helada y se filtra, la oxima recrystaliza de MeOH, EtOH/H<sub>2</sub>O ó EtOH.

b. Oximas acetiladas<sup>30</sup>.- La oxima pura se disuelve en un peso equivalente de Anhídrido acético (en algunos casos



se le agregan unas gotas de ác. Clorhídrico conc.). La solución se calienta ligeramente en un baño de vapor, enseguida se deja a temperatura ambiente por 5 ó 10 minutos, se añade suficiente hielo y solución saturada de carbonato de sodio, el precipitado obtenido, se filtra lavándose varias veces con agua fría hasta que el olor del anhídrido acético desaparece. El producto recristaliza con Metanol.

DESOXIMACION OXIDATIVA CON  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ /BENTONITA.- Se mezclan 10 g de  $\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ /Bentonita con 75 ml de Benceno Anhidro con agitación constante. A esta suspensión se le adicionan 1.2 g de oxima previamente disuelta en 25 ml de Benceno anhidro, la mezcla se calienta a reflujo, el desarrollo de la reacción se lleva a cabo por cromatografía en capa fina, en el momento que toda oxima reacciona, la mezcla de reacción se filtra, lavándose el sólido primero con benceno y después con acetona, con el propósito de extraer el producto que pudiera quedar absorbido en la Bentonita. Se juntan las fracciones procediéndose a la evaporación de los disolventes y la purificación del producto por medio de recristalización, destilación y/o cromatografía en columna (Tabla No. I).

DESOXIMACION OXIDATIVA CON  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ /BENTONITA.- Se mezclan 10 g de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ /Bentonita en 75 ml de Benceno anhidro con agitación constante. A esta suspensión se le adicionan 1.2 g de

oxima previamente disuelta en 25 ml de Benceno anhidro. La mezcla se calienta a reflujo, el desarrollo de la reacción se lleva a cabo por cromatografía en capa fina, en el momento que toda la oxima reacciona, la mezcla de reacción se filtra, lavándose el sólido primero con Benceno y después con acetona, con el propósito de extraer el producto que pudiera quedar absorbido en la Bentonita. Se juntan las fracciones procediéndose a la evaporación de los disolventes y a la purificación del producto por medio de recristalización, destilación y/o cromatografía en columna (Tabla No. I).

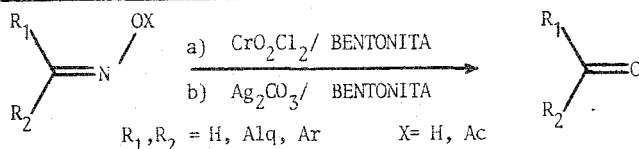
OXIDACION DE ALCOHOLES CON  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ /BENTONITA.- A temperatura ambiente y con agitación magnética se prepara una mezcla de aproximadamente 5 g del alcohol con 90 ml de Diclorometano y 15 g de reactivo soportado, sometiéndose posteriormente a reflujo. El avance de la reacción se lleva a efecto mediante cromatografía en capa fina. Se filtra la mezcla de reacción; una vez seca la Bentonita se lava con acetona con el objeto de extraer el posible producto adsorbido, se juntan las disoluciones haciéndose pasar por una capa de celita y carbón activado. Al filtrado se hacen lavados con agua destilada secándose la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro, eliminándose éste último por filtración y siendo el disolvente posteriormente evaporado. El producto se purifica ya sea por recristalización, destilación a presión reducida y/o cromato

grafía en columna (Tabla No. II).

OXIDACION DE ANILINAS CON  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ /BENTONITA.- A una disolución de aproximadamente 1 g de anilina en 120 ml de benceno anhidro se le agregan a temperatura ambiente 30 g de reactivo soportado. Se somete la mezcla a reflujo siguiéndose la reacción por cromatografía en capa fina, terminada la reacción, la mezcla se filtra sobre celita, al sólido se le hacen extracciones con acetona. Las disoluciones se juntan evaporándose el disolvente, los componentes de la mezcla producto se separan por cromatografía en columna (Tabla No. III).

TABLA No. I

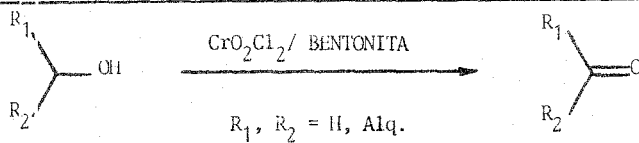
- a) DESOXIMACION OXIDATIVA CON CLORURO DE CROMILO SOPORTADO EN BENTONITA  
 b) DESOXIMACION OXIDATIVA CON CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN BENTONITA



SUSTRATO	PRODUCTO	RENDIMIENTO (%)		TIEMPO (hrs.)	
		a)	b)	a)	b)
		70	70	8	10
		70	70	3	3
		75	75	4	4
		65	70	2	2
		55	55	5	5
		50	55	6	6
		75	70	2.5	3
		70	70	6	6
		75	75	4	4
		20	25	12	12
		70	70	4	4
		30	30	18	24

TABLA No. II

OXIDACION DE ALCOHOLES CON CLORURO DE CROMILO SOPORTADO EN BENTONITA



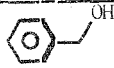

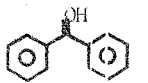
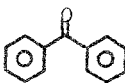
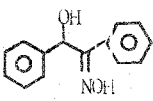
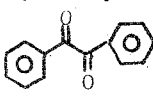


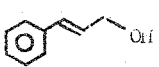
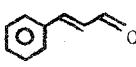
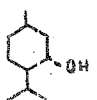
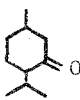








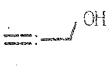

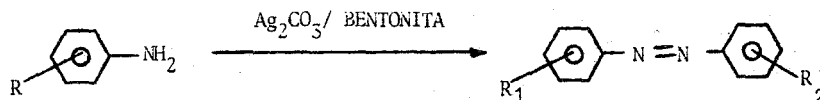
SUSTRATO	PRODUCTO	RENDIMIENTO %	TIEMPO Hrs.
		67	2
		75	2.5
		80	2
		85	2
		60	3
		70	4
THPO 	THPO 	65	4
Et O 	Et O 	65	4
		70	3
		65	3
		65	3

TABLA No. III

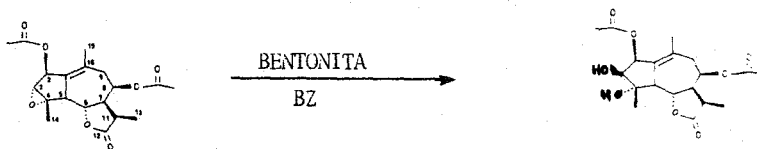
OXIDACION DE ANILINAS CON CARBONATO DE PLATA SOPORTADO EN BENTONITA



SUSTRATO R	PRODUCTO		RENDIMIENTO %	TIEMPO Hrs.
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		
H	H	H	20	3.5
4-Cl	4-Cl	4'-Cl	15	6
4-Br	4-Br	4'-Br	15	6
4-I	4-I	4'-I	15	6
4-Me	4-Me	4'-Me	32	1
2-Me	2-Me	2'-Me	15	5.5
4-OMe	4-OMe	4'-OMe	35	1
4-NO <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub>	4'-NO <sub>2</sub>	0.5	38

## D I S C U S I O N

Desde el punto de vista sintético, el uso del "Ton sil" como soporte para reactivos soportados ("clayfens") se hace patente al revisar la Literatura Química, ya que es mínimo el uso de éste para tal efecto, y como reactivo para la apertura regioselectiva y estereoespecífica de oxiranos (Esquema No. 1).



(Esquema No. 1)

De los reactivos soportados que aquí se presentan, destaca el hecho de que el soporte es de Producción Nacional y en consecuencia muy asequible y de bajo precio en comparación a otros soportes<sup>1</sup> "comunes" que suelen ser de importación. Otro aspecto muy importante de estos reactivos soportados es que tanto la estabilidad del  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  como del  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  se ven ampliamente incrementadas y al mismo tiempo se ven muy favorecidos su manejo y su almacenaje, lo que se pone

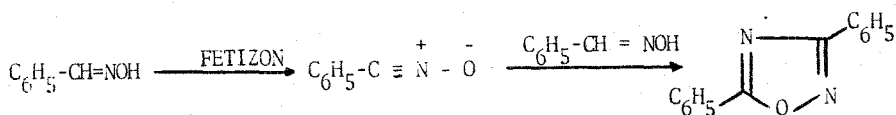
de manifiesto por: el período tan amplio que tienen desde su preparación hasta la fecha (aprox. 3 años) sin haber perdido su actividad, y la facilidad o simplicidad de las reacciones que implican su uso.

De los procesos desoximativos que aquí se presentan (Tabla No. 1) hay que resaltar que son los primeros que implican el uso de un reactivo soportado con tal objetivo. En cuanto a los productos de reacción de estos dos procesos desoximativos ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -BENTONITA,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ -BENTONITA) hay que indicar que se generan las entidades carbonílicas correspondientes con rendimientos análogos a otros procesos de tipo oxidativo. Los productos formados se caracterizaron por sus correspondientes Espectroscopía Infrarroja y Espectrometría de Masas; en el aspecto espectroscópico tanto de estas reacciones como las de los sustratos, es necesario indicar que no se presentan los espectros correspondientes ni se hace la discusión al respecto, debido primeramente a la sencillez o simplicidad de las entidades orgánicas involucradas y en segundo lugar al vasto número de ellas.

Respecto a los procesos se denota una amplia aplicabilidad de los mismos, tomando en cuenta la gran diversidad de sustratos (Tabla No. 1). Otro aspecto que llama la atención particularmente con el  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -BENTONITA es que no hay



formación de oxadiazoles que es un proceso característico del reactivo de Fetizon (Esquema No. 2).



(Esquema No. 2)

Respecto a la oxidación de alcoholes con  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ -BENTONITA hay que hacer notar el hecho de que se incrementa la estabilidad del cloruro de Cromilo en comparación a cuando se utiliza en solución de tetracloruro de carbono. Por otro lado, el reactivo se manifiesta como quimioespecífico para ciertos grupos ya que tal y como se observa en la (Tabla No. 2) ciertos grupos lábiles al medio ácido no se ven afectados tal es el caso del éter de piranilo, el anillo de oxol y también muy particularmente los sistemas olefínicos que fácilmente son oxidados por el cloruro de cromilo cuando no se encuentra éste soportado

Finalmente, la oxidación de anilinas con  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -BENTONITA (Tabla No. III) es un estudio todavía incompleto, y se continúa trabajando al respecto. Sin embargo, resaltan por el momento el hecho de que si se utiliza el  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sin soportar se complica la purificación de los productos, y

por otro lado, si se utiliza como reactivo de FETIZON los rendimientos son comparativos pero existe una diferencia favorable en los tiempos de reacción<sup>9,10</sup> para el reactivo  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ /BENTONITA.

## C O N C L U S I O N E S

1. La Bentonita Mexicana (Tonsil Optimum Extra) se manifiesta como un soporte: versátil, barato y de origen Nacional.
2. El Cloruro de Cromilo que normalmente se usa en disolución es de muy poca estabilidad por lo que se recomienda ampliamente su uso soportado en Bentonita puesto que se incrementa enormemente su estabilidad por largos períodos de tiempo, (al momento del presente informe el reactivo tiene aproximadamente tres años de haber sido preparado sin perder su actividad).
3. Los métodos de desoximación oxidativa que aquí se presentan bien pueden considerarse como los primeros de su tipo, ya que no hay evidencias en la Literatura Química de alguno que haga uso de un reactivo soportado.
4. El Carbonato de Plata soportado en Celita generalmente reacciona con Ariladoximas para dar 1,2,4-Oxadiazoles, sin embargo, al utilizar como soporte a la Bentonita se obtienen las correspondientes entidades carbonílicas.

5. La oxidación de anilinas con Carbonato de Plata en Celita implica tiempos prolongados de reacción a diferencia de cuando se utiliza como soporte la Bentonita.

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

- 1.- A. Mc Killan and D. W. Young, Review on Supported Reagents, *Synthesis*, 401-500 (1979)
- 2.- M. Fetizon, M. Golfier., C. R. Acad. Sci. Ser. C., 267 (1968)
- 3.- F. J. Kokis et al., J. Org. Chem. 39 523 (1974)
- 4.- M. Fetizon, M. Golfier, J.M. Louis., J. Heterocycl. Chem. 13, 525 (1976).
- 5.- M. Fetizon, M. Golfier, J. M. Louis, J. Chem.Soc. Chem. Commun.-- 1102(1968)
- 6.- J. M. Tronchet, J. Tronchet, A. Birkhauser, *Helv. Chim. Acta.*, 53 1489 (1970)
- 7.- M. Fetizon, M. Golfier, J. M. Louis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. -- 1118 (1969)
- 8.- V. Balogh, M. Fetizon, M. Golfier, *Angew. Chem.* 81 423 (1969); *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 8 444 (1969)
- 9.- M. Fetizon, M. Golfier, R. M. Icent, I. Papadakis, *Tetrahedron* 31 -- 165 (1975)
- 10.- M. Hedayatullah, J.P. Dechatre, L. Denivalle, *Tetrahedron Lett.* 2039(1975)
- 11.- M. Hudlicky, J. Org. Chem. 39 3461 (1974)
- 12.- Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, T.H. Varkony, J. Org.Chem. 40 2141- (1975)
- 13.- E. Keinan, Y. Mazur, J. Org. Chem. 42 844 (1977)
- 14.- E. Keinan, Y. Mazur, J. Am. Chem. Soc. 99 3861 (1977)

- 15.- J. S. Filippo, Jr., C. I. Chem, J. Org. Chem. 42 2182 (1977)
- 16.- A. E. Greene, A. Cruz, P. Crabbé, Tetrahedron Lett. 2707 (1976)
- 17.- G.H. Posner, D. Z. Rogers, J. Am. Chem. Soc. 99 8208 (1977)
- 18.- G. H. Posner, D.Z. Rogers, J. Am. Chem. Soc. 99 8214 (1977)
- 19.- G.H. Posner, M. J. Chapdelaine, Synthesis 555 (1977)
- 20.- G.H. Posner, R. B. Perfetti, A. N. Runquist Tetrahedron Lett. -  
3499 (1976)
- 21.- G.H. Posner, M. J. Chapdelaine, Tetrahedron Lett. 3227 (1977)
- 22.- J. Bertin, H. B. Kagan, J. L. Luche, R. Setton, J. Am. Chem. Soc --  
96 8113 (1974)
- 23.- McGraw-Hill Encyclopedia Of Geological Sciences, Mc Graw-Hill, U.S.A.  
(1978)
- 24.- "Mineralogy Concepts, Descriptions, Determinations" L.G. Berry, and  
B. Mason., W.H. Freeman and Company, San Francisco (1959)
- 25.- Tierras decolorantes super-activas, Tonsil Mexicana, S. A. de C. V.,  
Puebla, México: Apartado Postal 19-201, México, D.F., México. Telex  
01771020 TOMESA, MEX.
- 26.- Comunicación Personal con: Dr. Alfredo Ortega y Dr. Manuel Salmón,  
Instituto de Química, U.N.A.M.
- 27.- M. Salmón, G. Penieres. R. Miranda, C. Alvarez, J. Heterocyclic -  
Chem. 18 ., 1475 (1981)
- 28.- Sisler H.H. Inorganic Synthesis Vol. II. Mc Graw-Hill Book Co. Inc.  
N.Y. (1946)

- 29.- Shriner R. L., Fuson R. C. y Curtin D. Y. "Identificación Sistemática de Compuestos Organicos" 4ta. Edición. Ed. Limusa, Wiley, -- México (1977)
- 30.- a) Ch. R. Hanser and E. Jordan., J. Am. Chem. Soc., 57 2450 (1935)  
b) R.P. Barnes and A. H. Blatt., J. Am. Chem. Soc., 1330 (1935)