



# Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

REACCIONES DE ALDEHIDOS ALFA,BETA NO SATURADOS CON  
DIAZOMETANO EN PRESENCIA DE ACETATO DE PALADIO-II

## T E S I S

Que para obtener el Título de

Q U I M I C O

p r e s e n t a

MATEO GONZALEZ ORNELAS

México, D. F.

1983



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.

## C O N T E N I D O

INTRODUCCION . . . . .	3
PARTE TEORICA . . . . .	6
DISCUSION . . . . .	15
PARTE EXPERIMENTAL . . . . .	28
CONCLUSIONES . . . . .	40
BIBLIOGRAFIA . . . . .	42

I INTRODUCCION

## I.- INTRODUCCION:

Este trabajo ha sido impulsado por el interés que existe hoy en día en encontrar nuevos métodos para la preparación de compuestos o construcción de moléculas, que puedan resultar más sencillos y eficientes que los tradicionales ya conocidos y que vengan a ayudar en trabajos de síntesis más elaborados.

Hasta ahora, se han estudiado las reacciones de diazocompuestos con alquenos que contienen dobles ligaduras conjugadas<sup>1</sup>, cicloalquenos con anillos tensionados<sup>2</sup> y compuestos carbonílicos  $\alpha, \beta$  no saturados, tales como ésteres y cetonas<sup>3</sup> en presencia de acetato de paladio-II como catalizador. Todas estas reacciones dan como producto los ciclopropanos correspondientes por adición del diazocompuesto a la doble ligadura presente.

Debido a la gran semejanza que existe entre los aldehídos  $\alpha, \beta$  no saturados y las cetonas del mismo tipo, ya que los aldehídos también son compuestos carbonílicos, y dado que no se han publicado trabajos sobre este tipo de reacciones con diazocompuestos en presencia de acetato de paladio-II como catalizador, se efectuaron pruebas con algunos aldehídos  $\alpha, \beta$  no saturados para ver si siguen el modelo establecido por los otros compuestos relacionados que se han estudiado, o si existen diferencias en cuanto a condiciones de

reacción, rendimientos o productos obtenidos.

Por tanto, este trabajo constituye una aportación al estudio de las reacciones de diazocompuestos catalizadas con acetato de paladio-II.

II PARTE TEORICA

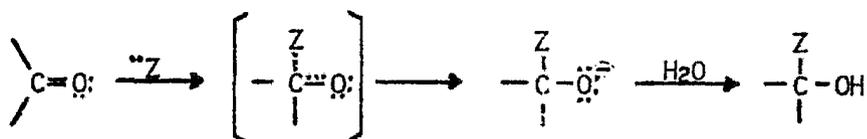
## II.- PARTE TEORICA:

Los aldehidos son compuestos de fórmula general;

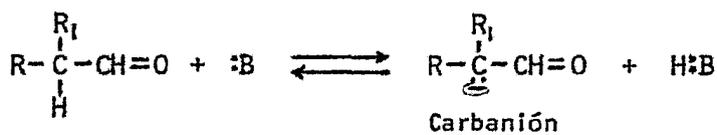


donde el grupo R puede tener muy diversas características estructurales, puede ser saturado, insaturado, alifático cíclico, aromático y de estructura muy simple hasta muy compleja.

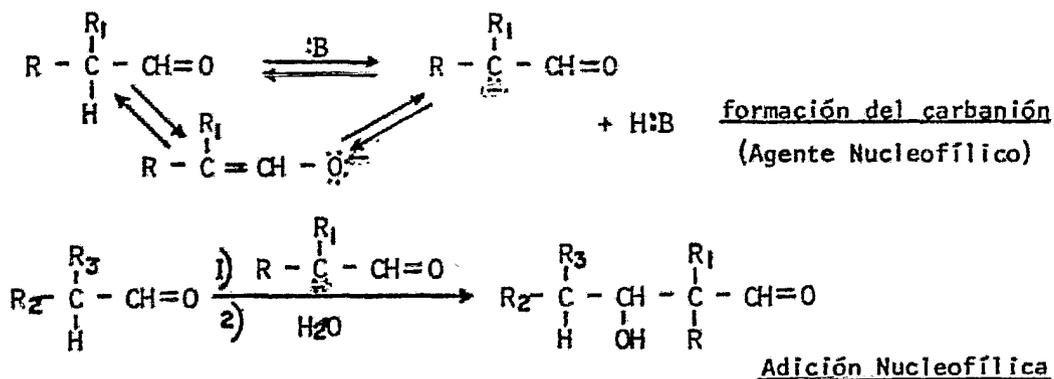
Estos compuestos, por contener el grupo carbonilo  $C = O$ , son catalogados dentro de un grupo muy extenso denominado de "Compuestos Carbonílicos", dentro del cual, se encuentran también las cetonas, los ácidos carboxílicos, ésteres, anhídridos etc. Este grupo carbonilo presente en los aldehidos, determina grandemente sus propiedades físicas y químicas, tales como el alto momento dipolar debido a la distribución electrónica no uniforme de la unión carbono-oxígeno; el alto punto de ebullición con respecto a compuestos no polares de peso molecular semejante se debe a la polaridad mencionada; el grupo carbonilo es también el responsable de la gran facilidad con que intervienen en reacciones de adición nucleofílica ya que, debido a la gran atracción electrónica que ejerce el átomo de oxígeno, ocasiona una deficiencia electrónica en el átomo de carbono, en el cual se origina un lugar ideal para el ataque de agentes nucleofílicos;

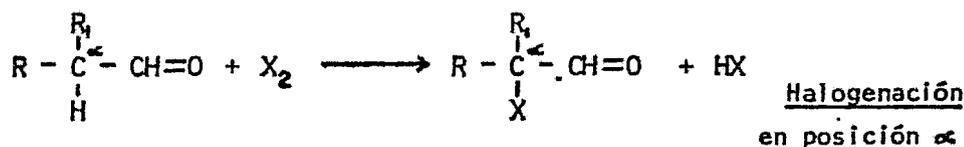


debido a esta misma atracción electrónica ejercida por el grupo carbonilo, los hidrógenos unidos al carbono  $\alpha$  con respecto a tal grupo carbonilo son hidrógenos con carácter ácido, los cuales salen muy fácilmente de la molécula en forma de protones mediante la acción de una base, dando lugar a la formación de carbaniones: gracias a esto, los aldehidos pue-



den intervenir en reacciones tales como la condensación aldólica y la halogenación. En la condensación aldólica se combinan la formación del carbanión y la adición nucleofílica:



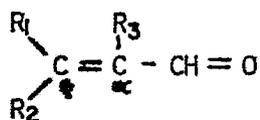


De todas estas propiedades de los aldehidos se deriva su gran importancia desde el punto de vista sintético, ya que con ellos se puede llevar a cabo un sinnúmero de reacciones obteniéndose así infinidad de compuestos con diversos grupos funcionales, importantes como tales o como intermediarios en síntesis más elaboradas. Además de la adición nucleofílica, la condensación aldólica y la halogenación, los aldehidos son de las sustancias que más fácilmente pueden ser oxidadas para dar los respectivos ácidos carboxílicos; también pueden sufrir reducciones para formar alcoholes o mas aún para dar hidrocarburos saturados. Otras reacciones muy comunes de los aldehidos son las condensaciones con derivados del amoniaco ( R - N H ) mediante las cuales se pueden obtener hidrazonas, oximas, semicarbazonas, iminas etc. Todas las reacciones antes mencionadas son clásicas para aldehidos, pero existe una gran variedad de reacciones específicas que se han llevado a cabo con ellos.

Los aldehidos se han considerado como el producto de oxidación de los alcoholes primarios y esta consideración tiene mucho fundamento ya que la oxidación de alcoholes pri

marios constituye uno de los principales métodos de obtención de aldehidos. Existen muchos otros métodos de preparación de aldehidos que varían desde la obtención de fuentes naturales hasta las obtenciones por métodos químicos como la ozonolisis de alquenos, la oxidación de estos mismos, reducción de nitrilos y de ésteres, oxidación de metil-bencenos y muchos otros métodos tanto generales como para síntesis de aldehidos específicos. Esta gran variedad de métodos de preparación de aldehidos constituye otro factor que habla de la gran importancia que tienen en el campo de la química sintética.

Los aldehidos  $\alpha$ ,  $\beta$  no saturados son un caso particular de aldehidos ya que, además de contener en su estructura la función aldehídica constituida por el grupo carbonilo, poseen un lugar de insaturación localizado entre los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$ , y su estructura esta representada con la siguiente fórmula:



donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , pueden ser de muy diversa estructura, desde la más simple que sería un átomo de hidrógeno hasta radicales de muy compleja estructura.

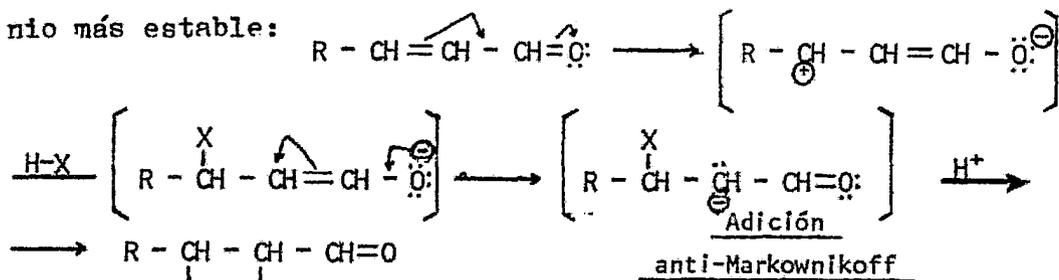
La presencia del doble enlace en este tipo de compuestos le confiere a la molécula propiedades físicas y químicas

adicionales con relación a los aldehidos saturados, tanto por la presencia de la doble ligadura en si, como por la conjugación que existe entre ésta y el doble enlace carbono-oxígeno del carbonilo. La química de estos compuestos guarda una estrecha relación con la química de los aldehidos saturados, pero obviamente tienen propiedades particulares, pues presentan no solo las características propias de ambos grupos funcionales, sino que, además, presentan otras propiedades debidas al sistema conjugado.

Las propiedades físicas de estos compuestos se ven afectadas grandemente por la presencia de ambos grupos, sobre todo en el aspecto espectroscópico, ya que presentan características muy particulares en espectros de R.M.N. y sobre todo en los espectros de ultravioleta.

En el aspecto químico tenemos algunas propiedades que ejemplifica la influencia de los dos grupos funcionales, por ejemplo, las reacciones de adición electrofílica, característica para los compuestos olefínicos, se llevan a cabo también con los aldehidos  $\alpha, \beta$  no saturados pero con algunas variaciones como son la menor reactividad en éste último caso y la orientación de la adición de los reactivos electrofílicos asimétricos donde el grupo positivo del reactivo generalmente se adiciona sobre el carbono  $\alpha$  mientras que el grupo negativo lo hace sobre el carbono  $\beta$ , siendo esta, una adición que va en contra de la regla de Markownikoff para

olefinas, pero que va de acuerdo con la regla del ión carbo--  
nio más estable:



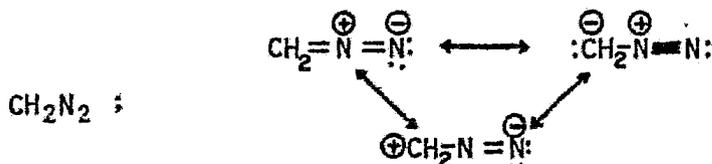
Otro ejemplo del efecto de ambos grupos funcionales, lo constituyen las reacciones de adición nucleofílica estudiado en el caso de los aldehidos saturados y que también se llevan a cabo con los  $\alpha, \beta$  no saturados, pero que en este caso, la adición en el carbono del carbonilo (adición 1, 2), se ve competida por la adición del nucleófilo al doble enlace en el carbono  $\beta$  (adición 1, 4).

El metodo general para la preparación de aldehidos  $\alpha, \beta$  no saturados, consiste en la deshidratación de los aldoles, - productos de la condensación aldólica. Además de éste método general, existen otros métodos particulares para la prepara-- ción de ciertos aldehidos específicos<sup>4,5</sup>.

Los aldehidos  $\alpha, \beta$  no saturados, son importantes, debi do a que intervienen en muchas reacciones como las ya mencio-- nadas y algunas otras generales y específicas tales como la reducción de ellos para formar los alcoholes alílicos corres-- pondientes, utilizando diferentes catalizadores<sup>6 a 9</sup>, la oxi-- dación para formar los ácidos  $\alpha, \beta$  no saturados correspon-- dientes<sup>10</sup>, alquilaciones directas de ellos<sup>11</sup>, diversas cicli--

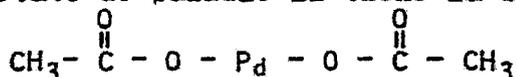
zaciones<sup>12 a 14</sup> y condensaciones<sup>15, 16</sup>, pero hasta ahora no se ha informado nada sobre la adición de diazometano catalizado con acetato de paladio-II.

El diazometano es un híbrido de resonancia, representado por las siguientes estructuras:



es una molécula dipolar sumamente reactiva, que se ha usado en múltiples reacciones, siendo las más comunes: la preparación de ésteres metílicos por reacción con ácidos carboxílicos<sup>17</sup>, la formación de éteres metílicos por metilación directa de alcoholes<sup>18 a 21</sup> y la expansión de cetonas tanto cíclicas como de cadena abierta<sup>22 a 28</sup>, además de otras muchas reacciones de menor importancia.

El acetato de paladio-II tiene la siguiente fórmula:



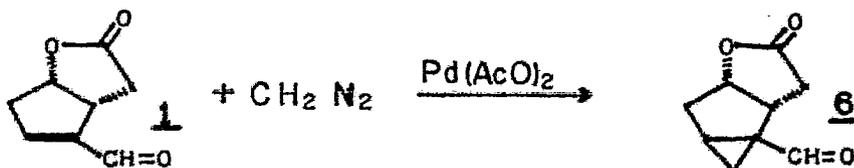
Su uso en el campo de la química orgánica ha sido bastante restringido, su principal uso como catalizador ha sido en la preparación de acetatos de alilo y vinilo<sup>29 a 33</sup> y en la formación de ciclopropanos con ciertos tipos de olefinas<sup>1,2</sup> y con compuestos carbonílicos  $\alpha, \beta$  no saturados, tales como ésteres y cetonas. Estas últimas reacciones con cetonas  $\alpha, \beta$  no saturadas tienen gran similitud con las llevadas a ca

bo en el presente trabajo, pues los reactivos son practica-  
mente los mismos, con la única diferencia de que nosotros  
usamos aldehidos  $\alpha, \beta$  no saturados en lugar de cetonas.

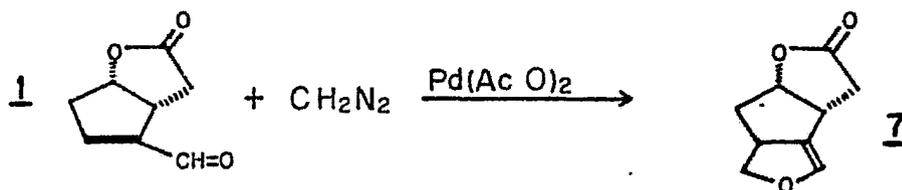
### III DISCUSSION

### III.- DISCUSION

Relacionado con otro trabajo de síntesis orgánica, nosotros queríamos preparar la ciclopropano-lactona 6 a partir del aldehído 1 (ecuación I), ya que en la literatura<sup>3</sup> se ha

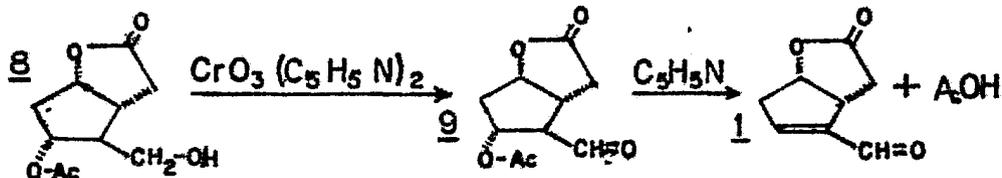


reportado que la reacción de cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$  no saturadas con diazometano en presencia de acetato de paladio-II como catalizador, da este tipo de compuestos; nos parecía interesante efectuar dicha reacción con el compuesto 1, no obstante no haber nada descrito en la literatura sobre esta reacción con aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$  no saturados, El producto de reacción obtenido, no mostró en el espectro de infrarrojo la banda de absorción del grupo aldehído, y el espectro de R.M.N., muestra un multiplete en 2.65 p.p.m. que integra para 4 protones, un multiplete en 3.43 p.p.m. que integra para 2 protones, un doblete en 4.15 p.p.m. que integra para 2 protones, un multiplete en 5.05 p.p.m. que integra para 1 protón y un simplete en 5.61 p.p.m. que integra para 1 protón. Estas señales están de acuerdo para la estructura 7, que corresponde al dihidrofurano-lactona y no a la ciclopropano-lactona (6) como se esperaba, además, el espectro de masas de este compues-



to, concuerda con el peso molecular de 7. En vista de este resultado inesperado se efectuaron reacciones con otros aldehidos  $\alpha, \beta$  no saturados cuyos resultados se discutirán a continuación.

La síntesis del aldehido 1 se llevó a cabo por oxidación del alcohol conocido (8) con reactivo de collins<sup>34, 35 36</sup> (ecuación III), formandose el compuesto intermediario 9, que

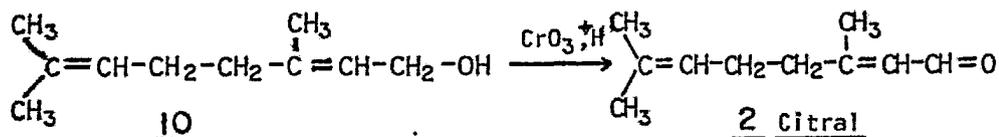


inmediatamente se transforma en el aldehido  $\alpha, \beta$  no saturado (1) por eliminación básica (Piridina) del grupo acetoxi. El aldehido 1 se obtuvo con un rendimiento de 21 % y fue identificado por R. M. N., la cual da señales distribuidas en la siguiente forma: un doblete en 2.65 p.p.m. que integra para 2 protones, un multiplete en 2.91 p.p.m. que integra para 3 protones, multipletes en 5.05 p.p.m. y 6.73 p.p.m. que integran para 1 protón cada uno y la señal característica del protón del carbonilo en 9.58 p.p.m.

Con este compuesto (1), se llevó a cabo la reacción de la ecuación II. El aldehido  $\alpha, \beta$  no saturado, se trató con

diazometano en presencia de acetato de paladio-II<sup>+</sup> a una temperatura de -10°C obteniéndose el compuesto 7 cuyos espectros de IR, R.M.N. y masas ya han sido descritas. El rendimiento de esta reacción fue de 17%.

Reaccion del citral.- El citral se sintetizó por oxidación del geraniol (10) siguiendo el método clásico de oxidación utilizando el reactivo de Jones<sup>4</sup> (ecuación IV). Median

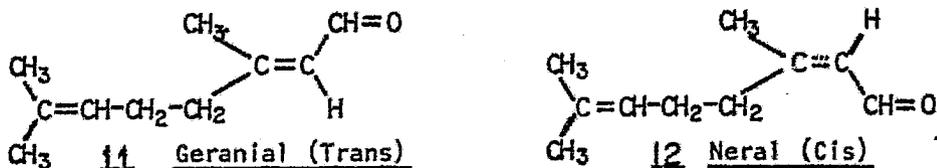


Ecuación IV

te este método se tiene la ventaja de oxidarse prácticamente solo el carbonilo sin afectar el doble enlace presente<sup>27</sup><sup>38</sup>; además de que se evita en gran parte la isomerización cis-trans, es un método sumamente fácil de llevar a cabo y tiene la ventaja de que no es necesario utilizar reactivos y métodos muy complicados. El rendimiento de esta reacción fue de 48%.

El producto de la oxidación dió un punto de ebullición de 44-47°C a una presión de 0.1 mm. Este punto de ebullición esta muy por abajo del esperado, ya que se reporta un punto de ebullición de 100° a esta misma presión para el producto de esta reacción<sup>4</sup>. Por otra parte, se prepararon derivados del aldehído con 2,4 dinitrofenil-hidracina y con semicarbazida y de estos derivados, solo la 2,4 dinitrofe-

nil-hidrazona coincidió en su punto de fusión con el reportado para el derivado del geranial (11). Neves<sup>39</sup> reporta la semicarbazona del geranial (11) con punto de fusión de 164° C y del Neral (isómero cis) con punto de fusión de 171 mien

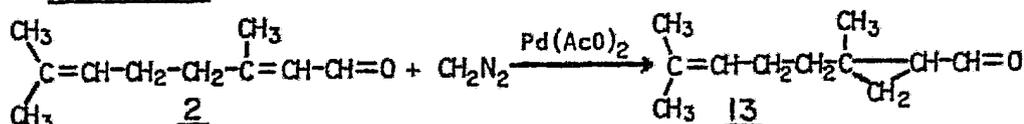


tras que la obtenida con el producto de la reacción dió un punto de fusión de 135°C. tambien reporta la 2,4 dinitro fenil hidrazona del geranial con un punto de fusión de 125-125.5° y la del Neral con punto de fusión de 95-96°C y el punto de fusión de la obtenida con el producto de la reacción fue de 125°C correspondiendo al derivado del geranial. Los espectros de I.R. y R.M.N. de este producto de reacción fueron comparados con espectros reportados en la literatura para el geranial<sup>40, 41</sup> coincidiendo plenamente. El I.R. muestra la banda característica del carbonilo a 1661  $\text{cm}^{-1}$ ; La R.M.N. mostró señales en 1.63 p.p.m. un doblete que integra para 4 protones metilénicos, un singulete a 2.13 p.p.m. con integración para 6 protones, un singulete a 2.21 p.p.m. que integra para 3 protones, un multiplete en 5.0 p.p.m. que representa un protón vinílico; un doblete en 5.8 p.p.m. con una constante de acoplamiento de 8 c.p.s. que corresponde al protón vinílico vecino al carbonilo y otro doblete con igual constante de acoplamiento en 9.74 p.p.m. que se asir-

nó al protón del carbonilo. A pesar de todas estas pruebas que identificaban al producto como geranial, se buscaba una explicación a las diferencias que existían tanto en el punto de ebullición del producto como en el punto de fusión de la semicarbazona, como última prueba, el producto obtenido se sometió a cromatografía gas-líquido. Se inyectaron en el cromatógrafo 1.5  $\mu$ l. de muestra separándose 2 compuestos que corresponden al Geranial (11) y al Neral (12): El Geranial en un 92.5% con un tiempo de retención de 15 min. 27 seg. y el Neral en un 7.5% con un tiempo de retención de 12 min. 10 seg. Esto explica claramente las diferencias en punto de ebullición y puntos de fusión del producto y de los derivados respectivamente. La formación de ambos isómeros es una de las desventajas que presenta este método de oxidación con el reactivo de Jones.

El citral (2) obtenido por la oxidación del geraniol (10) (ecuación IV) se trató con diazometano en presencia de

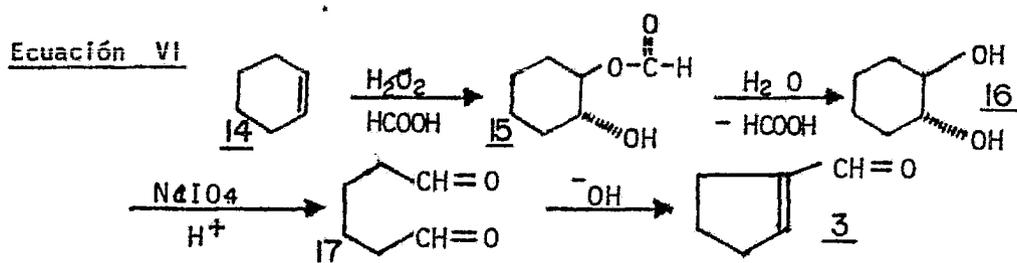
Ecuación V



acetato de paladio a temperatura ambiente (ecuación V) obteniéndose el 3 metil, 3 (4' metil, 3' pentenil) ciclopropano carboxaldehído (13). En esta reacción se efectuó la adición de un metileno al centro de insaturación.  $\alpha$ ,  $\beta$  al carbonilo para formar el ciclopropano sustituido como se es

veraba en el caso del compuesto 1 (según la ecuación I) y en cambio, no se obtuvo el dihidrofurano sustituido como en el caso del aldehído  $\alpha, \beta$  no saturado 1 (ecuación II). El rendimiento de esta reacción con el citral fue del 10.57 % y el compuesto 13 fue identificado mediante su espectro de I.R.; que presentó las bandas características de un aldehído como la banda de carbonilo a  $1694 \text{ cm}^{-1}$  y la banda debida a la vibración del enlace carbono-hidrógeno del grupo carbonilo en  $2720 \text{ cm}^{-1}$ ; en el espectro de R.M.N., se observan señales simples en 1.25, 1.59 y 1.66 p.p.m. que corresponden a un metilo cada una de ellas, una señal doble en 9.32 p.p.m. característica del protón del grupo carbonilo, una señal múltiple a 5.02 p.p.m. correspondiente al protón vinílico y una señal múltiple entre 1.95 y 2.35 p.p.m., la que se asignó a los protones metilénicos y al protón unido al carbono terciario; además el espectro de masas dio un peso molecular de 166 que corresponde al peso del compuesto 13.

Reacción del 1 ciclopenten, 1 carboxaldehído (3).- Este aldehído  $\alpha, \beta$  no saturado se preparó a partir del ciclohexeno (ecuación VI)<sup>5</sup>; el tratamiento de esta olefina con agua oxigenada en presencia de ácido fórmico produjo el monofórmiato (15), el cual, por hidrólisis dio el diol (16). La ruptura de este diol con metaperyodato de sodio en presencia de ácido nítrico dio el adinaldehído (17) que al ser trata-

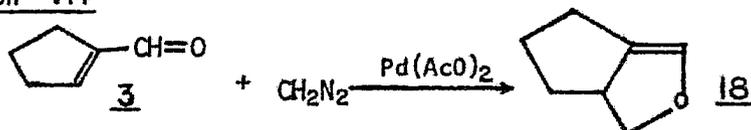


do con una base se ciclizo para dar el 1 ciclopenten, 1 carboxaldehido (3) en 35.4% de rendimiento. Este aldehido se identificó plenamente a partir de los espectros de infrarrojo que presenta la banda característica del carbonilo a  $1674 \text{ cm}^{-1}$  y de R.M.N. que presenta un multiplete en 2.01 p.p.m. correspondiente a 2 protones de un metileno, un multiplete en 2.54 p.p.m. que corresponde a los 4 protones de los dos metilenos vecinos a la doble ligadura, otro multiplete en 6.75 p.p.m. correspondiente al protón vinílico y por último una señal simple en 9.54 p.p.m. característica del protón del carbonilo.

Cuando el 1 ciclopenten, 1 carboxaldehido (3) fue tratado con el diazometano en presencia de acetato de paladio a temperatura ambiente (ecuación VII), se obtuvo un producto cuyo espectro de R.M.N. presentó señales múltiples a 1.78 a 2.30 y a 3.75 p.p.m. que corresponden a 4, 2 y 2 protones metilénicos respectivamente, hay también, una señal multiple a 4.63 p.p.m. y un multiplete más a 5.65 p.p.m. para un protón vinílico, estas constantes están de acuerdo con el dihidrofurano 18, además el espectro de masas da un peso molecular de 110 que también corresponde al compuesto

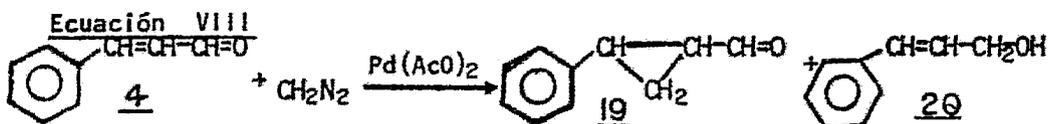
18 aunque este espectro también muestra fragmentos de un -

Ecuación VII



compuesto de peso molecular de 220 que debe corresponder a un dímero del dihidrofurano (18). Esta reacción dió un rendimiento de 10.58%.

Reacción de cinamaldehído (4) con diazometano.- Esta reacción se llevó a cabo haciendo reaccionar el cinamaldehído con diazometano utilizando acetato de paladio como catalizador (ecuación VIII) obteniéndose 2 productos; uno corresponde a la adición de un grupo metileno en la insatura-



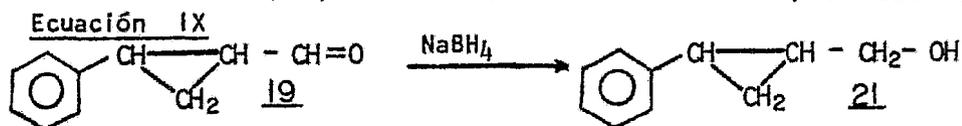
ción  $\alpha, \beta$  al carbonilo, este compuesto fue el 3 fenil-ciclopropan 1 carboxaldehído (19), obtenido en un 52.8% de rendimiento. El otro producto de la reacción (12%) fue el alcohol cinámico (20). La formación del ciclopropano sustituido (19) viene a demostrar que la formación de éstos, a partir de aldehidos  $\alpha, \beta$  no saturados también es válida como en el caso de cetonas y ésteres<sup>3</sup> pero con excepciones. La formación del alcohol 20 representa una reducción del carbonilo obteniéndose el alcohol alílico y este hecho resulta una aportación interesante a la química ya que pode-

mos sumar el acetato de paladio a la lista de catalizadores de éste tipo de reducciones selectivas en la cual se encuentran el Osmio sobre carbono<sup>6</sup>, el Iridio<sup>7</sup>, óxidos de Platino<sup>8</sup> y diversas aleaciones de Cadmio<sup>9</sup>.

Los compuestos obtenidos en esta reacción fueron identificados plenamente por infrarrojo, R.M.N., masas y por algunas reacciones de identificación:

Para el ciclopronano 19, el espectro de infrarrojo presenta bandas características en  $1701 \text{ Cm}^{-1}$  para el carbonilo en  $2718$  por la vibración del enlace carbono-hidrógeno del carbonilo. El espectro de R.M. N., presenta un multiplete de 1.2 a 1.9 p.p.m. correspondiente a los 2 protones metilénicos, un multiplete en 2.14 p.p.m. correspondiente a un protón vecino al carbonilo, un multiplete en 2.58 p.p.m. que corresponde al protón vecino al grupo fenilo otro multiplete de 6.98 a 7.50 p.p.m. que corresponde a los 5 protones aromáticos, y un doblete en 9.29 p.p.m. que es señal característica del protón del grupo carbonilo. El espectro de masas de este compuesto (19) muestra un ión molecular que concuerda perfectamente con el de el compuesto 19. También se prepararon derivados de este compuesto con 2,4 dinitro fenil hidracina y semicarbazida. La dinitro fenil hidrazona dio un punto de fusión de  $186-187^{\circ}\text{C}$  y su análisis elemental estuvo de acuerdo para la fórmula molecular  $\text{C}_{16} \text{H}_{14} \text{O}_4 \text{N}_4$ . La semicarbazona dio un punto

de fusión de 172-173°C además, el compuesto 19 se redujo con hidruro de boro y sodio para formar el 2 fenil-ciclopropano 1 carbinol (21) en un 34% de rendimiento (ecuación IX).

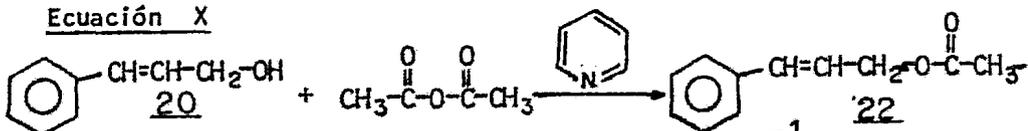


Este alcohol (21) fue plenamente identificado a partir de los espectros de I.R., que muestra una banda en 3620  $\text{Cm}^{-1}$  típica del oxidrilo, y R.M.N., que presenta una señal múltiple en 0.9 p.p.m. correspondiente a 2 protones metilénicos del ciclopropano, otra señal múltiple de 1.2 a 2.0 p.p.m. correspondiente a los 2 protones unidos a carbonos terciarios, una señal simple en 1.83 p.p.m. que corresponde a los 2 protones metilénicos vecinos al oxidrilo y una señal múltiple de 6.76 a 7.33 p.p.m. que corresponde a los 5 protones aromáticos. Todas estas pruebas dejan plenamente confirmado que uno de los productos de la reacción del cinamaldehído con diazometano es el 2 fenil-ciclopropano 1 carboxaldehído (19) (ecuación VIII).

Para el alcohol cinamílico (20), el espectro de I.R. presenta en 3410  $\text{Cm}^{-1}$  la banda característica del oxidrilo. El espectro de R.M.N. presenta un singulete en 2.1 p.p.m. que desaparece al tratar la muestra con agua deuterada y que corresponde al protón del oxidrilo un doblete en 4.2 p.p.m. correspondiente a los 2 protones metilénicos, un multiplete en 6.39 p.p.m. correspondiente a

los 2 protones vinílicos y otro multiplete en 7.13 p.p.m. que corresponde a los 5 protones del anillo aromático. Estos espectros de I.R. y R.M.N. fueron comparados con espectros reportados en la literatura para el alcohol cinámico<sup>40, 41</sup> y coinciden exactamente con ellos. Además se efectuó una reacción de identificación formando el acetato de cinamilo (22) a partir del alcohol 20 (ecuación X). El producto de la acetilación del alcohol cinámico fue plenamente identificado como el acetato de cinamilo (22) por espectroscopia en infrarrojo, cuyo espectro presenta una banda

Ecuación X

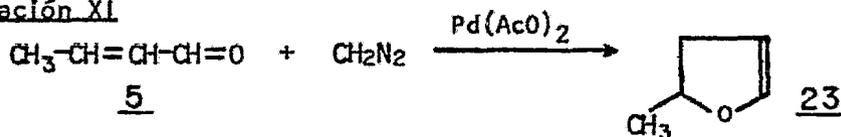


ancha típica del grupo acetato a  $1200 \text{ Cm}^{-1}$  y una banda de carbonilo en  $1735 \text{ Cm}^{-1}$ ; en R.M.N. presenta un singlete en 2.03 p.p.m. correspondiente al metilo del acetato, un doblete en 4.63 p.p.m. que corresponde a 2 protones metilénicos, un multiplete entre 5.9 y 6.8 p.p.m. correspondiente a los 2 protones vinílicos y otro multiplete en 7.13 p.p.m. que corresponde a los 5 protones del anillo aromático. De esta manera queda totalmente confirmado que otro de los productos de la reacción del cinamaldehído con diazometano fue el alcohol cinámico (20).

Reacción del crotonaldehído (5) con diazometano..- La reacción del crotonaldehído con diazometano se efectuó a

temperatura ambiente y utilizando acetato de paladio como catalizador ( ecuación XI) obteniéndose un producto cuyo espectro de R.M.N. está de acuerdo para la estructura del 2 metil, 2,3 dihidrofurano (23) pues presenta señales de la siguiente manera: un doblete en 1.76 p.p.m. que corresponde al metilo, un multiplete de 3.3 a 4.53 p.p.m. correspondiente a los protones del metileno, un multiplete en 5.24 p.p.m.

Ecuación XI



que corresponde al protón terciario y un multiplete en 5.4 a 6.2 p.p.m. que corresponde a los 2 protones vinílicos. El espectro de masas de este compuesto muestra un peso molecular de 84 que corresponde al peso molecular del 2 metil, 2,3 dihidrofurano (23). También se observó otro fragmento de peso molecular 168 que debe corresponder a un dímero del compuesto 23 ya que se observó que éste compuesto es muy inestable y probablemente se dimeriza rápidamente.

IV   P A R T E   E X P E R I M E N T A L

#### IV PARTE EXPERIMENTAL

NOTA:

La solución de diazometano en eter utilizada en las - pruebas, se preparó de la siguiente manera<sup>12</sup>:

En un matraz erlenmeyer se colocan 60 ml. de hidroxido de potasio al 50% y 200 ml. de eter etílico. La mezcla se enfría a 0°C y lentamente y con agitación se agregaron 20.6 g. de nitroso-metil urea manteniendo la temperatura entre 0 y 5°C. Terminada la adición se agitó durante 15 min. más a la misma temperatura, se dejó reposar 10 min. y se separaron las fases lavando la acuosa 2 veces con 50 ml. de éter. Los extractos etéreos se juntaron y se secaron con hidróxido de potasio en escamas manteniendo siempre la temperatura entre 0 y 5°C

A.- PREPARACION DE ALDEHIDOS  $\alpha$ ,  $\beta$  NO SATURADOS.

1.- Lactona aldehídica (1): 3.21 g. (15 moles) del acetato del alcohol (8) se agregaron con agitación a una mezcla, enfriada a 0°C, de 200 ml. de cloruro de metileno seco 39 g. de celita anhidra y 39 g. de Reactivo de Collins (10 equivalentes). La reacción se agitó a 0°C durante 20 min. - y luego se agregaron 78 g. de bisulfato de sodio hidratado y se continuó agitando 20 min. más, dejando subir lentamente la temperatura. La mezcla se filtró a través de sulfato de magnesio, el filtrado se evaporó al vacío sin elevar la temperatura a más de 30°C y el residuo se secó al alto vacío durante 1.5 Hrs. y en seguida se pasó por una columna de florisil utilizando como eluyente primero cloruro de metileno-acetato de etilo 95:5, se obtuvieron 460 mg. del aldehído  $\alpha$ ,  $\beta$  no saturado (1). Rendimiento= 20.17 %; R.M.N. 2.65 p.p.m. (d, 2o.,  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ ), 2.91 p.p.m. (m, 3o.,  $-\text{CH}-$  y  $-\text{CH}_2-$ ), 5.05 p.p.m. (m, 1o.,  $-\text{CH}-\text{O}-$ ), 6.73 p.p.m. (m, 1o.,  $-\text{CH}=\text{O}$ ), 9.58 p.p.m. (s, 1o.,  $-\text{CH}=\text{O}$ ).

2.- Citral (20): 5 g. de geraniol se disolvieron en 100 ml. de acetona destilada de Reactivo de Jones, la solución se enfrió a 0°C y bajo agitación se le agregaron gota a gota 160 ml. de una solución de 20 ml. de Reactivo de Jones 8N y 180 ml. de acetona destilada de reactivo de Jones

A.- PREPARACION DE ALDEHIDOS  $\alpha$ ,  $\beta$  NO SATURADOS.

1.- Lactona aldehídica (1): 3.21 g. (1<sup>o</sup> moles) del acetato del alcohol (8) se agregaron con agitación a una mezcla, enfriada a 0°C, de 200 ml. de cloruro de metileno seco 39 g. de celita anhidra y 39 g. de Reactivo de Collins (10 equivalentes). La reacción se agitó a 0°C durante 20 min. - y luego se agregaron 78 g. de bisulfato de sodio hidratado y se continuó agitando 20 min. más, dejando subir lentamente la temperatura. La mezcla se filtró a través de sulfato de magnesio, el filtrado se evaporó al vacío sin elevar la temperatura a más de 30°C y el residuo se secó al alto vacío durante 1.5 Hrs. y en seguida se pasó por una columna de florisil utilizando como eluyente primero cloruro de metileno-acetato de etilo 95:5, se obtuvieron 460 mg. del aldehído  $\alpha$ ,  $\beta$  no saturado (1). Rendimiento= 20.17 %; R.M.N. 2.65 p.p.m. (d, 2v.,  $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ ), 2.91 p.p.m. (m, 3v.,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}-$  y  $-\text{CH}_2-$ ), 5.05 p.p.m. (m, 1p.,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ ), 6.73 p.p.m. (m, 1v.,  $-\text{CH}=\text{O}$ ), 9.58 p.p.m. (s, 1p.,  $-\text{CH}=\text{O}$ ).

2.- Citral (20) : 5 g. de geraniol se disolvieron en 100 ml. de acetona destilada de Reactivo de Jones, la solución se enfrió a 0°C y bajo agitación se le agregaron gota a gota 160 ml. de una solución de 20 ml. de Reactivo de Jones 8N y 180 ml. de acetona destilada de reactivo de Jones

hasta que la mezcla tomó un color naranja persistente, después se agregaron 15 ml. de alcohol isopropílico para eliminar el exceso de reactivo, la mezcla se vertió en agua y se extrajo dos veces con 150 ml. de éter, las fracciones etéreas se reunieron y se lavaron una vez con agua, una vez con solución saturada de bicarbonato de sodio y por último, una vez con solución saturada de cloruro de sodio. La fracción orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro, se evaporó el disolvente al vacío y el residuo se destiló a presión reducida. Se obtuvieron 2.405 g. de un aceite ligeramente amarillo que destiló entre 43 y 45°C a una presión de 0.08 mm. de mercurio para un rendimiento de 48.2 %, sus constantes físicas fueron: I.R. 1661  $\text{Cm}^{-1}$  : R.M.N. 1.63 p.p.m. (d, 4p.,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 2.13 p.p.m. (s, 6p.,  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 2.21 p.p.m. (s, 3p.,  $\text{CH}_3-$ ), 5.0 p.p.m. (m, 1p.,  $=\text{CH}-$ ), 5.8 p.p.m. (m,  $=\text{CH}-$ ) y 9.74 p.p.m. (d,  $J=8$ , 1p.,  $-\text{CH}=\text{O}$ ); semicarbazona con punto de fusión 125 C; La cromatografía gas-líquido en columna de Carbowax 10% de 6 Ft. indica un 7.54% de Nerál con un tiempo de retención de 12 min. 10 seg. y un 92.46 % de geranial con tiempo de retención de 15 min. 27 seg.

3.- 1 Ciclopenten 1 carboxaldehído (III)<sup>5</sup>: En un matraz de 3 bocas provisto de embudo de adición, termómetro y refrigerante para reflujo se colocaron 250 ml. de ácido fórr

mico al 90% y 75 g. de ciclohexeno, la mezcla se calentó a 45°C en un baño de agua y se agregaron lentamente bajo agitación magnética en un período de 20 min. 117 g. de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes (30%) mediante el embudo de adición, controlando la temperatura interna entre 55 y 60°C hasta que la mezcla tomó un aspecto totalmente homogéneo. La mayor parte del ácido fórmico se evaporó al vacío y el residuo crudo se hidrolizó haciendo pasar a través de él una corriente de vapor hasta haber recolectado 400 ml. de ácido fórmico acuoso que condensa en un refrigerante. El ciclohexan 1, 2 diol (16) fue extraído de la mezcla de reacción con porciones de cloruro de metileno, el disolvente se secó con sulfato de sodio y se evaporó al vacío, obteniéndose se unos cristales ligeramente amarillos, los cuales se re-cristalizaron de acetona dando 56 g. de producto con un punto de fusión de 93-95 C para un rendimiento de 53%.

A 25 g. de metaperyodato de sodio se le adicionaron 300 ml. de agua y lentamente 5.8 ml. de ácido nítrico concentrado, la mezcla se agitó magnéticamente hasta que el sólido se disolvió completamente y enseguida se ajustó el p. H. a 4.0 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 10%. La mezcla se enfrió a 19°C y bajo agitación se adicionaron 11.6 g. del ciclohexan 1,2 diol (16) obtenido en el paso anterior procurando que la temperatura no suba a más de 33°C la mezcla se enfrió a 25°C y se continuó

agitando durante 20 min. más. Transcurrido ese tiempo se se-  
pararon las 2 capas formadas extrayendo varias veces la fa-  
se acuosa con éter. Las fracciones etéreas se reunieron y  
se secaron con sulfato de sodio anhidro, el disolvente se  
evaporó al vacío y el residuo se destiló a presión reducida  
obteniéndose 3.4 g. de 1 ciclopenten 1 carboxaldehido (3)  
que destiló a 52 C a una presión de 20 mm. para un rendi-  
miento de 35.4%. I.R.- 1674  $\text{Cm}^{-1}$ . R.M.N. 2.01 p.p.m. (m, 2p  
-CH<sub>2</sub>-), 2.54 p.p.m. (m, 4p, -CH<sub>2</sub>- $\overset{|}{\text{C}}$ =), 6.75 p.p.m. (m, 1p.,  
-CH=), 9.64 p.p.m. (s, -CH=O).

## B.- REACCION DE ALDEHIDOS $\alpha,\beta$ NO SATURADOS CON DIAZOMETANO

1.- Reacción de la lactona aldehídica I con diazometano.- 50 mg. del aldehido 1 se disolvieron en 2 ml. de eter anhidro y 1 ml. de tetrahidrofurano seco; a esta solución se le agregaron 10 mg. de Acetato de Paladio-II. La mezcla se agitó magnéticamente, se enfrió a  $-10^{\circ}\text{C}$  y lentamente se adicionaron 30 ml. de solución etérea de diazometano. Después de terminada la adición se continuó agitando a  $-10^{\circ}\text{C}$  durante 4 Hrs. Transcurrido este tiempo, la mezcla se filtró y se evaporó el disolvente al vacío, la mezcla residual se purificó por cromatografía en placa recuperandose 6 mg. de materia prima y obteniendo 8.2 mg. del dihidrofurano correspondiente (7) para un rendimiento de 16.7%. La cromatografía de fases y espectro de masas muestran un compuesto de peso molecular 166 correspondiente al compuesto 7 y algo del dimer 7. R.M.N. 2.5-2.8 p.p.m. (m, 4n,  $-\text{CH}_2-$ ), 3.15-3.72 p.p.m. (m, 2p.,  $-\text{CH}-$ ), 4.15 p.p.m. (d, 2n.,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ). -- 4.9-5.2 p.p.m. (m, 1p.,  $-\text{CH}-\text{O}$ ) y 5.61 p.p.m. (s, 1n.,  $-\text{CH}-\text{O}-$ ).

2.- Reacción del citral con diazometano.- 1.52 g. de citral se disolvieron en 50 ml. de eter etílico anhidro y se le agregaron 304 mg. de Acetato de Paladio-II, bajo agitación magnética y temperatura ambiente se le adicionaron lentamente 1000 ml. de solución etérea de diazometano. Des-

pués de la adición se agregaron 152 mg. más de acetato de paladio y se continuó la adición de diazometano hasta completar 2.8 litros. En este punto se observó que la reacción ya no avanzaba más. La mezcla se filtró a través de celita, se evaporó el disolvente al vacío y los diferentes compuestos del residuo se separaron por cromatografía en placa, recuperándose 294 mg. de materia prima (Citral) y 133 mg. de 3 metil, 3 (4' metil 3' pentenil) ciclopropan 1 carboxaldehído (13) con un rendimiento de 10.57%. I.R. 1694, 2720  $\text{cm}^{-1}$ . R.M.N. 1.25, 1.59 y 1.66 p.p.m. (3 singuletes,  $-\text{CH}_3$ ), 5.02 p.p.m. (m.,  $=\text{CH}-$ ), 9.32 p.p.m. (d,  $J=5$ ,  $-\text{CH=O}$ ), los 6 protones metilénicos y el protón terciario se encuentran representados en una señal múltiple de 1.95 a 2.35 p.p.m. El espectro de masas da un peso molecular de 166.

3.- Reacción del 1 Ciclopenten 1 carboxaldehído (3)  
con diazometano.- 2.4 g. de 1 Ciclopenten 1 carboxaldehído (3) se disolvieron en 50 ml. de eter anhidro y se le agregaron 240 mg. de acetato de paladio. La mezcla se agitó magnéticamente a temperatura ambiente mientras se fueron agregando lentamente 1.3 litros de solución etérea de diazometano. Terminada la adición se continuó agitando durante 15 min. más. La mezcla se filtró a través de celita, se evaporó el disolvente al vacío y el producto se purificó por cromatografía en placa obteniéndose 291 mg. del dihidrofurano 16

con un rendimiento de 10.58 % I.R.  $1070 \text{ Cm}^{-1}$ . R.M.N.: 1.5 a 2.05 p.p.m. (m, 4p.,  $-\text{CH}_2-$ ), 2.15 a 2.45 p.p.m. (m, 2p.,  $-\text{CH}_2-$ ), 3.55 a 3.95 p.p.m. (m, 2p.,  $-\text{CH}_2-$ ), 4.52 a 4.73 p.p.m. (m, 1p.,  $-\text{CH}-$ ), 5.65 p.p.m. (m, 1p.,  $=\text{CH}-$ ). La espectrometría de masas mostro la presencia de un compuesto de peso molecular 110 que corresponde al compuesto 18 además de fracciones de un compuesto de peso molecular 220 que corresponde a un dímero del dihidrofurano 18.

#### 4.- Reaccion del Cinamaldehido (4) con diazometano.

3.0 g. de Cinamaldehido se disolvieron en 20 ml. de eter etílico anhidro y se les agregaron 300 mg. de acetato de paladio. La mezcla se agito magnéticamente a temperatura ambiente y se adicionaron 225 ml. de diazometano en eter. Terminada la adición se continuo agitando por 15 min. más, se filtro la mezcla y el disolvente se evaporó al vacío. Los productos de reacción contenidos en el residuo se separaron por cromatografía en placa obteniéndose 360 mg. de alcohol cinámico (20) y 1.753 g. de 2 fenil ciclopropan 1 carboxaldehido (19) para un rendimiento de 11.8 y 52.8 % respectivamente.

#### Constantes Físicas:

Alcohol cinámico (20). I.R.  $3410 \text{ Cm}^{-1}$ . R.M.N. 2.1 p.p.m. (s, 1p.,  $-\text{OH}$ ), 4.2 p.p.m. (d, 2p.,  $-\text{CH}_2-$ ), 6.39 p.p.

m. (m, 2p., =CH-), 7.13 p.p.m. (m, 5p., C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-).

2 Fenil-ciclopropan 1 carboxaldehido (19).- I.R. 1701, 2718 Cm<sup>-1</sup>. R.M.N. 1.2 a 1.9 p.p.m. (m, 2p., -CH<sub>2</sub>-), 2.0 a 2.27 p.p.m. (m, 1p., -CH-), 2.44 a 2.72 p.p.m. (m, 1p., Ar -CH-), 6.98 a 7.50 (m, 5p., C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-), 9.29 p.p.m. (d, J=4.2, -CH=O). El espectro de masas da un peso molecular de 146 que corresponde al compuesto 19. La semicarbazona dio un punto de fusión de 172-173°C. La 2,4 dinitro fenil hidrazona dio un punto de fusión de 186- 187°C con el siguiente análisis elemental:

	Calculado para C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Encontrado
C	58.89 %	58.62 %
H	4.32 %	4.32 %
O	19.61 %	19.82 %
N	17.17 %	17.23 %

Acetato de cinamilo (17).- 100 mg. de alcohol cinamílico se disolvieron con 1 ml. de piridina y se agregó 1 ml. de anhídrido acético. La mezcla se agitó magnéticamente a temperatura ambiente durante 10 min., se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo se diluyó con acetato de etilo y se lavó una vez con ácido clorhídrico al 10 %, luego con una solución saturada de bicarbonato de sodio y

por último se lavó varias veces con agua hasta p.H. neutro. Después de los lavados, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro, se evaporó el disolvente y el producto se purificó por cromatografía en placa obteniéndose 117 mg. de producto puro para un rendimiento de 90 %. I.R. 1200 - - 1735  $\text{Cm}^{-1}$ . R.M.N. 2.03 p.p.m. (s, 3p.,  $\text{CH}_3^-$ ), 4.73 p.p.m. - (d,  $J=5$ , 2 p.,  $-\text{CH}_2^-$ ), 5.9 a 6.8 p.p.m. (m, 2p.,  $-\text{CH}^-$ ), 6.9 a 7.35 p.p.m. (m, 5p.,  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ ).

2 Fenil-ciclopropan 1 carbinol (21). - 200 mg. de 2 Fenil-ciclopropan 1 carboxaldehído (19) se disolvieron en 3 ml. de metanol, la solución se enfrió a  $0^\circ\text{C}$  y bajo agitación magnética se agregaron lentamente 100 mg. de Borohidruro de sodio. Después de la adición se agitó 40 min. más; la mezcla se diluyó con acetato de etilo y se lavó con agua hasta p.H. neutro, se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente. El residuo se purificó por cromatografía en placa obteniéndose 70 mg. del alcohol correspondiente (22), para un rendimiento 34.1 % I.R. 3620  $\text{Cm}^{-1}$ . R. M.N. 0.7 a 1.1 p.p.m. (m, 2p.,  $-\text{CH}_2^-$ ), 1.2 a 2.0 (m, 2p.,  $-\text{CH}^-$ ), 1.83 p.p.m. (s, 1p.,  $-\text{OH}$ ), 3.55 p.p.m. (d,  $J=6$ , 2p.,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), 6.76 a 7.33 p.p.m. (m, 5p.,  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ ).

#### 5.- Reacción de Crotonaldehído (5) con diazometano.-

3.5g. de crotonaldehído se disolvieron en 50 ml. de eter - etílico anhidro y se le agregaron 350 mg. de acetato de na-

ladio: la mezcla se agitó lentamente a temperatura ambiente mientras se agregaron lentamente 100 ml. de solución etérea de diazometano. Terminada la adición se continuó agitando durante 10 min. más. La mezcla de reacción se filtró y se evaporó el disolvente a presión reducida. El residuo se destiló a presión ordinaria obteniéndose 1.802 g. de una fracción que destiló entre 76 y 78°C identificada como crotonal dehído. I.R. 1690-2720  $\text{Cm}^{-1}$ . R.M.N. 2.0 p.p.m. (d, J=7, 3p. -CH<sub>3</sub>), 5.8 a 6.33 p.p.m. (m, 1p., =CH-), 6.5 a 7.4 p.p.m. (m, 1p., -CH=), 9.4 p.p.m. (d, J=7., -CH=O).

El residuo de la destilación simple se destiló a presión reducida obteniéndose 753 mg. de un producto con un punto de ebullición de 51-53°C a 2.5 mm. de presión, cuyas constantes corresponden al 2 metil, 2,3 dihidrofurano (23), R.M.N. 1.76 p.p.m. (d, J=5, 3p., -CH<sub>3</sub>), 3.3 a 4.53 p.p.m. (m, 2p., -CH<sub>2</sub>-), 5.1 a 5.37 p.p.m. (m, 1p., -CH-), 5.4 a 6.2 p.p.m. (m, 2p., -CH=CH-). El espectro de masas de este compuesto, además de dar un peso de 84 correspondiente al compuesto 23, aparecen fracciones de un compuesto de peso molecular 168 que corresponde a un dímero del mismo 23.

## V CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

- 1.- Se llevaron a cabo reacciones con 5 aldehidos  $\alpha, \beta$  no saturados con diazometano en presencia de acetato de paladio-II.
- 2.- se prepararon en el laboratorio 3 de los aldehidos utilizados.
- 3.- Se obtuvieron dos compuestos principales en las reacciones efectuadas con los aldehidos: derivados del dihidrofurano y derivados del ciclopropano.
- 4.- Se prepararon algunos derivados de los compuestos obtenidos en la reacción de aldehidos para asegurar su identificación plena.
- 5.- Es posible modificar los resultados, en cuanto a rendimientos y porcentajes de productos obtenidos, modificando las condiciones de reacción, principalmente con la temperatura.

VI BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

1.- R. Paulissen, A. J. Hubert, and Ph. Teyssie; Tetrahedron Letters, 1465 (1972).

2.- J. Kottwitz and H. Vorbruggen; Synthesis, 636 (1975).

3.- V. Mende, B. Raduchel, W. Skuballa and H. Vorbruggen; Tetrahedron Letters, 629 (1975). B. Raduchel, et al; - Ibid, 633 (1975).

4.- K. E. Hardin, L. M. May and K. E. Dick; J. org. Chem. 40 1664 (1975).

5.- J. B. Brown, H. B. Henebest and E. R. H. Jones., - J.Chem. Soc. 3634 (1950).

6.- P. N. Rylander and E. R. Steele; Engelhard Ind., - Tech. Bull., 10 (1) 17 (1969).

C. A. 71: 112526 y.

7.- E. N. Bakhanova, A. S. Astakhova, Kh. A. Brikenshtein, V. G. Dorokhov, V. I. Sauchenko and M. I. Khidekel; - Izv. Akad Nauk SSSR, Ser. Khim., (9) 1993 (1972).

C. A. 78: 15967 e.

8.- Steiner K. (Hoffman-La Roche F. and Co., A-G) Patente alemana ( Ger. Offen) No. 2,412,517, Annl. 21- Mar.- 1973.

C. A. 82:P42414 m.

9.- P. Jozsef, M. Tibor and T. Antal (Budapesti Musza-

ki Epyenet); Patente Alemana (Ger. Offen.) No. 2515,422  
Appl. 9 apr. 1974.

C. A. 84:30411 m.

10.- H. J. Decker and E. M. Thorsteinson (Union Carbi-  
de Corp.) Patente Alemana (Ger. Offen) No. 2,449,992 Appl.  
24 - Abr. - 1976.

C. A. 83:P27,595 y.

11.- S. A. G. de Graff, P. E. R. Oosterhoff and Vander  
Gen; Tetrahedron Letters, 1653 (1974).

12.- H. H eaney, J. M. Jablonski and O. T. M. Catry;  
J. Chem. Soc. Perkin Tr., I. 2903 (1972).

13.- A. Le Berre et J. Godin Comptes Rendus, Ser. C;  
263, 279 (1966).

14.- N. Ronzani, J. Wiemann and J. J. Godfroid; Ann.  
Chim. 2 269 (1967).

15.- S. Hunig and I. Stemmler; Tetrahedron Letters,  
3151 (1974).

16.- N. A. Tazumova, A. A. Petrov, A. Kh. Voznesenkaya  
and K. I. Novitskii; Zh. Obshch. Khim. 36 244 (1966).

C. A. 64:15913 g.

17.- H. Von Pechmann; Ber., 27 1888 (1894).

Ibid. 28 855 (1895).

18.- M. Caserio, J. D. Roberts, M. Neeman and W. S.  
Johnson; J. Amer. Chem. Soc.; 80, 2584 (1958).

19.- M. Neeman, M. Caserio, J. D. Roberts and W. S.

Johnson; Tetrahedron, 6 36 (1959).

20.- M. Neeman and W. S. Johnson, Org. Syn. 41, 9 -  
(1961).

21.- M. Neeman and Y. Hashimoto J. Amer. Chem. Soc. -  
84, 2972 (1962).

22.- W. S. Johnson, M. Neeman, S. P. Birkeland, and N.  
A. Fedoruk; J. Amer. Chem. Soc. 84 989 (1962).

23.- E. Muller, R. Bertele, M. Bayerund W. Kiedaisch;  
Ann. 689 65 (1965).

24.- E. Muller, B. Zeeh, R. Heischkeil, H. Fricke und  
H. Suhr.; Ann. 662 38 (1963). 25.-

25.- W. S. Johnson, M. Neeman and S. P. Birkeland; Te-  
trahedron Letters (5) 1 (1960).

26.- D. J. Cram and R. C. Helgeson; J. Amer. Chem. -  
Soc., 88 3515 (1966).

27.- E. P. Kohler, M. Fishler, H. Potter and H. T. W-  
Thompson; J. Amer. Chem. Soc. 61, 1057 (1939).

28.- H. O. House, E. J. Grubbs and W. F. Gannon; J. -  
Amer. Chem. Soc. 82 4099 (1960).

29.- R. Jira (Consortium Fuer Elektrochemische Indus--  
trie G. m. b. H.) Patente Alemana 1,190,931

C. A. 63:P6865 f.

30.- (Shell Internationale Research Maatschappij N. V.)  
Patente Holandesa 287,873

C. A. 63: P9827 e.

31.- (Shell Internationale Research Maatschappij N. V.  
Patente Holandesa 6,406,180

C. A. 64:P11091 d.

32.- (Imperial Chemical Industries Ltd.) patente Ho-  
landesa 6,508,238

C. A. 64:P17430 g.

33.- W. Kitching, Z. Rappoport, S. Winstein and W. G.  
Young; J. Amer. Chem. Soc. 88 2054 (1966).

34.- J. C. Collins; Tetrahedron Letters, 3363 (1968).

35.- J. R. Holum; J. Org. Chem. 26 4814 (1961).

36.- Organic. Synthesis Coll. Vol.

37.- a) Fieser and Fieser

Reagents for Organic Synthesis

Vol. 1

J. Wiley and Sons.

N. Y. (1967).

38.- Roberts and Caserio

Modern Organic Chemistry

W. S. Benjamin Inc.

N. Y. (1967).

39.- I. R. Naves; Bull. Soc. Chim. Fr.; 521 (1952).

40.- Ch. J. Pouchert (Ed)

The Aldrich Library of Infrared Spectra

Second. Ed.

Aldrich Chemical Company inc.

41.- The Aldrich Library of N. M. R.  
Second Ed.  
Aldrich Chemical Company inc.

42.- Organic Synthesis Coll. Vol.