

29/16



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**PREPARACION DE 2-FENIL-3-(p-R-FENIL)  
-3-NITROPROPENONITRILOS**

**T E S I S**

Que para obtener el Título de

**Q U Í M I C O**

presenta

**ARTURO NAVARRO OCAÑA**



1986



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

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

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

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

## C O N T E N I D O

INTRODUCCION

OBJETIVOS

ANTECEDENTES

PARTE TEORICA

PARTE EXPERIMENTAL

RESULTADOS

CONCLUSIONES

ESPECTROS

BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION.

Los gases rojos de dióxido de nitrógeno se conocen desde 1670, fueron llamados "The flying dragon" por Clark.W.<sup>1</sup>, el gas fué preparado por vez primera, por Joseph Priestley<sup>2</sup>, calentando nitrato de plomo o por acción del ácido nítrico sobre el cobre.

En 1816 se estableció su fórmula empírica independientemente por Dulong y Gay Lussac<sup>3</sup>.

Los óxidos de nitrógeno se comenzaron a utilizar como agentes nitrantes desde 1870. Semenov<sup>4-5</sup>; al hacer reaccionar tetróxido de dinitrógeno aparentemente puro con acetileno obtuvo una mezcla de productos difícil de separar e identificar.

En general los primeros trabajos sobre nitración con óxidos de nitrógeno, daban sólidos o aceites inestables difíciles de analizar. Los trabajos de Levy y Scaife<sup>6</sup>, demostraron que en condiciones apropiadas, se pueden obtener buenos resultados de la reacción de adición de tetróxido de dinitrógeno a dobles enlaces carbono-carbono. Stevens<sup>7</sup>, utilizó el tetróxido de dinitrógeno para nitrar estilbenos, los productos formados fueron; nitro-nitrato, nitro-alcohol, y dinitro-estilbenos.

En 1973 Doré y Viel<sup>8</sup>, utilizaron el tetróxido de dinitrógeno para nitrar estilbenos  $\alpha,\beta$ -sustituídos y  $\beta$ -estirenos, los productos sintetizados principalmente son el mono-nitroestilbeno, estireno.

Presentando este tipo de compuestos fuerte actividad citotóxica<sup>9</sup>.

En este trabajo se describen los compuestos formados por la nitración con dióxido de nitrógeno-tetróxido de dinitrógeno generado a partir de la reacción de oxidación de tetrahidrofurano con ácido nítrico<sup>10</sup>, debido a que esta ofrece un método sencillo de obtener

- el agente nitrante en el laboratorio.

Los compuestos a nitrar fueron 2,3-difenilpropenonitrilos sustituidos en la posición "para" del 3-fenilo, observando en cada caso el efecto del sustituyente.

Por otra parte se tratará de establecer las condiciones de reacción más adecuadas para nitrar otros substratos (dobles enlaces carbono-carbono con diferentes sustituyentes), utilizando como fuente de dióxido de nitrógeno, la reacción de oxidación de THF con ácido nítrico.

Los compuestos que tienen el agrupamiento nitro-nitrilo sobre el doble enlace, tienen múltiples aplicaciones en síntesis, ya sea como nucleófilos intramoleculares en la reacción de Diels Alder<sup>11</sup>, ó bien que se utilicen para preparar  $\beta$ -lactamas<sup>12</sup>, 2-pirazolinas<sup>13</sup> ó en las cicloadiciones dipolares 1-3 de los nitrones<sup>14</sup>, y en algunos otros.

## OBJETIVO

El proposito de este trabajo fué el de buscar un método sencillo de nitración para preparar los 2-fenil-3-(p-R-fenil)-3-nitroprope nonitrilos a partir de los 2,3-difenilpropenonitrilos sustituidos y establecer si la sustitución en los anillos aromáticos tiene un efecto director en la reacción, y posteriormente aplicar este método en la nitración de otros sustratos.

## ANTECEDENTES.

### Nitración de compuestos no saturados.

Para lograr la nitración de compuestos no saturados, se han utilizado una gran variedad de agentes nitrantes, entre los métodos más utilizados podemos describir los siguientes:

- I .- Acido nítrico
- II .- Nitrato de acetilo
- III.- Cloruro de nitroxilo
- IV .- Cloruro de nitrosilo
- V .- Trióxido de dinitrógeno
- VI .- Tetróxido de dinitrógeno

### I.- Acido nítrico, (HNO<sub>3</sub>).

La reacción de nitración puede formularse de la siguiente manera;



Donde R es un compuesto no saturado (también puede ser saturado, aromático o derivados de estos),. El número de grupos nitro que se adicionan, dependé de la concentración de ácido usada, de la temperatura y del tiempo de reacción. El efecto oxidante del ácido nítrico es el responsable del bajo rendimiento del compuesto

-nitrado, este efecto se incrementa con un aumento en la temperatura de reacción, del agua de la mezcla reaccionante y por último de la cantidad de óxidos de nitrógeno presentes en el ácido.

De acuerdo a la reacción mostrada anteriormente, se observa que al introducir un grupo nitro se forma una molécula de agua, lo que causa una disminución en la concentración del ácido, hasta cierto límite procede la reacción de nitración, cuando la concentración de ácido es muy baja ésta se detiene.

La nitración de dobles enlaces carbono-carbono con ácido nítrico se ha utilizado en la síntesis de esteroides nitrados<sup>15</sup>,. Por ejemplo; la nitración del acetato de colesterilo<sup>16</sup>, da como producto el 6-nitrocolesterilo, Fig I-a, de una manera similar el 4-colesteno<sup>18</sup> da el 4-nitrocolesteno Fig I-b,. Anagnostopoulos y Fieser<sup>17</sup>, han utilizado ácido nítrico concentrado para nitrar 7 y 9 ó 7,9-esteroides.

Los estudios de nitración de esteroides, se han extendido a la preparación de 6 $\alpha$ , y 6 $\beta$  nitro derivados de la testosterona, progesterona<sup>19</sup>.

La nitración de acetato de 3,5-dienilo provee otra ruta para obtener esteroides nitrados<sup>20</sup>,. En el libro de Topchiev, se hace una revisión de esta reacción<sup>21</sup>.

## II.- Nitrato de acetilo, (Ac-ONO<sub>2</sub>).

Este reactivo es preparado *in situ* por reacción de anhídrido acético y ácido nítrico (a -15 °C), de acuerdo al método descrito por Bordwell<sup>22</sup>. La nitración de alquenos, con este reactivo presenta un método conveniente para la preparación de  $\beta$ -nitroacetatos, nitroalcoholes, y  $\alpha$ -nitroalquenos.

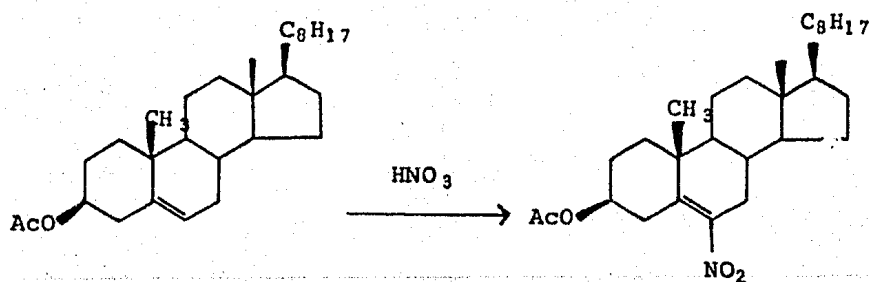


Fig I-a

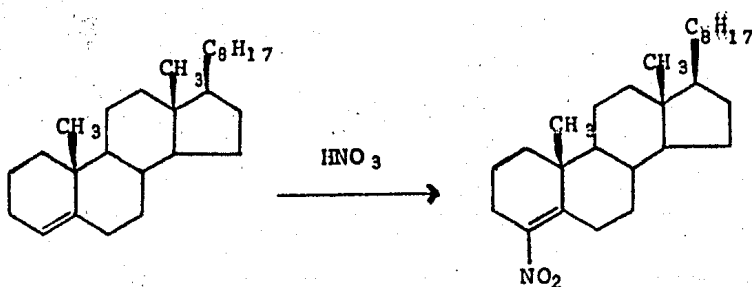


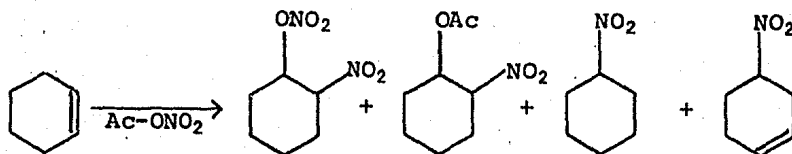
Fig I-b



La reacción se realiza a bajas temperaturas, una vez que se prepara el agente nitrante, el alqueno se adiciona a este. La reacción se termina en un lapso de tiempo corto, con algunos alquenos es necesario adicionar cantidades catalíticas de ácido. Una gran cantidad de dobles enlaces carbono-carbono se han nitrado con este reactivo, obteniéndose siempre en mayores cantidades  $\beta$ -nitroacetatos, nitro-nitratos, nitroalquenos; La formación de  $\beta$ -nitroacetatos como principal producto de reacción puede ser formulado como el resultado de una adición Marcownikoff del  $\text{Ac-O-NO}_2$  al doble enlace.

La reacción es catalizada por ácido, lo cual sugiere que la especie nitrante es  $(\text{Ac-OHNO}_2)^+$ . Se obtienen los productos tanto de adición trans como cis al doble enlace carbono-carbono.

Un ejemplo de esta reacción es la nitración del ciclohexeno que se ha estudiado ampliamente<sup>23</sup>, al hacer reaccionar ciclohexeno con nitrato de acetilo se obtienen los siguientes resultados:



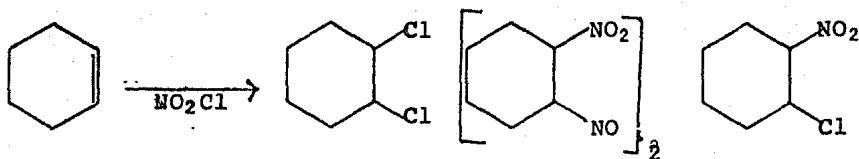
En este caso se propone al carbocatión como intermediario, para la formación de los diferentes productos. La separación de estas mezclas complejas es una seria limitante del método.

### III.- Cloruro de nitroxilo, (NO<sub>2</sub>Cl)

Los acetatos enólicos<sup>24</sup>, y compuestos no saturados, al reaccionar con cloruro de nitroxilo, dan como productos cetonas nitradas y los no saturados mezcla de; cloro-nitro, dicloro, compuestos dinitrados, los rendimientos son variables.

Cuando se tiene un alqueno terminal asimétrico, se obtienen como producto, 1-nitro-2-cloroalqueno, por ejemplo; el bromuro de vinilo y el cloruro de nitroxilo al hacerse reaccionar, dan como productos el 1-bromo-1-cloro-2-nitroetano, con buenos rendimientos<sup>25</sup>.

El cloruro de nitroxilo al reaccionar con el ciclohexeno da como resultado la mezcla de 1,2-diclorociclohexano, pseudonitrosito-ciclohexano, y 1-cloro-2-nitrociclohexano, como se muestra en la siguiente figura;



Otro caso en que se ha usado el cloruro de nitroxilo, es al hacer reaccionar el acrilato de metilo a 0 °C con este, se obtiene una mezcla que consiste principalmente en 2-cloro-3-nitropropionato de metilo, 2,3-dicloropropionato de metilo y 2-cloro-4-nitrometilpentanodiato de dimetilo, Figura II.

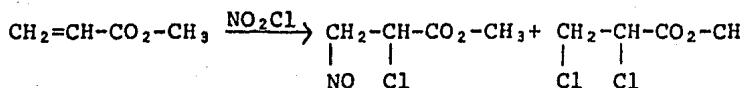
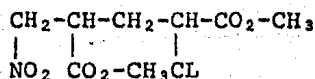


Fig II



Shechter y col<sup>26</sup>, al estudiar ésta reacción y en base a estudios anteriores, sugieren que la adición al doble enlace carbono-carbono, procede por un mecanismo homolítico, en el cual el cloruro de nitroxilo se disocia, formando el dióxido de nitrógeno que ataca a la posición terminal del doble enlace, formando un enlace C-N primero, el radical intermediario reacciona con el NO<sub>2</sub>Cl formando el cloro-nitro-compuesto, o bien reacciona con otra molécula de acrilato de metilo y otro radical completa la reacción tal como se muestra en la Figura III.

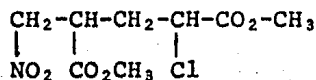
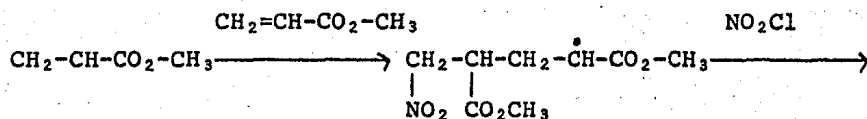
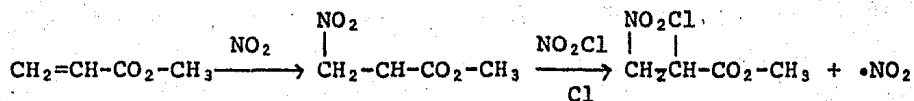


Fig III

#### IV.- Cloruro de nitrosilo, (NOCl).

Se ha utilizado bastante para nitrar esteroides por ejemplo: ver Figura IV donde Z y X, son sustituyentes diferentes.

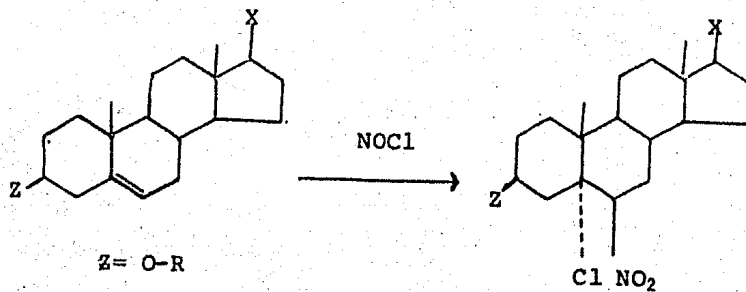


Fig IV

Al nitrar al acetato de colesiterilo, se obtiene el derivado 5 $\alpha$ -6 $\beta$ -nitrado<sup>27</sup>, Fig V.

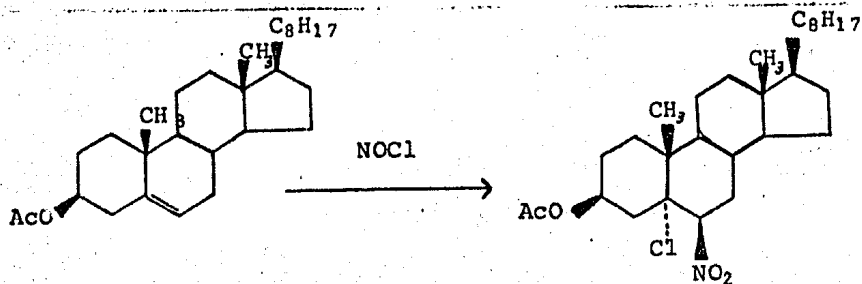
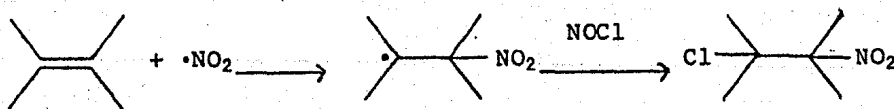


Fig V

Cuando se utiliza NOCl sólo, la reacción se lleva a cabo lentamente.

-te. Observaciones experimentales demuestran que en presencia de dióxido de nitrógeno, el cloro-nitro derivado se forma rápidamente, probablemente por un mecanismo de radicales libres.

Mecanismo propuesto



La proposición de este mecanismo surge del hecho de que al nitrar tetrafluoroetileno con cloruro de nitroxilo ( $\text{NO}_2\text{Cl}$ ), ó con cloruro de nitrosilo ( $\text{NOCl}$ ), se obtiene el mismo producto, 1-cloro-2-nitro 1,1,2,2-tetrafluoroetileno, y como antes se mencionó la reacción de cloruro de nitroxilo con dobles enlaces carbono-carbono procede via un proceso homolítico.

Esta reacción se ha utilizado ampliamente en la nitración de otros esteroides<sup>28</sup>.

#### V.- Trióxido de dinitrógeno, ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ).

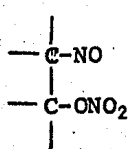
El trióxido de dinitrógeno se adiciona al doble enlace carbono-carbono, obteniéndose como productos, moléculas que contienen uno ó varios grupos nitro.

De los primeros trabajos que hacen mención del trióxido de dinitrógeno como agente nitrante se conoce el de Kolbe<sup>29</sup>. El cual hizo reaccionar tetracloruro de etileno y el  $\text{N}_2\text{O}_3$ , de la cual obtuvo un producto con fórmula  $\text{C}_2\text{Cl}_4(\text{NO}_2)_2$ , en 1869.

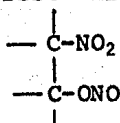
Varios trabajos siguieron a este en los cuales no solo se nitro tetracloruro de etileno, sino una gran variedad de compuestos insa

-turados. De la revisión de esta reacción hecha por Riebsomer <sup>30</sup>, se obtienen las siguientes conclusiones. En general los productos son sólidos ó líquidos inestables de los cuales resultó difícil y en algunos casos no fué posible obtener compuestos puros, ya que de acuerdo a esta revisión las condiciones de reacción no siempre fueron las mismas.

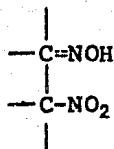
El trióxido de dinitrógeno reacciona con dobles enlaces en una gran variedad de formas, en base a la estructura propuesta para este, los siguientes compuestos pueden ser posibles de obtener por la reacción con dobles ligaduras.



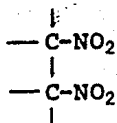
nitroso-nitrato



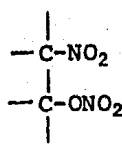
nitro-nitrito



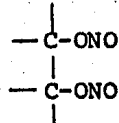
nitrosato



dinitro



nitro-nitrato



dinitrito

En la revisión hecha por Levy y Rose <sup>31</sup>, se concluye que la manera en que se adiciona el trióxido de dinitrógeno es muy similar (ver más adelante), a la del tetróxido de dinitrógeno, de la que difiere en el hecho de que se forma en mayor proporción una nitro-nitroso parafina, la cual es separada como un dímero sólido, al mismo tiempo que se forma este compuesto el trióxido de dinitrógeno se di

-socio para dar el tetróxido de dinitrógeno lo cual explica por - que da productos semejantes a este.

#### VI.- Tetróxido de dinitrógeno, (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Priestley en 1877, fué el primero que preparo el dióxido de nitrógeno (monómero del tetróxido de dinitrógeno), por calentamiento de - nitrato de plomo y por la acción del ácido nítrico sobre el cobre. Numerosas alternativas se han propuesto<sup>1-2</sup>, desde entonces. sin embargo el método original de Priestley es conveniente para la preparación de dióxido de nitrógeno a pequeña escala.

La reacción de tetróxido de dinitrógeno con sistemas insaturados es conocida desde la época que este se preparo por vez primera.

Sin embargo los resultados obtenidos por diversos investigadores - son confusos. En 1944 Riebsomer<sup>30</sup>, publicó una extensa revisión de esta reacción, mostrando que la confusión existente hasta entonces se debe a los siguientes factores;

a.-Naturaleza del agente nitrante, el uso de "nitrus fumes" ó tetróxido de dinitrógeno impuro. El agente nitrante generalmente se obtenía de óxido arsenioso y ácido nítrico de concentración variable. Este reactivo consiste no solamente de tetróxido de dinitrógeno, sino de una mezcla de óxidos de nitrógeno de concentración variable, que dependen de la concentración de ácido nítrico utilizado como lo demostro Lunge<sup>32</sup>, de acuerdo con esto la naturaleza del agente nitrante es incierta.

b.- El disolvente utilizado. En muchos de los trabajos no se mencionan datos acerca del disolvente empleado, si como de la naturaleza de éste.

c.- Finalmente, la interpretación de los resultados experimenta -

-les, era muy difícil a causa de la formación de varios productos de naturaleza inestable, así como mezcla de productos, prácticamente inseparables, además de la presencia de productos de oxidación, otro factor importante es la transformación de los productos durante el proceso de purificación.

Sin embargo esta situación cambia a raíz de la aparición de los trabajos de Levy y Scaife<sup>33</sup>, en 1946, en los cuales ellos nitraron, los siguientes compuestos; etileno<sup>33a</sup>, propileno<sup>33b</sup> e isobuteno<sup>33c</sup>, así como ciclohexenos y octenos<sup>33d</sup>, con tetróxido de dinitrógeno. Demostrando que es posible controlar la reacción de nitración, si se toman en cuenta los siguientes factores;

i.-El tetróxido de dinitrógeno utilizado debe estar completamente puro.

ii.-El disolvente empleado debe ser de naturaleza básica, (éter, éster), completamente anhidro .

iii.-La reacción de oxidación se puede evitar, ya sea usando un exceso de tetróxido de dinitrógeno, ó adicionando oxígeno a la mezcla de óxidos de nitrógeno empleada.

iv.-Separación de los productos; los primeros productos formados son; dinitro, mononitro, nitro-nitratos, así como productos de oxidación. Es importante primero separar los compuestos volátiles por medio de la evaporación del disolvente. enseguida tratar el residuo inestable, con agua o metanol para pasar del nitro-nitrato al alcohol el cual es muy estable. El producto crudo consiste ahora de una mezcla de; dinitro-parafinas, nitro-alcohol y nitro-alquil-nitrato. Los nitro-alcoholes son solubles en agua, mientras los dinitro y nitro-alquil-nitratos, son insolubles, estos se pue



-den separar por medio de una extracción seguida de una destilación fraccionada para separar los dinitro de los nitro-nitrato. Las variaciones en este procedimiento van a depender de las olefinas utilizadas, los rendimientos en general son buenos.

Se han nitrado una gran cantidad de compuestos insaturados con tetróxido de dinitrógeno, empleando el método de Levy y Scaife.

Existen otros agentes nitrantes para sistemas insaturados, (nitratos inorganicos, óxidos de nitrógeno), sin embargo estos tienen una utilidad sintética muy limitada.

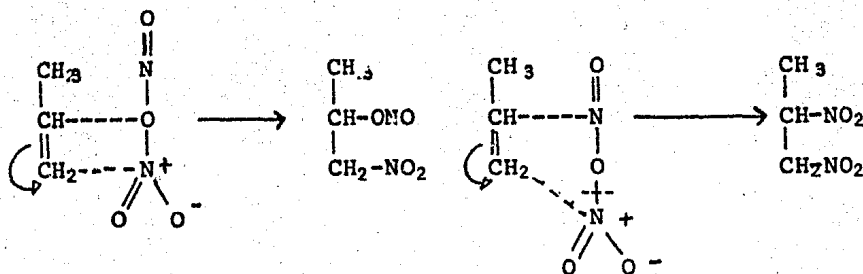
El mecanismo de adición a dobles enlaces carbono-carbono, por los reactivos mencionados anteriormente, siguen rutas mecanísticas diferentes: Por radicales libres (cloruro de nitroxilo, nitrosilo-trióxido de dinitrógeno y otros óxidos de nitrógeno), y el iónico (ácido nítrico, nitrato de acetilo),.

La forma en que se adiciona el tetróxido de dinitrógeno, al doble enlace, se puede explicar tanto por un mecanismo iónico, como por un mecanismo via radicales libres, ambas posibilidades explican la mezcla de productos que se obtienen como veremos con más detalle enseguida.

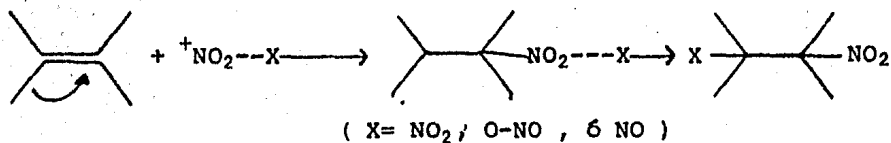
Mecanismo Iónico<sup>33</sup>. El tetróxido de dinitrógeno se puede adicionar de dos maneras. Primero adicionando dos grupos nitro, dando un compuesto dinitrado vecinal. Segundo se adiciona un grupo nitro y un nitrito obteniendose un nitro-nitrito, finalmente puede dar un nitro-alcohol y un nitro-nitrito. Comúnmente las dos formas de adición ocurren. Para olefinas asimétricas, el grupo nitro se adiciona al átomo de carbono que tiene más hidrógenos, mientras el nitrito al que tiene menos hidrógenos. La formación

-del compuesto que contiene el grupo nitroso, y el nitro se ve favorecida por condiciones de oxidación ( $N_2O_3$ ). No se han encontrado evidencias de que se forme el compuesto que contiene los grupos nitroso y nitrato.

Para explicar estos resultados se cree que el doble enlace carbono-carbono se activa, al atacar el átomo positivo del nitrógeno del grupo nitro, el siguiente paso consiste en la formación de un enlace,  $C-NO_2$  ó  $C-ONO$ , al doble enlace, como se muestra en la siguiente figura;



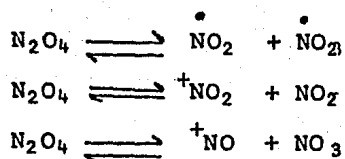
La formación de un grupo nitroso, sugiere que el tetróxido de dinitrógeno se encuentra en equilibrio con el trióxido de dinitrógeno dando una estructura del siguiente tipo  $NO_2-X$ , ( $X=NO_2$  ó  $NO$ ), La reacción general se puede escribir de la siguiente manera:



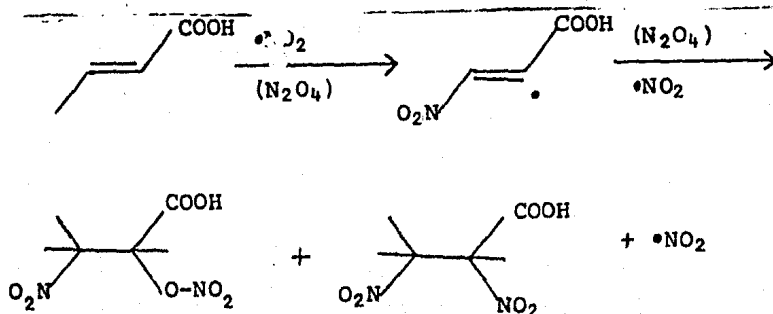
El efecto del trióxido puede evitarse, ya sea usando un exceso de tetróxido, ó en concentración alta, ó bien usando oxígeno que evita la formación del trióxido de dinitrógeno.

Ingold y Ingold<sup>34</sup>, basándose en la estructura del  $N_2O_4$ , y en los experimentos de Levy y Scaife, han postulado que la adición del tetróxido de dinitrógeno, a dobles enlaces envuelve una disociación inicial del  $N_2O_4$ , en ión nitronio ( $NO_2^+$ ), y ión nitrito ( $NO_2^-$ ), seguida de un ataque electrofílico al doble enlace.

Estudios hechos por Shechter y Conrad<sup>35</sup>, sobre la reacción de adición del  $N_2O_4$ , al acrilato de metilo, en las mismas condiciones a las de las dobles ligaduras simples, y a la forma en la cual se adiciona el cloruro de nitroxilo a sistemas acrílicos, sugieren que la adición del  $N_2O_4$ , es un proceso homolítico. El tetróxido de dinitrógeno se puede disociar de la siguiente manera:



Estudios de adición de  $N_2O_4$ , a éteres y en base a datos de RMN y -espectroscopia, Raman e Infrarrojo, no indican la presencia de especies iónicas<sup>35</sup>, únicamente indican la existencia de  $\cdot NO_2$  paramagnético, en base a estos datos se propone el siguiente mecanismo:



Trabajos posteriores hechos por Stevens<sup>36</sup>, al estudiar la reacción de tetróxido de dinitrógeno y dobles enlaces carbono-carbono con yodo apoyan este mecanismo.

Trabajos más recientes<sup>37</sup> sobre esta reacción, apoyan un mecanismo por radicales libres.

Preparación de  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -nitroestilbenos.

En la década de los 40' se iniciaron una serie de estudios tendientes a obtener productos que sustituyeran a los estrógenos de origen natural. Se probaron una gran cantidad de compuestos, encontrándose que los estilbenos-sustituídos, presentaban un fuerte efecto estrogénico<sup>38</sup>.

En los 50', se empezaron hacer las primeras investigaciones, sobre la actividad hipocolosterolemiante de los estrógenos derivados del estilbeno. Sin embargo la utilidad práctica de estos es muy limitada ya que presentan efectos secundarios serios (efectos feminizantes, ginecomastia, impotencia, etc)<sup>39</sup>.

Esta serie de resultados motivó que se hiciera una investigación sistemática que permitiera preparar nuevos estilbenos sustituidos entre ellos los  $\alpha$ -ciano-estilbenos asimétricos, la síntesis de este tipo de compuestos comprende la condensación de un aldehído con fenil acetónitrilo, ambos pueden estar sustituidos<sup>40</sup>, Fig VI.

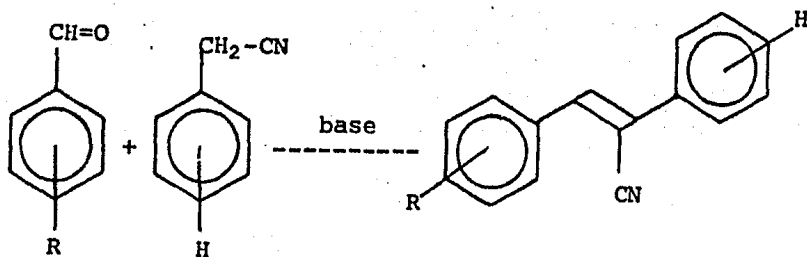


Fig VI

Pruebas farmacológicas preliminares demostraron que estos compuestos exhiben actividad estrogénica<sup>41</sup>.

En la década de los 70' se estudiaron compuestos de éste tipo (estilbenos), donde se cambió el nitrilo por un grupo nitro encontrándose que estos compuestos también presentaban actividad estrogénica<sup>42</sup>.

Los  $\alpha$ -nitroestilbenos se prepararon por medio de la condensación de un aldehído aromático con un nitro-bencilo, Fig VII.

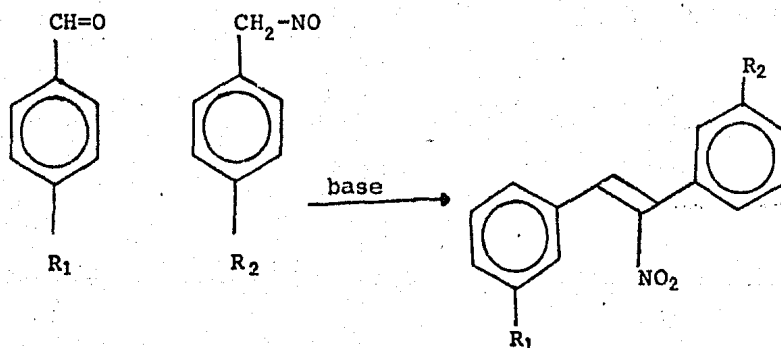


Fig VII

Los grupos arilo están sustituidos, (o, m, p, O-Me,  $NO_2$ , halogéno- $N(Me)_2$ , metilo, etc.) .

Al mismo tiempo se encontró que la molécula que contiene el agrupamiento nitro-vinilo, presentaba actividad citotóxica<sup>43</sup>. Doré estudió éste tipo de moléculas, encontrando que los  $\alpha$ -nitro-estilbenos y los  $\beta$ -nitro-estirenos presentan mayor actividad si estos se encuentran sustituidos por grupos desactivantes<sup>44</sup>, tanto en la doble ligadura como en los grupos arilo.

La preparación de estos compuestos puede hacerse a través de una condensación de un aldehído (aromático ó alifático), y un metilo-

-no activo.

Otro método consiste en la nitración de estilbenos sustituidos con agentes nitrantes, los más comunmente empleados son;

Nitrato de acetilo: A bajas temperaturas y por tiempos de reacción cortos, agregando unas gotas de ácido sulfúrico como catalizador da como producto principal, 1-acetato-2-nitro-1,2-difenil(sustituido)-etano que al ser tratado con trietilamina en solución de dioxano da el cis- $\alpha$ -nitroestilbeno sustituido, el cis estilbeno es relativamente inerte a la nitración<sup>45</sup>.

Tetróxido de dinitrógeno: De la reacción de trans-estilbeno con  $N_2O_4$  en una solución de eter, en presencia de Iodo da Ioduro de 1,2-difenil-2-nitroetilo, seguida de una deshidrohalogenación catalizada por base da el cis- $\alpha$ -nitroestilbeno y huellas de  $\alpha$ -nitroestilbeno<sup>46</sup>.

Se continuó con estos trabajos y el paso siguiente, consistió en tener los agrupamientos nitro-nitrilo en la doble ligadura, Doré menciona en uno de sus artículos que puede ser posible sintetizar los compuestos que tengan el agrupamiento nitro-nitrilo, por medio de la reacción del  $\alpha$ -cianoestilbeno sustituido con  $N_2O_4$ , dando como producto los  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -nitroestilbenos sustituidos.

También menciona que podría ser posible hacer reaccionar los  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -nitroestilbenos, con un nucleófilo como;  $NH_3$ ,  $R-NH_2$ ,  $R^4NH-R^4$ ,  $R-SH$ ,  $X^-$ ,. Se obtendría el  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -nucleófilo-estilbeno sustituido, estos probablemente también presentarían actividad citotóxica como los derivados del dinitroestilbeno sustituidos<sup>47</sup>.

Dada la importancia biológica que presentan estas moléculas, se pensó en prepararlas en el laboratorio,. En éste trabajo se describe-

un método sencillo que nos permita obtener este tipo de compuestos, Método, que se basa principalmente en el uso de la reacción de oxidación del THF con ácido nítrico ,para generar el agente nitrante ( $N_2O_4$ ) este agente nitrante se pondrá a reaccionar con el  $\alpha$ -ciano-estilbe no: sustituido.



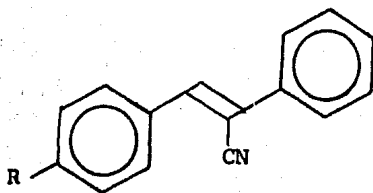
## PARTE TEORICA

De acuerdo a los datos encontrados en la literatura referentes a la nitración de  $\alpha$ -ciano-estilbenos sustituidos, se encontró que un agente conveniente para este sistema es el dióxido de nitrógeno, ( $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ ). Debido a que este reactivo no se logró obtener. Se buscó un método de obtención que nos permitiera prepararlo de una forma sencilla. Existen varias formas de prepararlo por ejemplo, se puede preparar a partir de nitratos inorgánicos<sup>48</sup>, el cual par utilizarse se tiene que purificar de otros óxidos de nitrógeno, entre ellos  $\text{N}_2\text{O}$ , agente oxidante en las reacciones de nitración, como lo demostró Levy y Scaife.

Desde 1949 se conoce la reacción de oxidación del THF con ácido nítrico<sup>49</sup>, en la cual se desprenden principalmente los siguientes gases;  $\text{NO}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{CO}_2$ ,. No teniéndose  $\text{N}_2\text{O}_3$ , por lo que se decidió probar este método para obtener el agente nitrante  $\text{NO}_2$ , este se utilizó para nitrar los  $\alpha$ -ciano-estilbenos.

El proposito de éste trabajo es la preparación de los 2-fenil-3-(p-R-fenil)-nitropropenonitrilos (también llamados  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -nitroestilbenos, nombre que también utilizaremos en éste trabajo).

Para tal motivo se prepararon por medio de una condensacion de Knoevenagel los siguientes  $\alpha$ -cianoestilbenos sustituidos.



|          |                     |    |                         |
|----------|---------------------|----|-------------------------|
| Donde; I | , R=H               | IV | , R=O-Me                |
| II       | , R=Cl              | V  | , R=N (Me) <sub>2</sub> |
| III      | , R=NO <sub>2</sub> | VI | , R=OH                  |

Las constantes físicas y espectroscópicas para estos compuestos se encuentran en el apéndice I, estas constantes correspondieron a las descritas en la literatura.

Una vez que se prepararon estos derivados se sometieron a reacción con el dióxido de nitrógeno=tetróxido de dinitrógeno.

Para llevar a cabo esta reacción, se diseñó un aparato, que consiste básicamente en un generador de gases nitrantes, reacción de oxidación de THF con ácido nítrico, y un matraz de reacción, el cual se encuentra en un baño de hielo seco, a una temperatura entre -10° y 0 °C, en todas las reacciones se utilizó como disolvente acetonitrilo, a la solución que contiene el nitrilo, se le burbujean los gases nitrantes, hasta saturación, procediéndose a la purificación de los productos.

Enseguida se describe cada reacción y los resultados obtenidos.

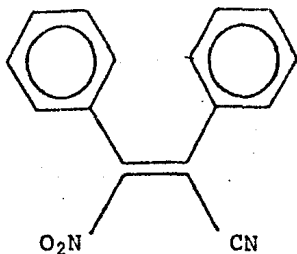
#### Nitración de $\alpha$ -ciano-estilbeno.

Cuando se sometió a la reacción de nitración el nitrilo donde R=H, (I) en las condiciones mencionadas anteriormente, se obtuvieron dos productos principalmente llamados I-A y I-B. El compuesto I-A tiene un R.f=0.24, y un p.f= 90 °C. Su espectro de I.R (espectro-I) muestra una banda fina en 2225 cm<sup>-1</sup> además de dos bandas una intensa a 1545 cm<sup>-1</sup> y la otra menos intensa a 1333 cm<sup>-1</sup> atribuida a un grupo nitro no aromático las bandas de la parte aromática y del doble enlace no presentan diferencias significativas con el  $\alpha$ -ciano-

Su espectro de  $^1\text{H}$  RMN (espectro 2), presenta un singulete intenso a 7.55 ppm, característica de los *cis*-estilbenos<sup>50</sup>. Por otra parte el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (espectro 3), presenta las siguientes señales; una señal desplazada a campo bajo 160 ppm correspondiente a un carbono vinílico con un grupo nitro<sup>51</sup>, a 114 ppm la señal del carbono-vinílico que soporta el nitrilo, y en la parte comprendida entre 127 y 131 ppm se localizan las señales atribuidas a los carbonos aromáticos.

El espectro de masas (espectro 4), muestra un ión molecular de  $m/z$  250 y además presenta picos de  $m/z$  204 ( $M^+ - 46$ ), 177 ( $M^+ - 73$ ), fragmentación típica de *cis*- $\alpha$ - $\beta$ -estilbenos.

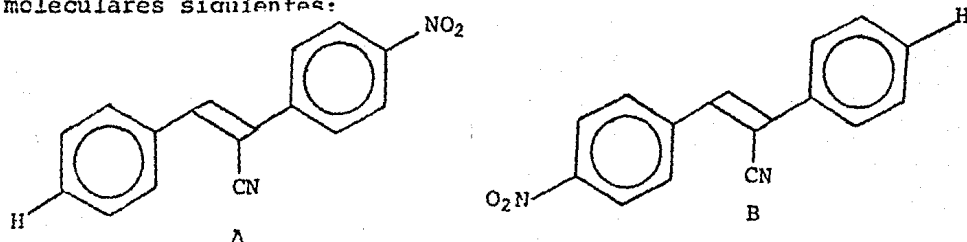
En base a los datos anteriores se tiene que el compuesto I-A es:



La síntesis de éste ya ha sido descrita por Doré<sup>44</sup>.

El compuesto I-B, presenta un R. f. = 0.80, y un p. f. = 182 °C, el espectro de I. R. (espectro 5), muestra una banda en  $2220\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al grupo nitrilo, la presencia de dos bandas que se atribuyen al grupo nitro una a  $1523\text{ cm}^{-1}$ , y la otra más intensa a  $1345\text{ cm}^{-1}$  indican que el grupo nitro es aromático. Su espectro de  $^1\text{H}$  RMN (espectro 6), muestra un sistema  $A_2B_2$ , ( $J=8.5\text{ Hz}$ ), un singulete a 7.89 ppm que se atribuyen al protón vinílico, la señal compleja que aparece en 7.45-7.81 ppm son atribuidas a los protones del anillo aromático no sustituido.

Por otro lado el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (espectro 7), presenta las siguientes señales a campo bajo 145.5 ppm una señal atribuida al carbono aromático que soporta el grupo nitro, a 102 ppm la señal del carbono 2, que soporta el nitrilo, a 124 ppm el carbono del nitrilo a 142 ppm señal del carbono vinílico, en la parte del espectro comprendida entre 133 y 126 ppm se localizan las señales de los demás carbonos aromáticos. El espectro de masas (espectro 8), muestra un ión molecular de  $m/z$  250, y además presenta picos de  $m/z$  203 ( $M^+-47$ ), 204 ( $M^+-46$ ), ( $M^+-74$ ) fragmentación típica de los trans- $\alpha$ -cianoestilbenos. Estos datos se explican con los arreglos moleculares siguientes:



pero se pudo establecer que el producto I-B corresponde el arreglo molecular A. Para comprobarlo se realizó la síntesis del compuesto A y sus datos espectroscópicos son idénticos a I-B.

El  $\alpha$ -cianoestilbeno también se sometió a la reacción de nitración a temperatura ambiente, en este caso solo se obtuvo I-B.

#### Nitración de 2-fenil-3-(clorofenil)-propenonitrilo.

Al tener como sustituyente  $R=\text{Cl}$  y someterlo en las mismas condiciones que para el  $\alpha$ -cianoestilbeno, se obtienen también dos productos II-A y II-B.

El compuesto II-A tiene un p.f.=112 °C, y un R.f.=0.25. Su espectro de I.R. (espectro 9), muestra a 1543 y 1392  $\text{cm}^{-1}$  las bandas del grupo nitro cuando éste se encuentra sobre un doble enlace,

-la señal a  $1543\text{ cm}^{-1}$  es más intensa que la de  $1392\text{ cm}^{-1}$ , a  $1592\text{ cm}^{-1}$  aparecen las señales asignadas al doble enlace cis, y a  $2220\text{ cm}^{-1}$  la banda del grupo nitrilo.

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de II-A la señal simple a  $7.30\text{ ppm}$  corresponde a los protones aromáticos del anillo no sustituido, además de una señal compleja centrada en  $7.20\text{ ppm}$  del sistema  $A_2B_2$ , de la sustitución "para" del cloro en el segundo anillo aromático.

Su espectro de masas (espectro 11), ión molecular  $284$ , y picos de  $m/z$   $238$  ( $M^+-46$ ),  $203$  ( $M^+-35$ ), y demás picos de fragmentación del estilbeno.

Los datos anteriores apoyan la estructura asignada al producto II-A. Fig. VIII.

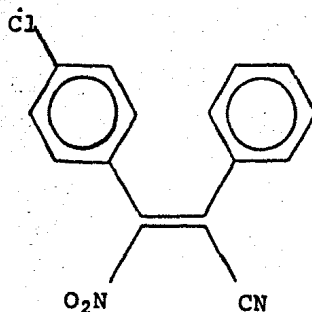


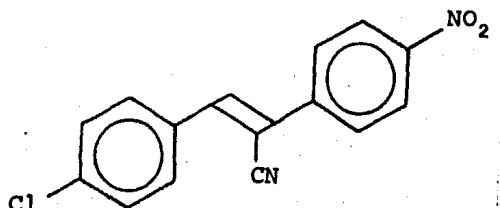
Fig VIII

El producto II-B p.f. =  $186\text{ }^\circ\text{C}$ , En su espectro de I.R. (espectro 12), muestra la banda doble del grupo nitro,  $1523$  y  $1346\text{ cm}^{-1}$  esta última más intensa, así como la del nitrilo a  $2220\text{ cm}^{-1}$ , y la asignada al doble enlace trans  $1588$  y  $1494\text{ cm}^{-1}$ .

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN (espectro 13), presenta un singulete a  $7.85\text{ ppm}$  que integra para un protón vinílico, así como dos sistemas  $A_2B_2$  ( $J = 8.0$  y  $J = 8.0\text{ Hz}$ ), la señal a campo más bajo centrada a  $7.8\text{ ppm}$  es asignada al anillo aromático que tiene el grupo nitro.

El espectro de masas (espectro 14), presenta un ión molecular de -

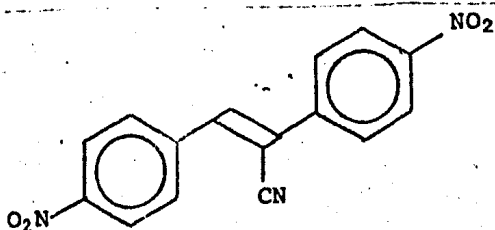
-284 (100 %), y picos de  $m/z$  ( $M^+$ -81, del análisis anterior corresponde para II-B, nitrado en la parte aromática, como se representa en la siguiente Figura.



Esta reacción también se llevó a temperatura ambiente, en estas condiciones se obtiene únicamente II-B.

El cual fue preparado por condensación del p-cloro-benzaldehído con el p-nitrofenilacetónitrilo para comparación directa con II-B.

Nitración del 2-fenil-3-(p-nitrofenil)-propenonitrilo. En las condiciones ya descritas 0 °C y temperatura del laboratorio se obtuvo únicamente III-A, el cual tiene un p.f.=183 °C los datos espectroscópicos (espectros 15, 16, 17) corresponden al compuesto con dos grupos nitro en la posición para de cada anillo aromático. El cual se preparó por medio de una condensación del p-nitrobenzaldehído y el p-nitrofenilacetónitrilo.



III-A

No obteniéndose en este caso el producto de adición al doble enla-

-ce .

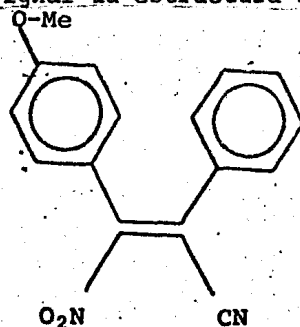
Del 2-fenil-3-(p-metoxifenil)propenitrilo.

Se obtienen dos compuestos IV-A y IV-B. IV-A tiene un p.f.=71 °C, El I.R. (espectro 18), muestra bandas en 2220  $\text{cm}^{-1}$  nitrilo, 1540  $\text{cm}^{-1}$  banda intensa y 1347  $\text{cm}^{-1}$  menos intensa a 1462 1030, 1260  $\text{cm}^{-1}$  (Ar-O-Me).

$^1\text{H RMN}$  (espectro 19) En 7.3 aparece un singlete intenso que se asigna a los protones aromáticos del primer anillo, centrada a 6.95 ppm un sistema  $\text{A}_2\text{B}_2$ , debido a la sustitución para del metoxilo, a 3.8 ppm un singlete intenso del metilo del grupo metoxilo.

Su espectro de masas (espectro 20), muestra un ión molecular de 280 y además picos de  $m/z$  234 ( $\text{M}^+-46$ ).

Lo que nos permite asignar la estructura siguiente para este compuesto



IV-A

Para el producto IV-B p.f.=237 °C, su espectro de I.R (espectro 21) a 2219  $\text{cm}^{-1}$  la señal característica del nitrilo y 1534, 1345  $\text{cm}^{-1}$  del grupo nitro en el anillo aromático así como las del (Ar-O-Me) a 2847, 1461, 1290  $\text{cm}^{-1}$ .

La estructura de IV-B es la siguiente, Fig IX.

La reacción se hizo a temperatura ambiente obteniéndose únicamente IV-B.

Al tener como sustituyente el N-dimetil, se obtuvieron dos productos V-A y V-B, el espectro I.R. (espectro 22) de V-A (p.f.=185°C), presenta a  $2210\text{ cm}^{-1}$  la banda del nitrilo,  $1520$  y  $1340\text{ cm}^{-1}$  las señales del nitro-aromático en  $800$  y  $860\text{ cm}^{-1}$  el patrón de un anillo aromático trisustituido.

En  $^1\text{H}$  RMN (espectro 23) presenta un sistema ABC, a  $7.35\text{ ppm}$  la señal del protón vínicico, además de la señal compleja de los protones aromáticos del anillo no sustituido, a  $3.06\text{ ppm}$  un singulete intenso de (3H) del metilo, a campo más bajo  $3.14\text{ ppm}$  otro singulete (3H) de metilo.

El espectro de masas (espectro 24), muestra un pico base a  $297$  y además presenta picos  $m/z$  ( $M^+ - 151$ ), ( $M^+ - 89$ ), fragmentación del tipo nitro, orto a NN-dimetil anilina.

La estructura propuesta para V-A es la siguiente, Fig X.

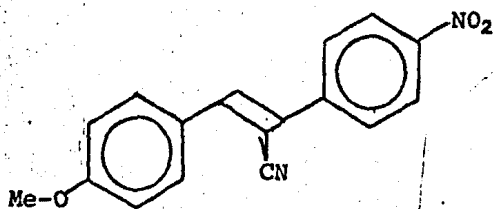


Fig IX

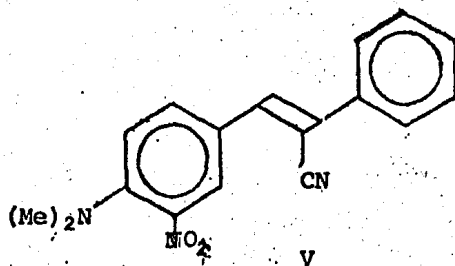


Fig X

El producto V-B (p.f.=87°C), en su espectro de I.R. (espectro 25), a  $1686\text{ cm}^{-1}$  la banda del carbonilo, a  $1362$ ,  $1278\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ar}-\text{N}(\text{Me})_2$ ), a  $819$ ,  $854\text{ cm}^{-1}$  bandas de un anillo aromático trisustituido.

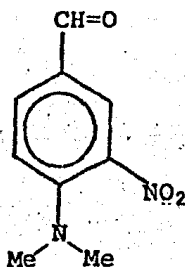
En  $^1\text{H}$  RMN (espectro 26) presenta a campo bajo  $9.80\text{ ppm}$  un singulete-



de un protón de aldehído, así como un sistema ABC, a 3.10 y 3.60 ppm las señales de los metilos.

El espectro de masas (espectro 27), presenta los siguientes picos m/e 77.2 (100%), 105 (91%), 180 (37%).

De acuerdo a estos resultados se identificó el compuesto V-B como.



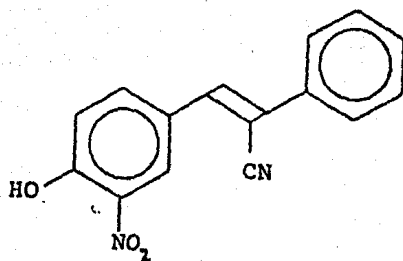
V-B

Por último al someter a la nitración con  $N_2O_4$  en las condiciones ya descritas para el  $\alpha$ -cianoestilbeno, teniendo como sustituyente un grupo hidroxilo se obtuvo una mezcla de producto, de esta mezcla se lograron separar dos productos, VI-A y VI-B, el primero tiene un p.f.=118 °C, y su espectro I.R. (espectro 28), presenta a 2210  $cm^{-1}$  la banda del nitrilo en 3250 y 2835  $cm^{-1}$  la banda del (-OH), a 1535 y 1335  $cm^{-1}$  las bandas del agrupamiento nitro. En  $^1H$  RMN (espectro 29) presenta un sistema ABX, a 10.7 un singulete que intercambia agua deuterada lentamente (-OH en posición orto a nitro), las demás señales no presentan diferencias significativas.

Su espectro de masas presenta el ión molecular a 266 (100%), y picos m/z ( $M^+$ -223) y ( $M^+$ -76).

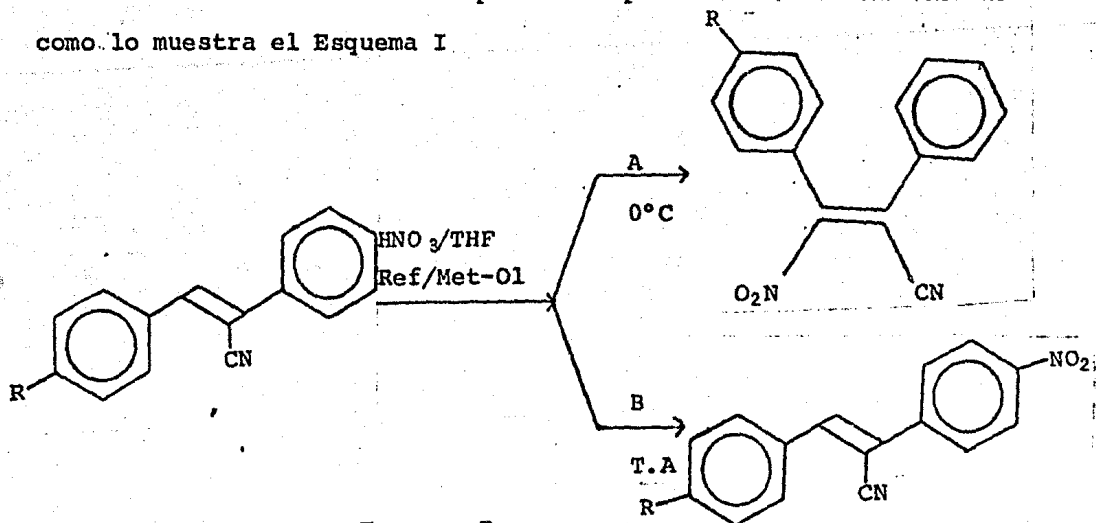
La estructura que esta de acuerdo con estos resultados es Fig XI.

El compuesto llamado V-B no se logró identificar.



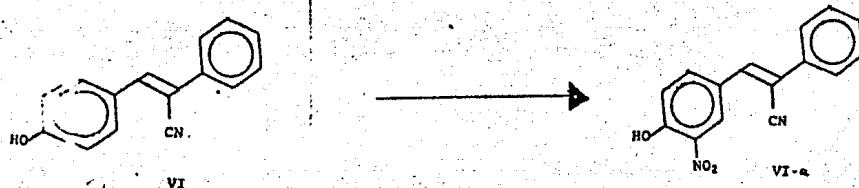
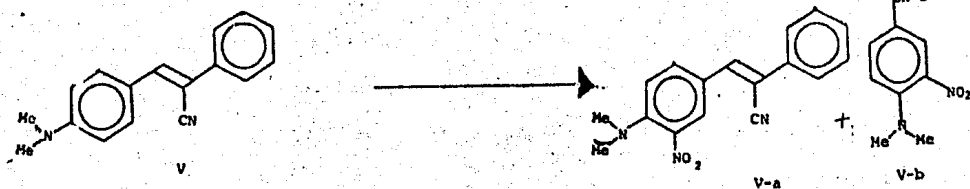
VI-A

Los resultados anteriores los podemos representar en forma general como lo muestra el Esquema I.

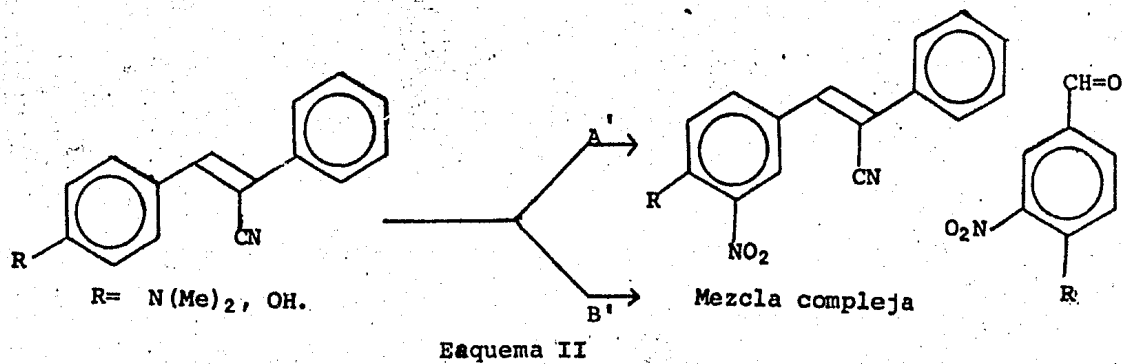


Esquema I

La ruta A se cumple para cuando R es poco activante o desactivante ( $R = \text{O-Me}, \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}$ ),. En cambio si R es activante ( $\text{OH}, \text{N}(\text{Me})$ ) no se tiene el producto de adición al doble enlace, tampoco el de sustitución al anillo aromático, según lo muestra el Esquema II. Se obtienen los productos esperados por el efecto director del sustituyente electrodonador, en estos casos se obtuvo el nitro producto orto al sustituyente, Además en estos casos se obtuvo un producto de oxidación del doble enlace carbono-carbono, para cuando el sustituyente es  $\text{NN}(\text{Me})_2$  ó  $\text{OH}$  a bajas temperaturas.



Esquema II



La reacción si se realizó a temperatura del laboratorio, obteniéndose una mezcla compleja de productos.

Como se puede observar al nitrar los  $\alpha$ -ciano estilbenos en las condiciones que se emplearon en el laboratorio (producción de  $\text{NO}_2$  por medio de la reacción de oxidación de THF con ácido nítrico, bajas temperaturas, utilizando acrilonitrilo como disolvente etc),. Se obtiene por el camino A, el producto de adición cis al doble enlace carbono-carbono. . . . . Estos resultados están de acuerdo

con los predichos por Doré para nitrar los  $\alpha$ -cianoestilbenos<sup>1 3</sup>,.

Por otra lado al efectuar la reacción por el camino B, se obtiene el producto de sustitución en el anillo inmediato al nitrilo (C-2)

Si la reacción de nitración se lleva a cabo según el esquema II-A' II-B', los resultados son diferentes a los que predice Doré.

Para poder explicar estos resultados, debemos tomar en consideración el trabajo de Schmid de la acción del ácido nítrico sobre el THF, este demostró que los productos que se forman son  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , además de ácido oxálico, en este caso el compuesto importante para la nitración es el  $\text{NO}_2$ , que dependiendo de la temperatura, este puede encontrarse como dimero ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), ó como monomero ( $\text{NO}_2$ ) según el siguiente equilibrio;  $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ .

A bajas temperaturas predomina el dimero, a temperatura ambiente - 20% es dimero, lo cual indica que a la temperatura de reacción según el esquema A, el agente nitrante es el  $\text{N}_2\text{O}_4$ , a temperatura ambiente el  $\text{NO}_2$  principalmente. No se hicieron pruebas adicionales para apoyar esta sugerencia.

Por otra parte cuando el sustituyente es electrodonador, este dirige los resultados de la reacción de nitración, además hace que el

doble enlace sea susceptible de oxidarse, como lo muestran los resultados obtenidos.

## PARTE EXPERIMENTAL

Las constantes físicas y espectroscópicas se determinaron en los siguientes aparatos.

Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato FISCHER-JOHNS y no están corregidos.

Los espectros de I.R. fueron determinados por el Q. Rene Villena U., empleando los espectrofotómetros PERKIN-ELMER 283-B 681 y NICOLET FT-5 SX, se emplearon celdas de NaCl a menos que se indique lo contrario.

Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN fueron efectuados por el Q. Jorge Cárdenas en los aparatos; VARIAN FT-80A, que opera a 80Mhz para  $\text{H}^1$ , y un PERKIN-ELMER R-243 que opera a 60Mhz, empleando deuterocloroformo como disolvente, a menos que se indique lo contrario, y tetrametilsilano como referencia interna, los desplazamientos se dan en ppm, utilizando las siguientes abreviaturas s=señal simple, c=señal compleja, d=señal doble, dd=señal doble doble, t=señal triple, c=señal cuadruple, m= señal multiple.

Los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN. fueron determinados por Mario González de la Parra, empleando un aparato JEOL 90, que opera a 22,5Mhz para  $^{13}\text{C}$  y 90 Mhz para protones.

Los espectros de masas fueron determinados por el Q. Humberto Bojórques y el I.Q. Luis Velasco en el Espectrómetro HEWLETT-PACKARD--5985B por impacto electrónico.

Las cromatografías en columna se realizaron empleando Silica Gel 60 (70-230 mesh ASTM).

La pureza de los productos y el desarrollo de las reacciones fueron seguidas por cromatoplasmas de Silica-Gel 60 Merck F-254, usando -

--como revelador una solución de sulfato cerico 1 % en ácido sulfúrico 2N, y en algunos casos U.V.

Preparación de reactivos para someter a la reacción de nitración con óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_2$   $\text{N}_2\text{O}_4$ ).

Método general de obtención de 2,3-difenilpropenonitrilos sustituidos.

En un vaso de precipitado de 100 ml, se colocaron 0.01 mol de 4-R-benzaldehido, disueltos en la mínima cantidad de etanol al 95 %, - posteriormente se le adicionaron 0.01 mol de cianuro de bencilo, - se agitó hasta disolución completa. A continuación se le agrego lentamente y con agitación una solución de base (NaOH, Et-ONa, según corresponda),. Se mantiene la agitación, hasta la formación de un sólido, la mezcla de reacción se pone en un baño de hielo, y el producto es separado por filtración.

El filtrado se lava varias veces con etanol 95 % frío, en porciones de 2 ml, el nitrilo se seca y recristaliza de etanol-agua, preparándose de esta manera el nitrilo correspondiente (sustituido).

Los datos que caracterizan a cada uno de los compuestos preparados se encuentran en la tabla I, A pendice I.

Nitración con Oxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ ).

El método de nitración es el mismo en todos los casos, a bajas temperaturas como a temperatura ambiente.

La purificación fué diferente para cada uno de los compuestos que se sometió a nitración. A continuación se reseñará el procedimiento seguido en ambos casos.

### Nitración.

#### Método general de nitración con óxidos de nitrógeno.

En el aparato empleado para la reacción de nitración \* Se disolvieron  $2.5 \times 10^{-2}$  Moles de 2-fenil-3-(p-R-fenil)-propenonitrilo en la mínima cantidad de acrilonitrilo. Esta solución se enfrió con un baño de hielo-acetona, procurando mantener la mezcla de reacción entre  $-10$  y  $0$  °C. Por otra parte en el matraz para generar los óxidos de nitrógeno, se colocaron de 4 a 5 ml de ácido nítrico al 65% a este se le adicionaron lentamente y con agitación 0.5 a 1 ml de THF recién destilado (precaución esta reacción es muy exotérmica), de esta manera se tienen los gases nitrantes. Estos se burbujan al matraz de reacción que contiene el nitrilo que se va a someter a la reacción de nitración.

La reacción se mantiene durante 30 min con agitación, procurando al mismo tiempo mantener la temperatura entre  $-10$  y  $0$  °C una vez que se satura la mezcla de reacción con los gases nitrantes.

El final de la reacción se consigue al retirar el baño de enfriamiento, una vez que se terminó la reacción se procede a purificar los productos (se observó que al poner la mezcla de productos a reflujo con metanol se incrementan los rendimientos del producto de adición cis).

Dependiendo del nitrilo a nitrar, es el método a utilizar.

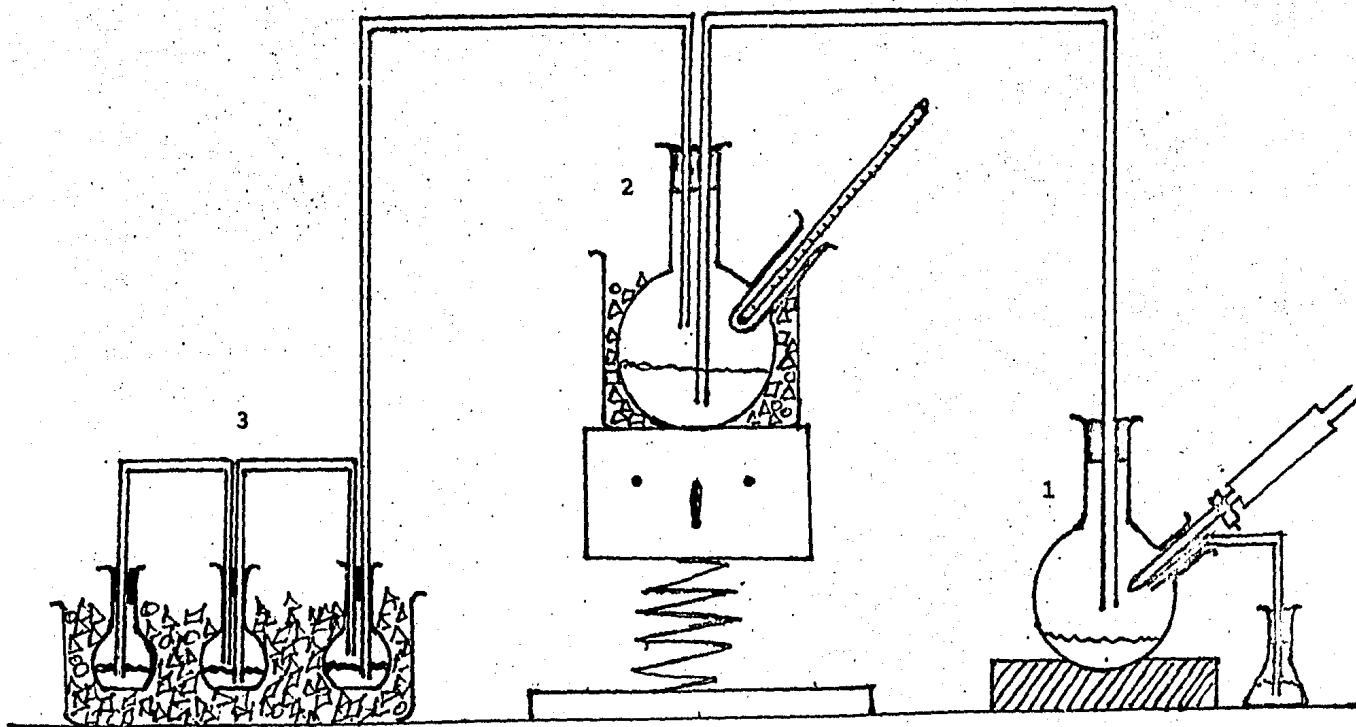
### Purificación.

Purificación del producto de nitración de I (ver Tabla).

Procedimiento; La separación de la mezcla de productos se llevó a cabo por medio de una cromatografía (técnica flash), previo lavado



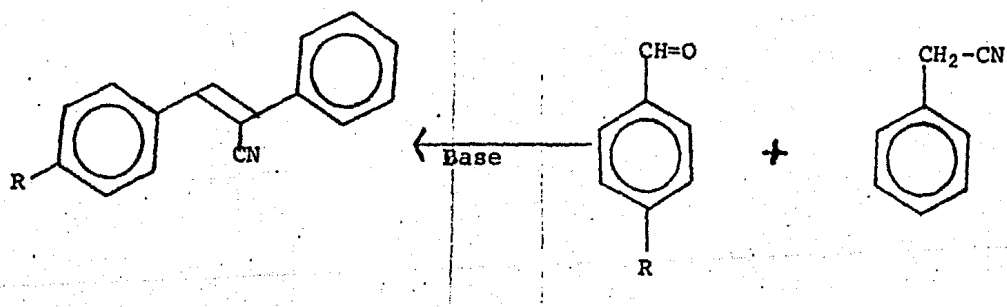
\* ESQUEMA DEL APARATO DE NITRACION.



- 1.- Generador de óxidos de nitrógeno
- 2.- Matraz de reacción de nitración
- 3.- Trampas de seguridad

Tabla I

Compuestos preparados para someter a nitración.



| No  | R                  | Base         | % Rend | p. f Lit | p. f Obs |
|-----|--------------------|--------------|--------|----------|----------|
| I   | H                  | NaOH (40%)   | 60     | 88°      | 82°      |
| II  | Cl                 | NaOH (20%)   | 70     | 108°     | 98°      |
| III | NO <sub>2</sub>    | NaOH (40%)   | 80     | 117°     | 117°     |
| IV  | O-Me               | NaOH (40%)   | 85     | 93°      | 92°      |
| V   | N(Me) <sub>2</sub> | Et-ONa/Et-ol | 67     | 136°     | 136°     |
| VI  | OH                 | Et-ONa/Et-ol | 20     | 192°     | 190°     |

NOTA; Los rendimientos son en base a producto crudo.

-con hexano, usando como mezcla eluyente el sistema hexano/Acetato de Etilo (9:1), se obtuvieron dos productos. En las fracciones menos polares se separó I, compuesto que presenta las siguientes propiedades.

Compuesto I-A; sólido verde-amarillo, p.f.=90 °C.

presenta los siguientes datos espectroscopicos.

I.R. (CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{máx}}$  3009 (Ar-H); 1613, 1597, 1492, 1446 (C=C, Ar); 2225 (C-CN); 3086, 3066, 2885, 840 (-C=C-); 1542, 1333 (-C=C-NO<sub>2</sub>); 1957, 1889, 962 cm<sup>-1</sup> (p-sus, Ar).

<sup>1</sup>H RMN. (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$  7.55 ppm (s, ancho, 10H, Ar).

<sup>13</sup>C RMN. (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$  160.83; 131.75; 130.83; 129.74; 129.58; 129.20; -- 128.50; 127.79; 114.63; 112.73 ppm.

E.M. m/z (Int. Rel, %) 204 (100); 203.1 (52.2); 177 (48.4); 51.1 (42.5) 250.1 (11.3).

U.V (Met-OH)  $\lambda_{\text{máx}}$  205 (log  $\epsilon$  = 5.10); 295 (log  $\epsilon$  = 1.95) nm.

En las fracciones más polares se obtuvo un sólido I-B, amarillo con un p.f.=182 °C.

I.R. (CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{máx}}$  3110 (Ar-H); 1595, 1573, 1449 (C=C, Ar); 2220 (C-CN); 3110, 1600, 854 (C=C); 1529, 1345 (Ar-NO<sub>2</sub>); 690 cm<sup>-1</sup> (p-sus, Ar).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$  7.45-7.50 (c, 2H, Ar); 7.60 (d, J=8.5, 2H, Ar); 7.81-7.89 (c, 3H, Ar); 8.28 ppm (d, J=8.5, 2H, Ar).

<sup>13</sup>C RMN: (CDCl<sub>3</sub> / DMSO)  $\delta$  145.51; 131.42; 129.64; 128.84; 126.82; 124.16; -

E.M. m/z (Int. Rel, %) 250.1 (100); 203.1 (74.6); 204.1 (46.9); 176.1 (32.8).

#### Purificación de los productos de II.

A la mezcla de reacción se le adicionó agua, luego se hicieron va-

-rias extracciones con Acetato de Etilo, se reunieron los extractos y se lavaron con una solución de bicarbonato de sodio al 5%, después se lavó con agua, hasta obtener un pH neutro, se secó con sulfato de sodio anhidro, se evaporó el disolvente, obteniéndose una mezcla sólida. Para separar los productos se puso la mezcla en metanol, y de acuerdo a su comportamiento de solubilidad se separaron. Del compuesto soluble en metanol caliente II-A se obtuvieron 0.1341 gr (38%), de unos cristales amarillos que tienen un p.f.=112.

I.R. (CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{máx}}$  3028 (Ar-H); 1592, 1488, 1445 (C=C, Ar); 2220 (C-CN); 2990, 3000, 827 (C=C); 1523, 1346 (Ar-NO<sub>2</sub>); 674, 855 cm<sup>-1</sup> (p-sust, Ar).

<sup>1</sup>H RMN. (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$  7.45 (d, J=8, 2H, Ar); 7.55 (d, J=8, 2H, Ar); 7.85 (s, 1H, H-C=C); 7.85 (d, J=8, 2H, Ar); 8.27 ppm (d, J=8 2H, Ar).

E.M. <sup>m/z</sup> (Int. Rel, %) 284.4 (100); 203.4 (90.7); 286 (34.2); 202.4 (23).

Del compuesto insoluble en metanol caliente II-B, se obtuvieron 0.08gr (20%); de unos cristales amarillos que tienen un p.f.=186°C y presentan los siguientes datos espectroscópicos.

I.R. (CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{máx}}$  3018 (Ar-H); 1588, 1494 (-C=C, Ar); 2220 (C-CN); 2290, 3000, 827 (-C=C-); 674, 855 cm<sup>-1</sup> (p-sust, - (Ar).

<sup>1</sup>H RMN. (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.45, 8.27 (dd, J=8.2, J=8.2, 4H, Ar); 7.85 (s, 1H-H-C=C-); 7.55, 7.85 ppm (dd, J=8.2, J=8.2, 4H, Ar).

E.M. <sup>m/z</sup> (Int. Rel, %) 284.4 (100); 203.4 (90.7); 286.4 (34.2); 202.4 (23.7).

#### Purificación de los productos de III.

La mezcla de productos se separó por medio de una cromatografía -

en columna, se empezó a eluir con hexano, aumentando en forma ascendente la polaridad. En las primeras fracciones, al eluir la columna con hexano-AcOEt (95:5), se obtiene III (recuperado). De las fracciones más polares Hexano-AcOEt (7:3), se obtuvieron 50 mg (10%) de un sólido amarillo cristalino con un p.f.=183 °C, que se identificó como 2-(p-nitrofenil)-3-(p-nitrofenil)-propenonitrilo III-A. Cuando la reacción se llevó a temperatura ambiente el rendimiento de III-A se incrementó.

#### Purificación de los productos de IV.

A la mezcla de reacción se le adicionó agua, hasta la formación de un aceite amarillo, a este se le hicieron varias extracciones con Acetato de etilo, se reunieron los extractos, y se lavaron con una solución de bicarbonato de sodio al 5%, después con agua, hasta obtener un pH neutro, posteriormente se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente, obteniéndose un sólido amarillo, se procedió a separar los productos por medio de una cromatografía en columna (técnica flash), de las fracciones menos polares se obtuvo un sólido amarillo IV-A con un p.f.=71 °C, y un rendimiento del (15%).

I.R. (CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{máx}}$  3010 (Ar-H); 1604, 1510, 1462, 1443 (C=C, Ar); 2222 (C-CN); 2968, 3038 (-C=C<sup>2</sup>); 2842, 1462, 1030, 1260- (Ar-O-Me); 1540, 1347 (-C=C-NO); 836, 700 cm<sup>-1</sup> (p-sust, Ar).

<sup>1</sup>H RMN. (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$  3.8 (s, 3H, O-Me); 6.8, 7.2 (dd, J=8.4, 4H, p-sust, Ar); 7.81 ppm (s, 5H, Ar).

E.M.<sup>m</sup>/z (Int. Rel, %) 234.2 (100); 190 (41.6); 191.2 (23.4); 219 (-19.7); 280.2 (17.5).

Las fracciones más polares, se reunieron obteniéndose 0.5 gr (75%) de un sólido amarillo IV-B, con un p.f.=237 °C.

I.R. (CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{máx}}$  3038,3084 (Ar-H);1618,1539,1440 (C=C,Ar);2219 (C-CN);2936,2980,3081 (-C=C-);2847,1461,1290-(Ar-O-Me);1534,1345 (Ar-NO<sub>2</sub>); 738 cm<sup>-1</sup> (p-sust-,Ar).

Cuando esta reacción se realizó a temperatura del laboratorio se obtuvo como unico producto IV-B.

#### Purificación de los productos de V.

Se obtuvo un sólido rojo como producto, el cual se filtro y lavó con agua, hasta obtener un pH neutro, se secó por medio de vacío, sometiéndose después a una cromatografía en columna usando como eluyente el sistema Hexano-Acetato de etilo (9:1), de las fracciones menos polares un sólido rojo, el cual fue purificado por re-cristalizaciones sucesivas con hexano, de este compuesto se obtuvieron 0.298 gr de un sólido rojo V-A con un p.f.=185 °C.

I.R. (CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{máx}}$  3025 (Ar-H);1620,1580,1444 (C=C,Ar);2210 (C-CN) 3080,2960,820 (-C=C-);1520,1340 (Ar-NO<sub>2</sub>);1360-1270,1240 (Ar-N- );800,860 cm<sup>-1</sup> (tri-sust,Ar).

<sup>1</sup>H RMN. (CDCl<sub>3</sub>); 3.06 (s,3H,N-Me);3.14 (s,3H,N-Me);6.92 (d,J=8.4 1H,Ar);7.21-7.49 (c,3H,Ar);7.39 (s,1H,H-C=C);7.51-7.70 (c,2H,Ar);8.3 (dd,J=8.4,J=3.2,1H,-Ar);8.45ppm (d,J=2.0,1H,Ar).

E.M.<sup>m/z</sup> (Int. Rel, %) 279.2 (100);28.1 (62.1),190.2 (23.7),280.2 (20).

Las fracciones más se reunieron,obteniéndose 50 mg de unos cristales amarillos VI-B, con un p.f.=87 °C,.Que presenta los siguientes datos espectrocópicos.

I.R. ( $\text{CHCl}_3$ );  $\nu_{\text{máx}}$  3025 (Ar-H); 1622, 1572, 1443 (C=C, Ar); 2214 (C-CN); 2840 (-C-H, aldehído); 1686 (C=O); 1534, 1345 (Ar-NO); 1362, 1278, 1240 (Ar-N); 819, 854  $\text{cm}^{-1}$  (tri-sust, Ar).

$^1\text{H}$ -RMN. ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta$  3.1 (s, 3H, N-Me); 3.6 (s, 3H, N-Me); 6.91 (d, J=8.4, 1H, Ar); 7.95 (dd, J=8.4, J=3.0, 1H, Ar); 8.25 (d, J=3.0, 1H, Ar); 9.8 ppm (s, 1H, H-C=O).

E.M.<sup>m/z</sup> (Int. Rel%) 77.2 (100); 105.2 (91.7); 79.2 (58.7); 63.2 (57.6); 180.2 (37.7).

Esta reacción si se hizo a temperatura ambiente, obteniendo una mezcla.

#### Purificación de los productos de VI.

La mezcla de productos se separaron por medio de una cromatografía en columna, se comenzo la elución con hexano, seguida de un aumento proporcional de Acetato de etilo, al eluir con Hex-AcOEt (9:1) se colectaron estas fracciones, obteniéndose 0.450gr (67%) de un sólido rojo, que presentaba dos componentes principalmente, los cuales se purificaron por medio de una cromatografía en columna técnica flash, utilizando como eluyente una mezcla de hexano-Acetato de etilo (9:1), las primeras fracciones que se colectaron, dan unos cristales amarillos VI-A, que tiene un p.f.=167 °C.

I.R. ( $\text{CHCl}_3$ );  $\nu_{\text{máx}}$  3075 (Ar-H); 1627, 1580, 1430, (-C=C-); 2960, 2930 (C=C); 2214 (C-CN); 3250, 2835 (-OH--NO<sub>2</sub>); 1535, 1335 (Ar-NO); 1750, 840  $\text{cm}^{-1}$  (tri-sust, Ar).

$^1\text{H}$  RMN. ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta$  7.25 (d, J=8.0, 1H, Ar); 7.35-7.45 (c, 3H, Ar); 7.44 (s, 1H, H-C=C); 7.58-7.71 (c, 2H, Ar); 8.25 (dd, J=8, J=3.0, 1H, Ar); 8.5 (d, J=3.0, 1H, Ar); 10.7 ppm (s, 1H, Ar-OH).

E.M. <sup>m</sup>/z (Int.Rel,%) 266.1(100);43.1(28.2);190(27);191(19.3).

De las fracciones más polares se obtuvo un sólido rojo, que no se logro identificar.

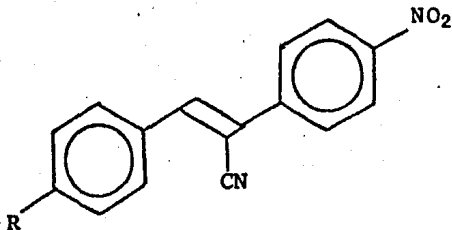
La reacción si se llevo a cabo a tperatura del cuarto, en este caso se obtuvo una mezcla compleja de productos.



### Resultados.

Los primeros resultados de la investigación de la nitración con  $N_2O_4$ , que se obtuvo por medio de la reacción de oxidación del THF con ácido nítrico, son los siguientes.

- i.-Se estableció que la reacción de oxidación del THF por el ácido nítrico, que da como productos ácido oxálico y una mezcla de óxidos de nitrógeno estos últimos se pueden utilizar como agentes nitrantes selectivos, ya que dependiendo de las condiciones de reacción se pueden obtener ya sea el producto de adición al doble enlace carbono-carbono ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ ), ó el de sustitución en el anillo aromático, que para grupos desactivantes o moderadamente activantes, estos no influyen en el producto final, a excepción del grupo nitro, que da únicamente el producto de sustitución. y para grupos que activan el anillo, influyen en el producto de nitración.
- ii.-Se preparó de una forma sencilla la mezcla de  $NO_2=N_2O_4$ , que se puede utilizar para nitrar otros sistemas no saturados, ya que tiene la ventaja de que se puede utilizar directamente sin previa purificación, y además otra ventaja adicional es que no se forma  $N_2O_3$ , que es el agente oxidante en la reacción de nitración de dobles ligaduras.
- iii.-Se demostró que este método nos permite obtener productos como;

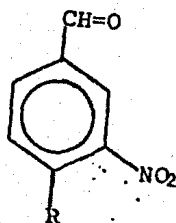


que se obtienen por medio de una reacción de condensación del p-nitrofenilacetonitrilo con p-R-benzaldehído.

iv.-Se obtuvieron tres, cis-2-nitro-2-fenil-3-(p-R-fenil)-propeno-nitrilos, el cual era uno de los objetivos de este trabajo.

v.- Se demostró que con la adecuada selección del sustituyente se puede dirigir la nitración, estudios posteriores podrán apoyar esta hipótesis.

vi.-Este método se podría utilizar para obtener benzaldehidos del tipo siguiente;



vii.-Se llevan a cabo experimentos, para ver si este método puede servir para nitrar otros substratos (dobles enlaces carbono-carbono).

### CONCLUSIONES

Se preparó de una forma sencilla dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ ), que se utilizó como agente nitrante en el método de nitración propuesto.

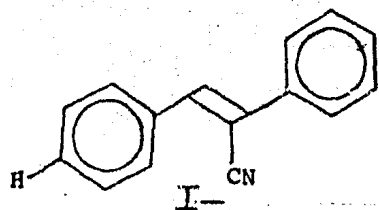
Se estableció que dependiendo de la temperatura de nitración, el agente nitrante puede actuar selectivamente.

Se obtuvieron tres *cis*-2-nitro-2-fenil-3-(*p*-R-fenil)-propenonitri<sub>l</sub>os.

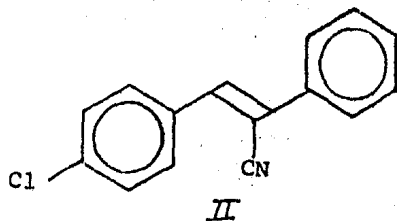
Se demostró que la sustitución en los anillos aromáticos tiene un efecto director en la reacción de nitración, estudios posteriores podrán apoyar más esta hipótesis.

Apéndice I

Datos espectroscópicos de los compuestos preparados.

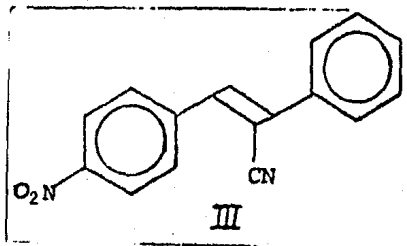


I.R. ( $\text{CHCl}_3$ );  $\nu_{\text{máx}}$  2990-3060 (ar-H); 1602, 1580, 1445 ( $\text{C}=\text{C}, \text{Ar}$ )  
 3008, 2975, 1600 ( $-\text{C}=\text{C}-$ ); 2220  $\text{cm}^{-1}$   
 $^1\text{H RMN. (CDCl}_3)$ ; 7.30 (c, 6H, Ar-H); 7.35 (c, 1H, H-C=C-); 7.66 -  
 (c, 2H, Ar-H); 7.88 ppm (c, 2H, Ar-H).

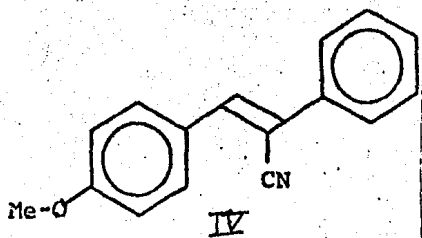


I.R. ( $\text{CHCl}_3$ );  $\nu_{\text{máx}}$  3010 (Ar-H); 1590, 1494, 1449 ( $-\text{C}=\text{C}-$ ); 2217  
 ( $\text{C}-\text{CN}$ ); 3065, 2964, 830 ( $-\text{C}=\text{C}-$ ); 824  $\text{cm}^{-1}$  -  
 (p-sust, Ar).  
 $^1\text{H RMN. (CDCl}_3)$ ;  $\delta$  7.35-7.47 (c, 2H, Ar-H); 7.45 (s, 1H, H-C=C-) -  
 7.55 (d, J=8.0, 2H, Ar); 7.05-7.70 (c, 2H, Ar) -  
 7.80 ppm (d, J=8.0, 2H, Ar).

E.M.  $^m/z$  (Int. Rel, %) 51.2 (100); 204.3 (79.3); 39.2 (75.2) 50.1 - -  
 72.7); 50.1 (72.7), 239.2 (56.2).



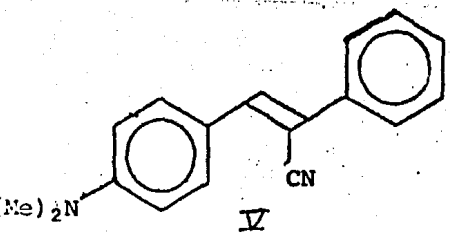
I.R. ( $\text{CHCl}_3$ );  $\nu_{\text{máx}}$  3042 (Ar-H); 1595, 1498, 1449 ( $\text{C}=\text{C}, \text{Ar}$ ); 1523, -  
 1345 ( $\text{C}-\text{NO}_2$ , Ar); 3107, 817 ( $-\text{C}=\text{C}-$ ); 2221 - -  
 ( $\text{C}-\text{CN}$ ); 690, 781, 868  $\text{cm}^{-1}$  (p-sust, Ar).  
 $^1\text{H RMN. (CDCl}_3)$ ;  $\delta$  7.38-7.60 (c, 3H, Ar); 7.55 (s, 1H, H-C=C); --  
 7.69-7.75 (c, 2H, Ar); 7.95 (d, J=8.5, 2H, Ar);



I.R. (CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{max}}$

<sup>1</sup>H RMN. (CDCl<sub>3</sub>)

E.M. <sup>m/z</sup> (Int. Rel, %)



I.R. (CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{max}}$

<sup>1</sup>H RMN. (CDCl<sub>3</sub>);  $\delta$

E.M. <sup>e/m</sup> (Int. Rel, %)

8.29 ppm (d, J=8.5, 2H, Ar).

E.M. <sup>e/m</sup> (Int. Rel, %) 250 (100), 203.1 (80.5), -  
204 (43.0) 176.1 (36.5), 251 (18.1).

3010 (Ar-H); 1595, 1580, 1463 (C=C, Ar); 2214 -  
(C-CN); 3000, 2900, 1600, 902 (-C=C-); 284, 1463,  
1032 (Ar-O-Me); 693, 830 cm<sup>-1</sup> (p-sust, Ar).

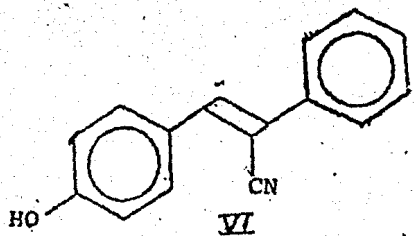
3.83 (s, 3H, Ar-O-Me); 6.93 (d, J=8.5, 2H, Ar) - -  
7.30-7.45 (c, 3H, Ar); 7.4 (s, 1H, H-C=C-); 7.55--  
7.69 (c, 2H, Ar); 7.85 ppm (d, J=8.5, 2H, Ar).

235.2 (100); 234.1 (43.4); 165.2 (25.2); 236.2--  
(25.5).

2910 (Ar-H); 1610, 1585, 1524, 1445 (C=C, Ar); -  
2207 (C-CN); 3000, 1600, 946 (-C=C-); 1360, - -  
1263, 1170 (Ar-N-), 816 cm<sup>-1</sup> (p-sust, Ar).

3.1 (s, 6H, N-Me<sub>2</sub>); 6.66 (d, J=8.4, 2H, Ar); 7.2 --  
7.45 (c, 3H, Ar); 7.35 (s, 1H, H-C=C-); 7.65 (c, 2H  
Ar); 7.8 ppm, (d, J=8.4, 2H, Ar).

248:2 (100), 247.1 (70), 249.2 (22.9), 204.1 --  
(12.6).



I.R. (CHCl<sub>3</sub>);  $\nu_{\text{max}}$

3075 (Ar-H); 1627, 1580, 1430 (C=C, Ar); 2960 --  
 2930, 3080, 840 (-C=C-) 12210 (C-CN); 3250, 2830  
 (Ar-OH), 820 cm<sup>-1</sup> (p-sust, Ar).

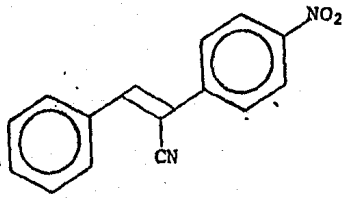
<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$

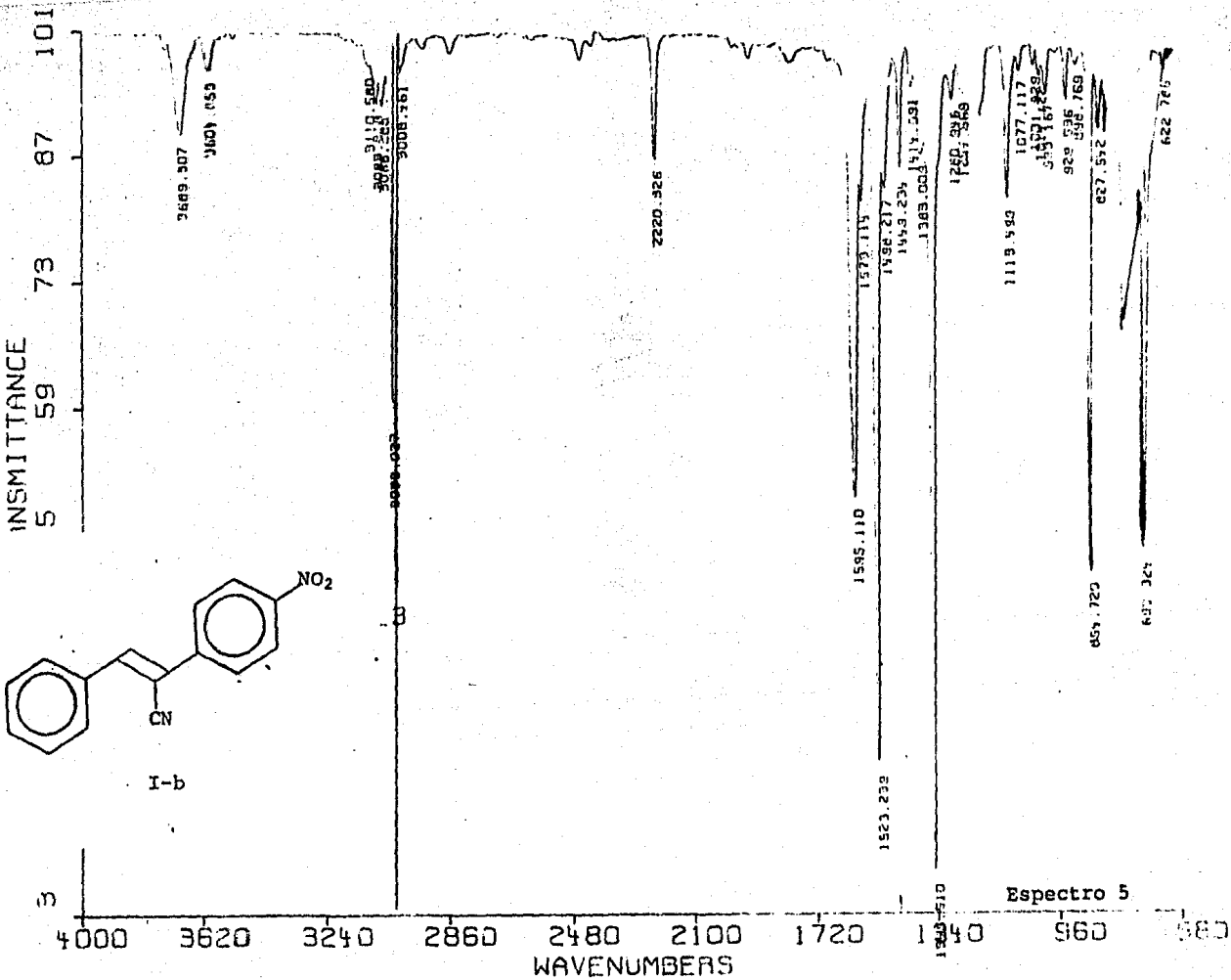
6.2 (s, 1H, Ar-O-H); 6.92 (d, J=8.5, 2H, Ar-H); --  
 7.30-7.45 (c, 3H, Ar-H); 7.44 (s, 1H, H-C=C); 7.55-  
 7.60 (c, 2H, Ar-H); 7.80 ppm (d, J=8.5, 2H, --  
 Ar-H).

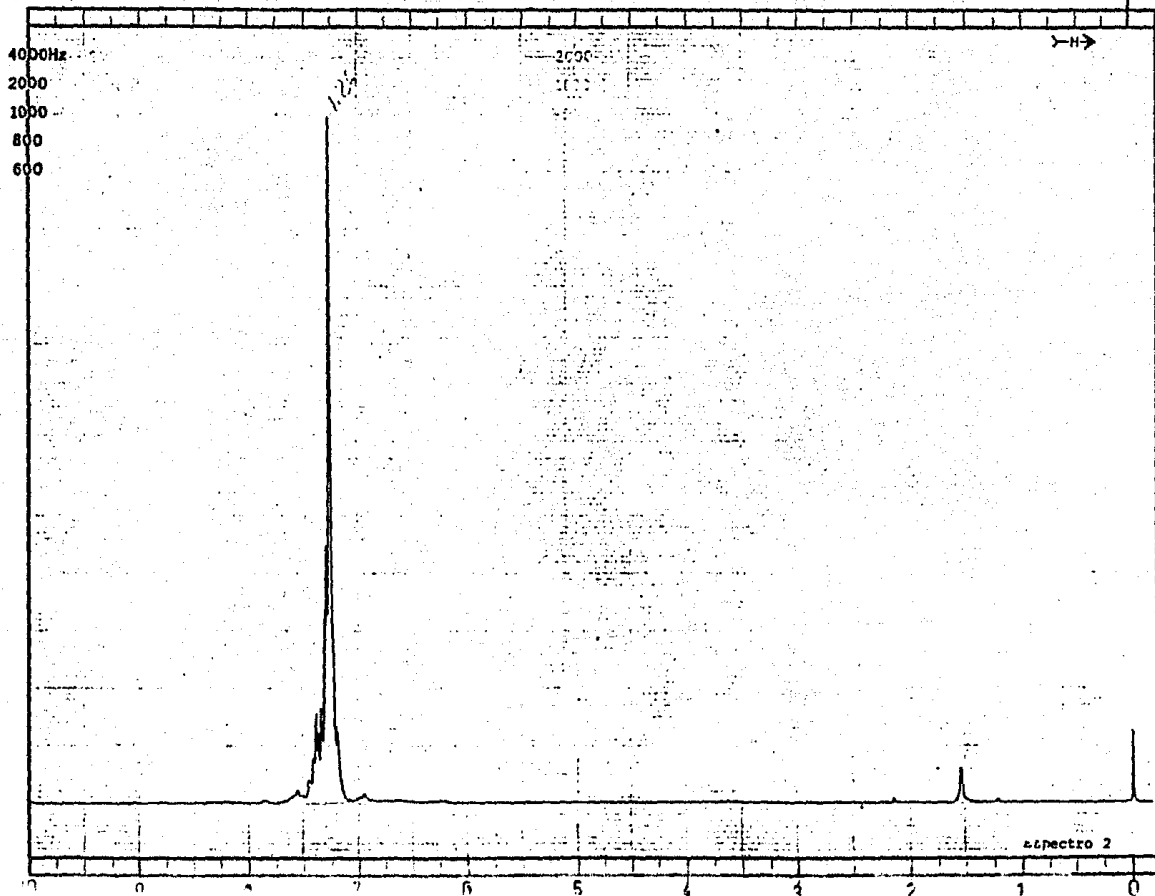
E.M.  $e/m$  (Int. Rel, %) 221.1 (100); 51.1 (96.8); 39.1 (77.1); 165.1 (64.

1), 2202 (600), 221.1 (100); 222.1 (19.1).

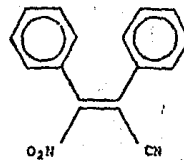


I-b





FT-80A SPECTRUM NO. 4951  
 OPERATOR TC DATE MAY 1964  
 NUCLEUS \_\_\_\_\_ FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_



LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL 0.5  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP. \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

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

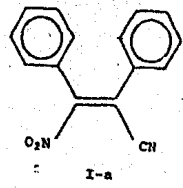
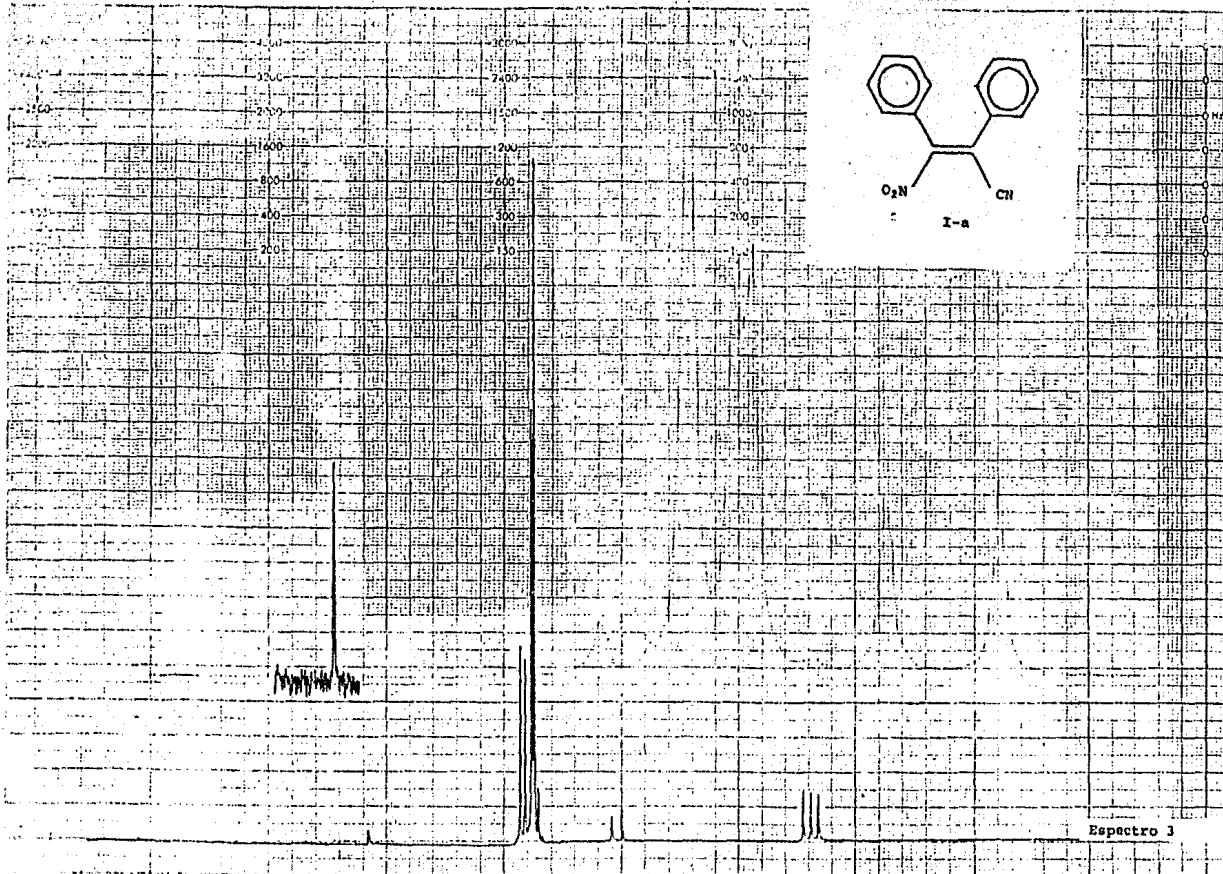
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

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



FX  
SPECTRUM NO. \_\_\_\_\_  
SAMPLE \_\_\_\_\_



SOLVENT CDCl<sub>3</sub>  
 CONCENTRATION \_\_\_\_\_  
 REFERENCE \_\_\_\_\_  
 TEMP. 25 °C TUBE \_\_\_\_\_ mm

NUCLEUS / OFFSET \_\_\_\_\_

OBS \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ kHz  
 IRR \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ kHz  
 LOCK  INT  EXT

PULSE  SINGLE  DOUBLE  
 1ST \_\_\_\_\_ μ SEC  
 2ND \_\_\_\_\_ μ SEC  
 INTERVAL \_\_\_\_\_ SEC  
 REPEITION \_\_\_\_\_ SEC  
 ACC. TIME \_\_\_\_\_ SEC  
 NO. OF ACCUM \_\_\_\_\_

DATA POINTS \_\_\_\_\_  
 SPECTRAL WIDTH \_\_\_\_\_ Hz  
 FILTER \_\_\_\_\_ Hz  
 WINDOW \_\_\_\_\_ Hz

RF/AMP. OBS \_\_\_\_\_  
 LOCK \_\_\_\_\_  
 IRR \_\_\_\_\_

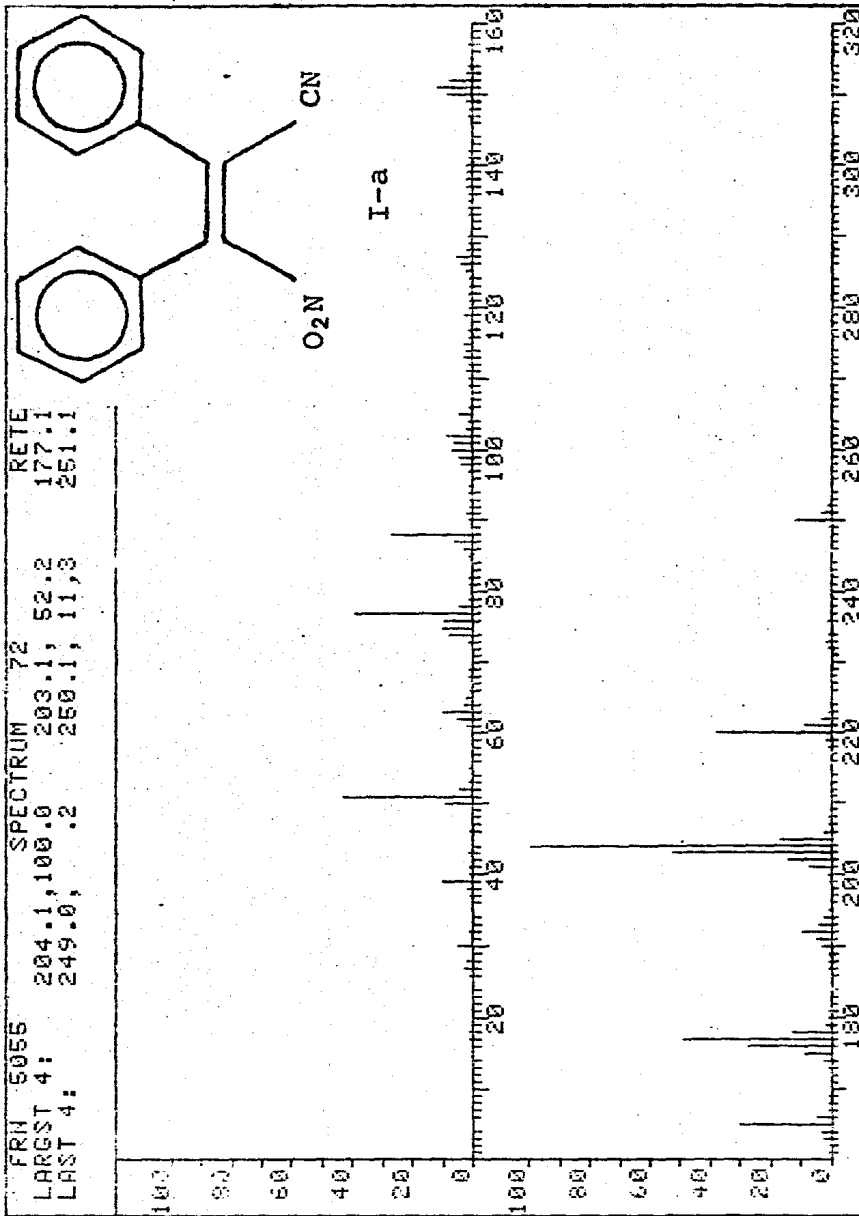
DECOUPLING MODE  
 NONE  HOMO  HETERO  
 OTHER \_\_\_\_\_  
 POWER \_\_\_\_\_  
 CW  NOISE \_\_\_\_\_ kHz

DATE \_\_\_\_\_  
 OPERATOR \_\_\_\_\_  
 REMARKS \_\_\_\_\_

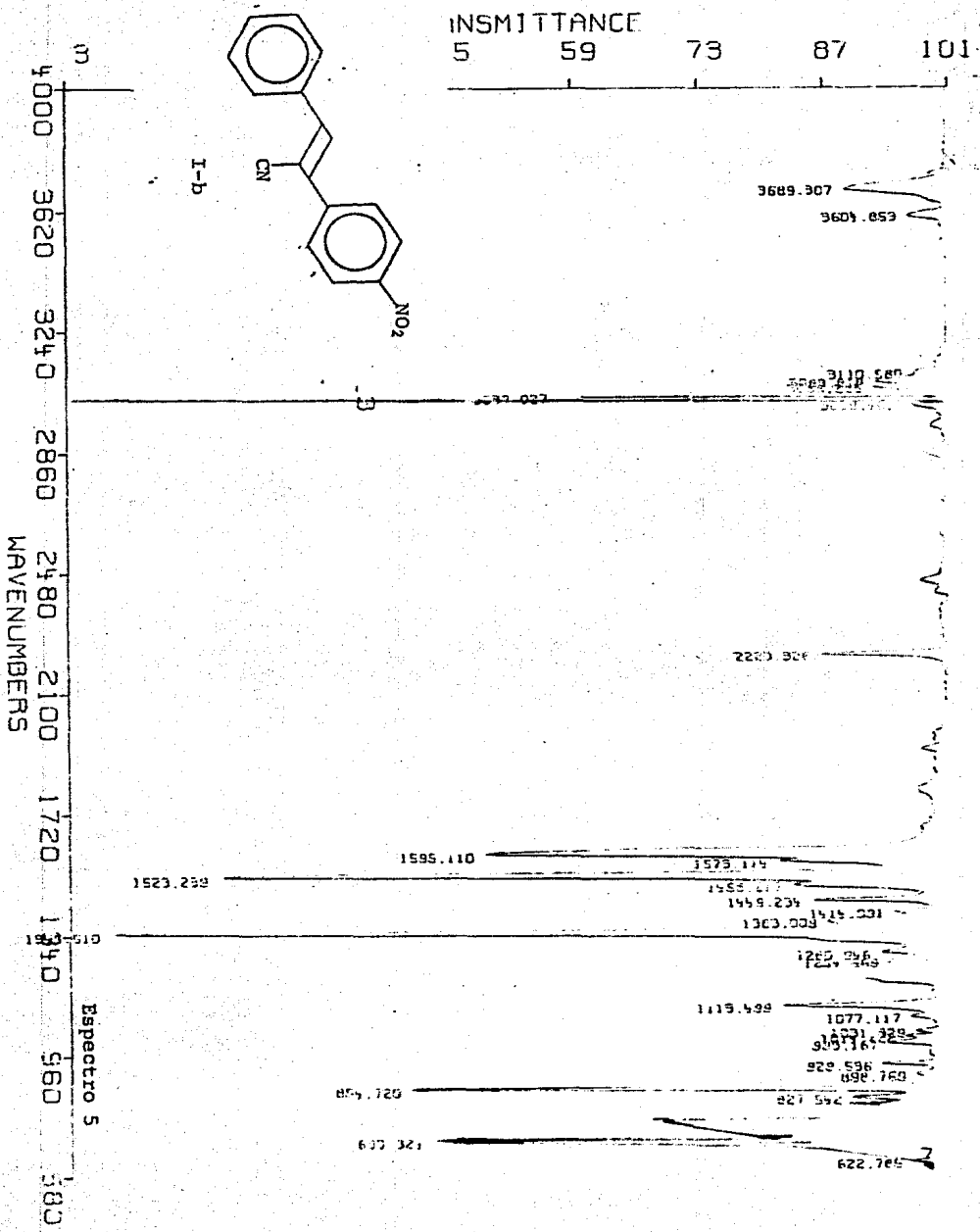
Espectro 3

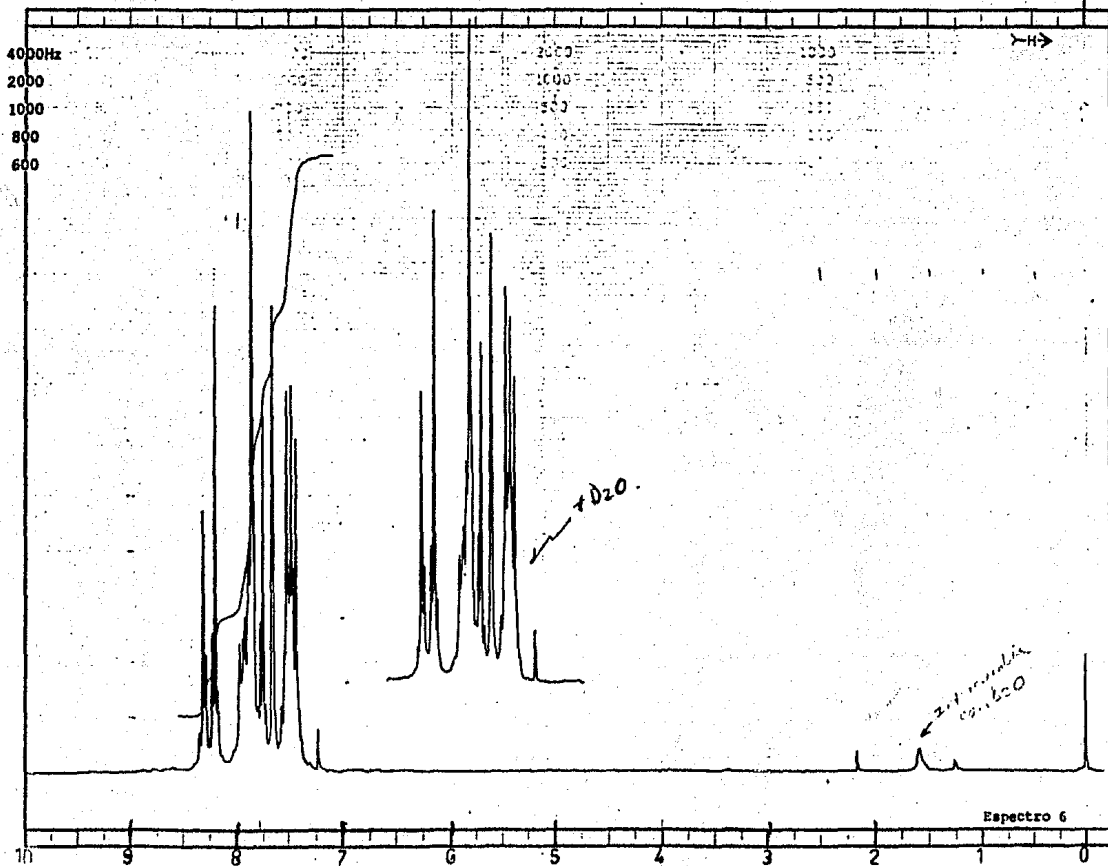
17

FRN 5055      SPECTRUM 72      RETE  
 LARGST 4:    204.1, 100.0    203.1, 52.2    177.1  
 LAST 4:      249.0, .2      250.1, 11.3    251.1

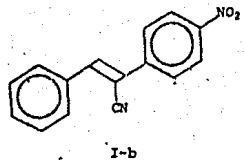


M.M.C. N(10) P.F.





FT-80A SPECTRUM NO. 4101  
 OPERATOR LH DATE 1-11-74  
 NUCLEUS H<sup>1</sup> FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_



LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL DCl<sub>2</sub>  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP. \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 1502 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 30  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

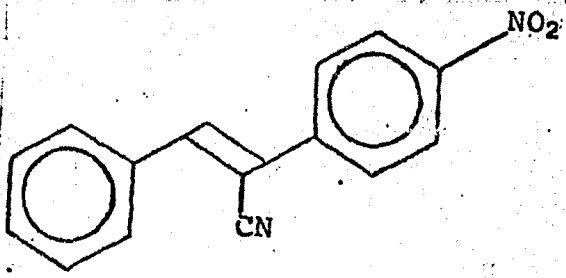
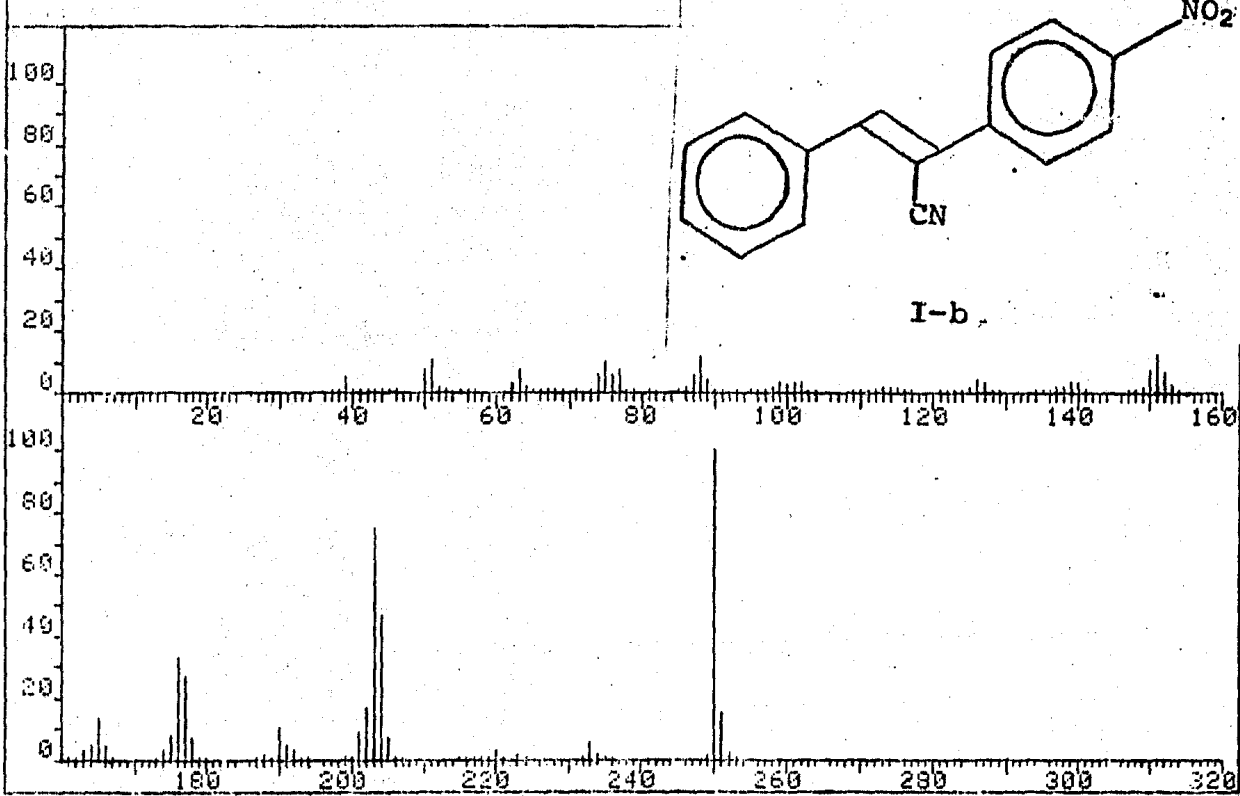
TRANSMITTER OFFSET (TO) 44  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

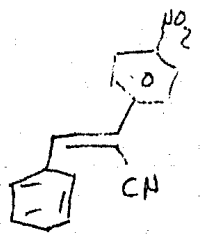
DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE1) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 800 Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) TMS



|           |              |             |                    |             |
|-----------|--------------|-------------|--------------------|-------------|
| FRN 5351  | SPECTRUM 58  |             | RETENTION TIME 2.4 |             |
| LARGST 4: | 250.1, 100.0 | 203.1, 74.6 | 204.1, 46.9        | 176.1, 32.8 |
| LAST 4:   | 251.2, 15.2  | 252.1, 1.8  | 253.1, .2          | 446.2, .1   |



I-b.



Espectro 8

D. M. J. E. PNFAN + BEN PM = 25° T = 101° C 4709

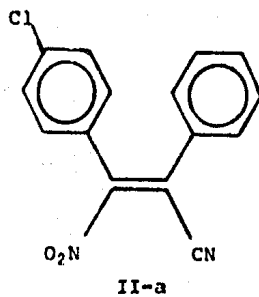
TRANSMITTANCE

102

87

72

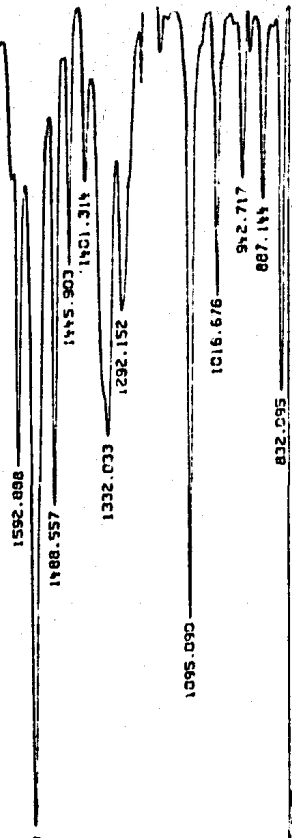
57



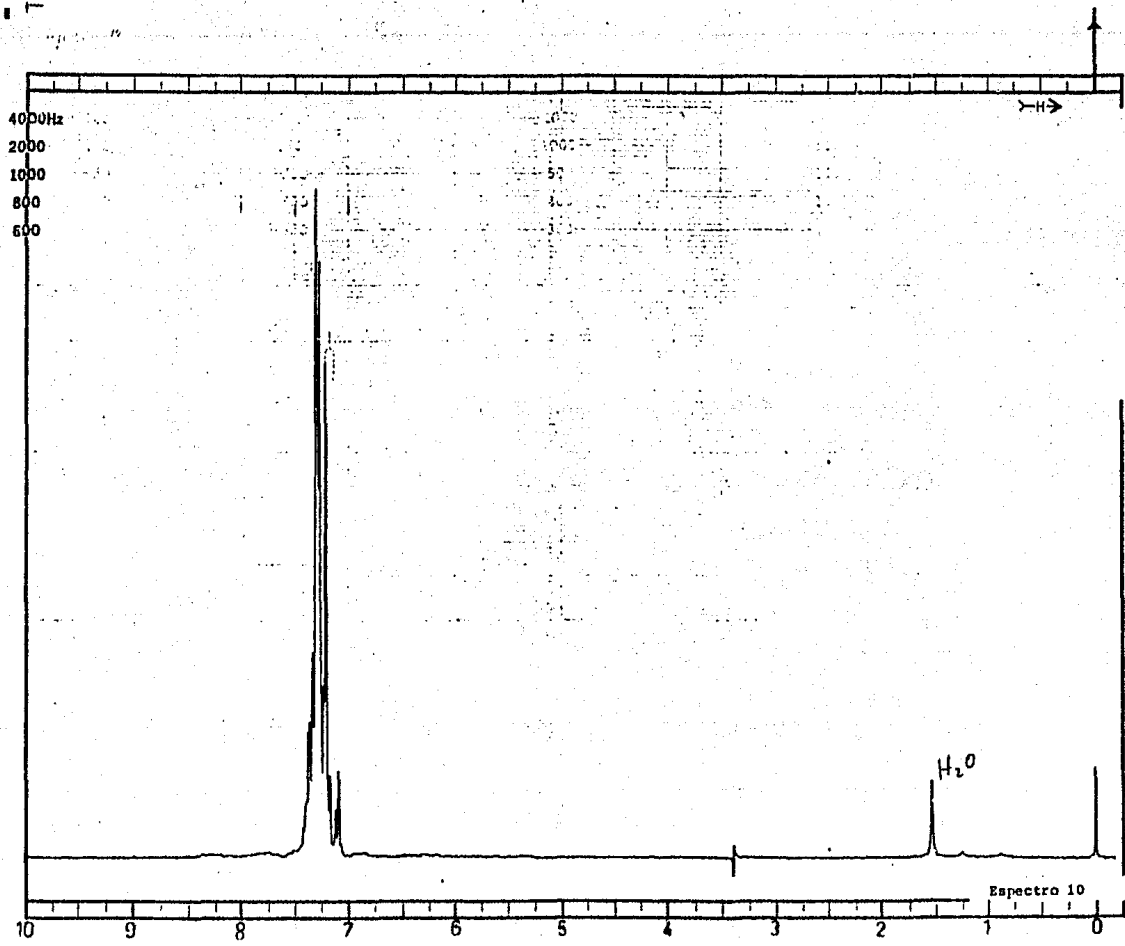
X=2220

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1400 1100 700

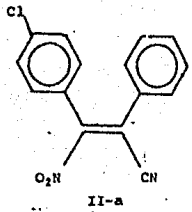
WAVENUMBERS



Spectro 9



FT-80A SPECTRUM NO. 5571  
 OPERATOR ELC DATE 11-1-65  
 NUCLEUS \_\_\_\_\_ FREQUENCY \_\_\_\_\_



LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL CP213  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP. \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

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

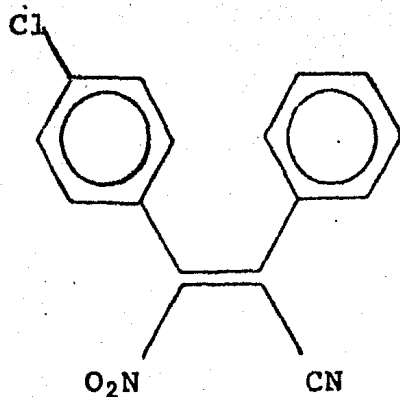
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

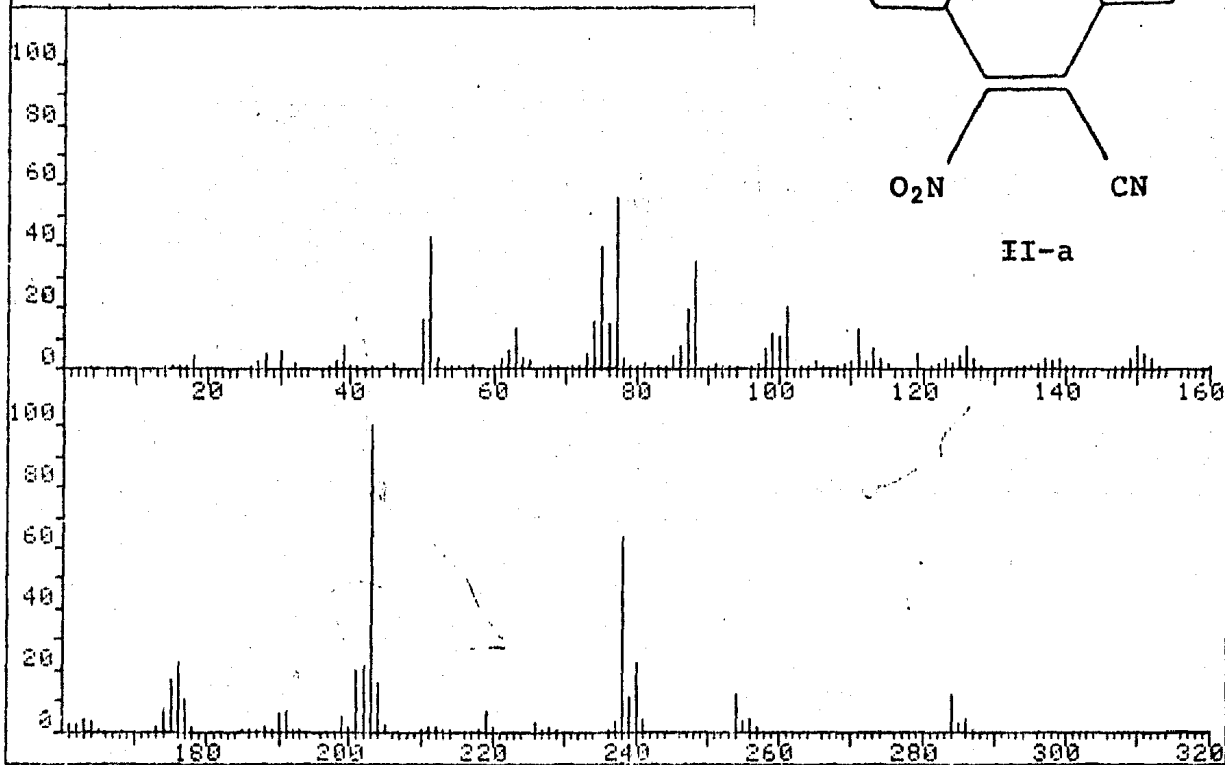
DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 10 Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) 1H



|           |              |             |
|-----------|--------------|-------------|
| FRN 5157  | SPECTRUM 139 |             |
| LARGST 4: | 203.1, 100.0 | 238.1, 63.4 |
| LAST 4:   | 284.1, 11.7  | 285.1, 2.2  |

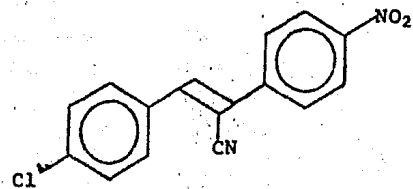


II-a

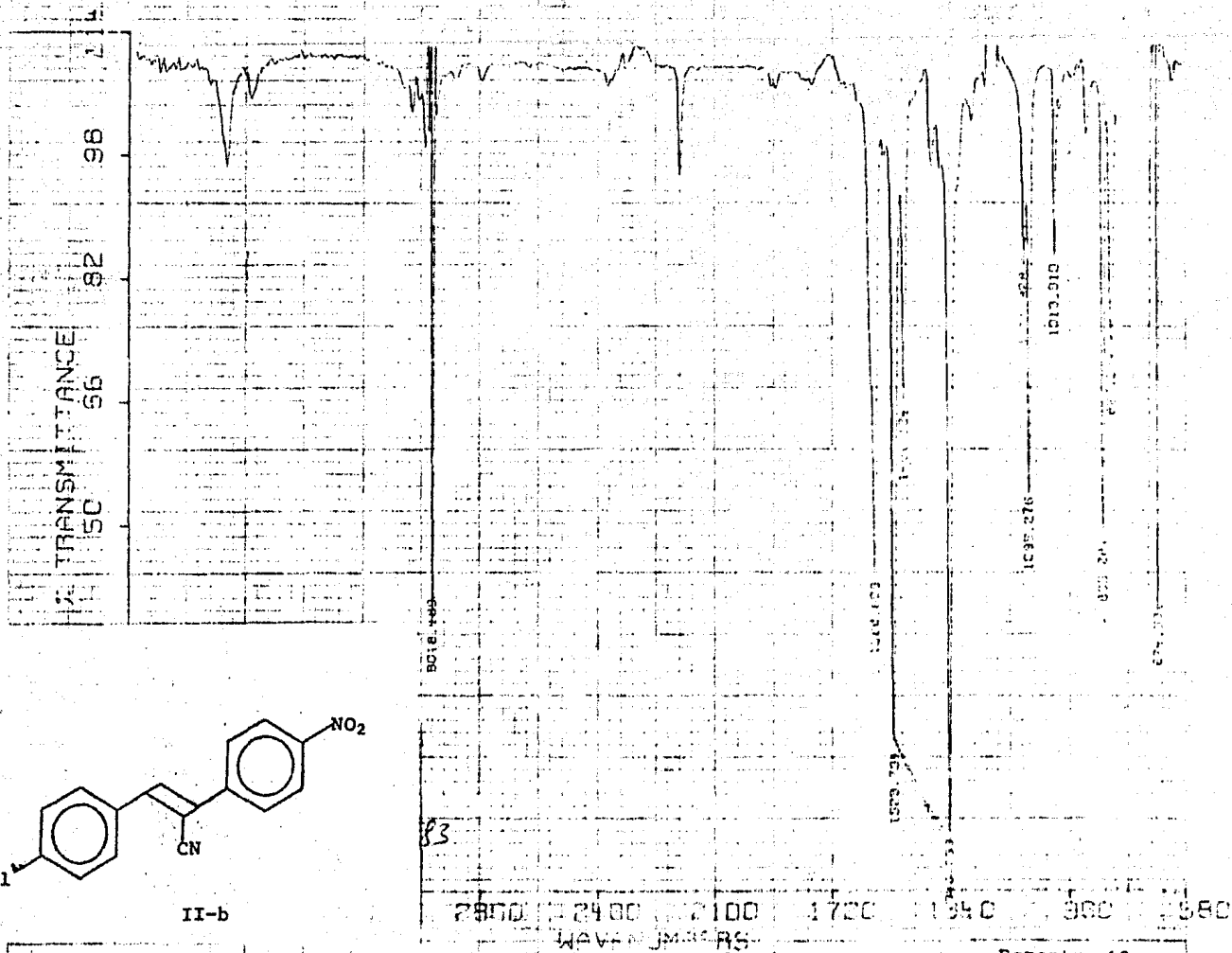


Espectro 11

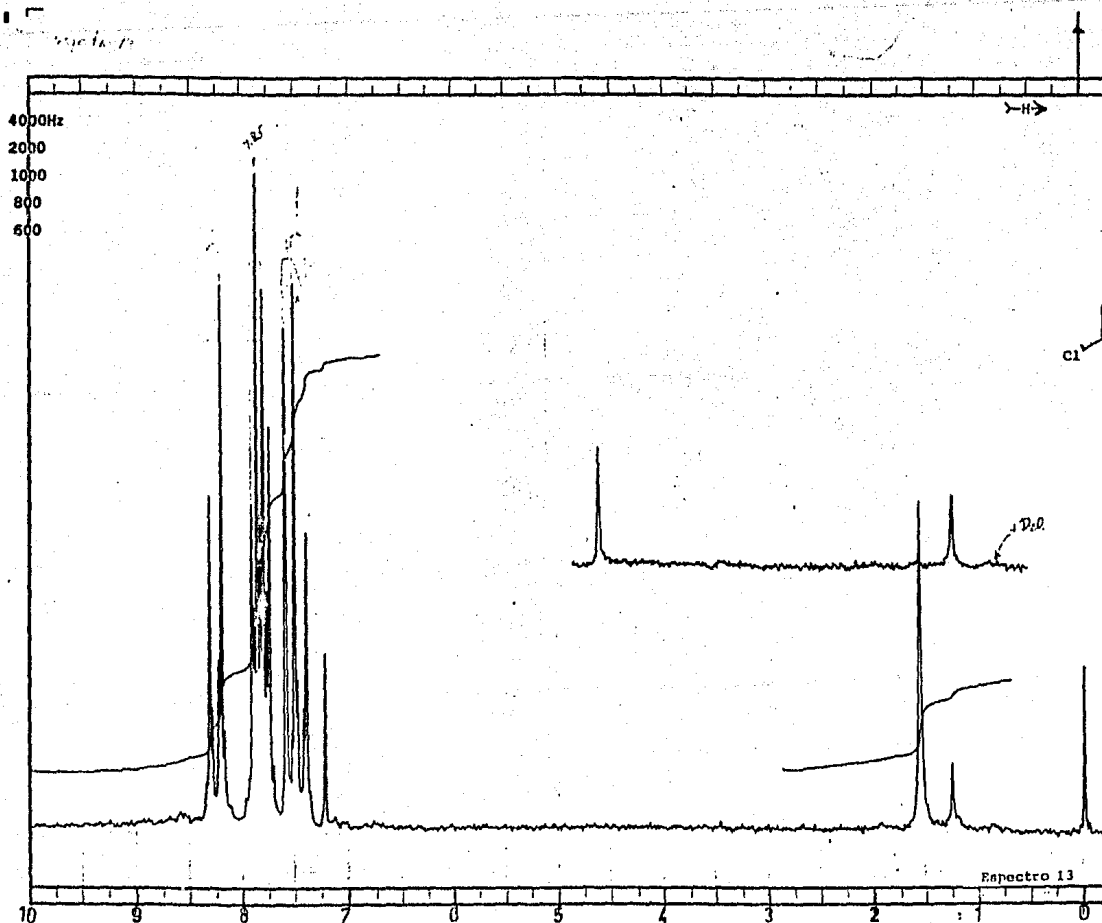
*M. M. J. B. CL-N-ox-P.1*



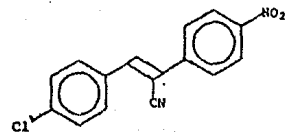
II-b



Espectro 12



FT-80A SPECTRUM NO. 466  
 OPERATOR K.G. DATE 11/11/64  
 NUCLEUS  $^1\text{H}$  FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_



II-b

LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL CD(1)  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 1502 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 20  
 ACQUISITION TIME (AT) 2 sec.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

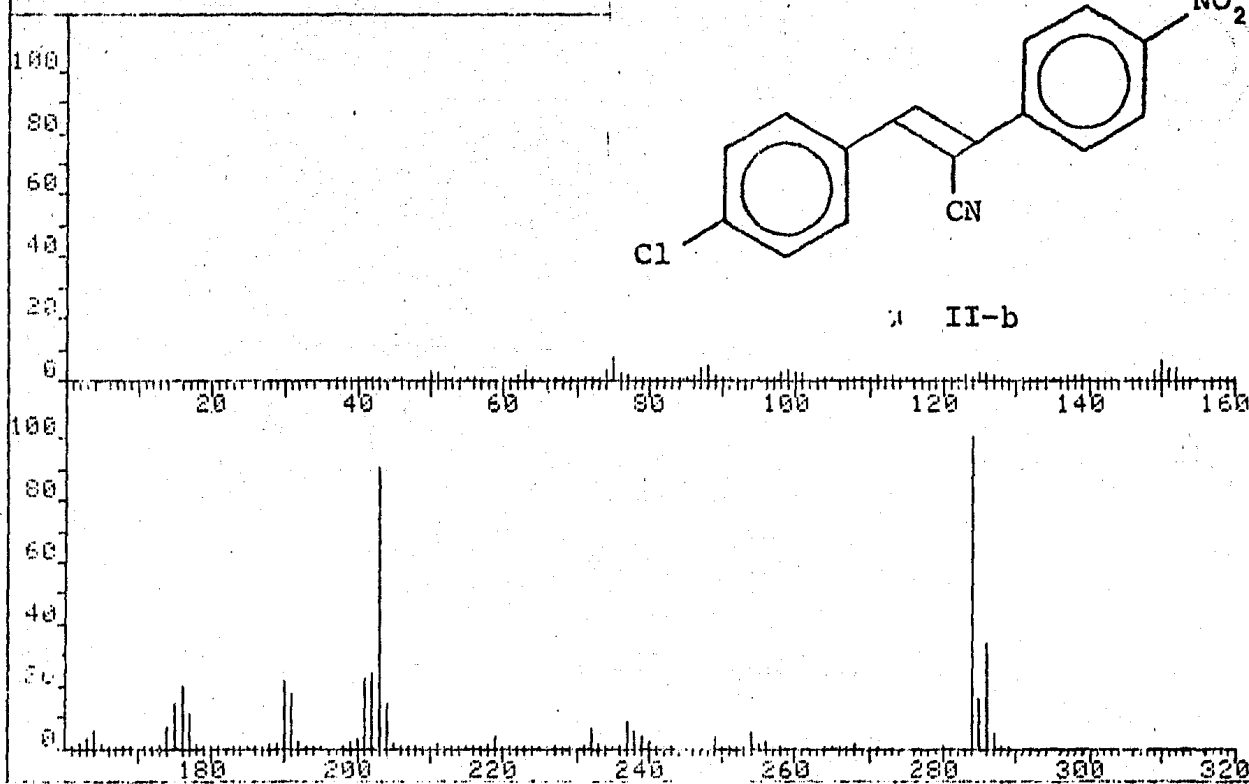
TRANSMITTER OFFSET (TO) 0.4  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 20 Hz  
 END OF CHART (EC) 0 Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) 100  
 REFERENCE LINE (RL) 1.0

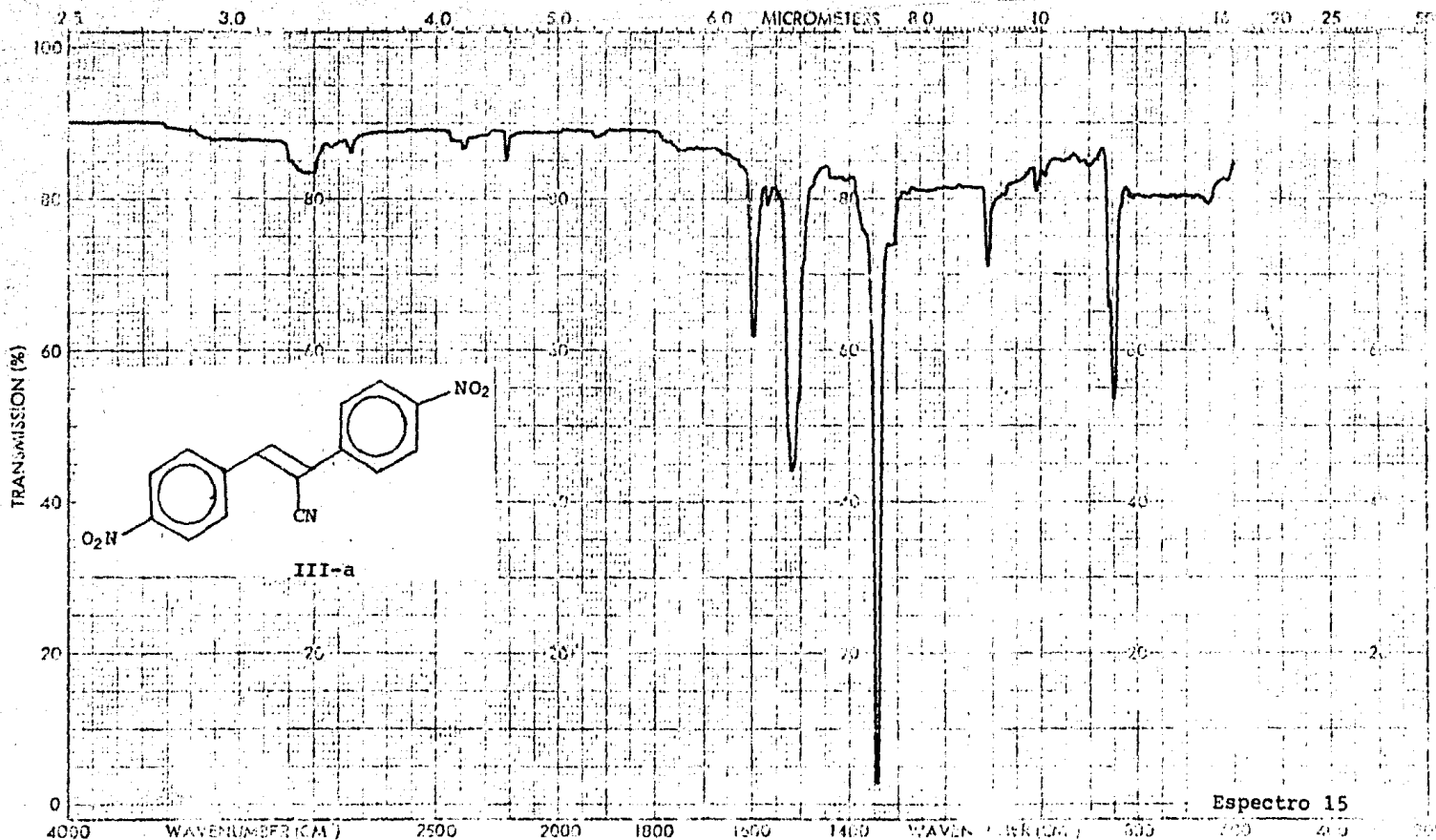
Espectro 13

|                        |             |                    |
|------------------------|-------------|--------------------|
| FRN 5278               | SPECTRUM 57 | RETENTION TIME 2.4 |
| LARGST 4: 284.4, 100.0 | 203.4, 90.7 | 296.4, 34.0        |
| LAST 4: 289.4, .1      | 368.8, .1   | 446.8, .5          |
|                        |             | 447.8, .1          |



???

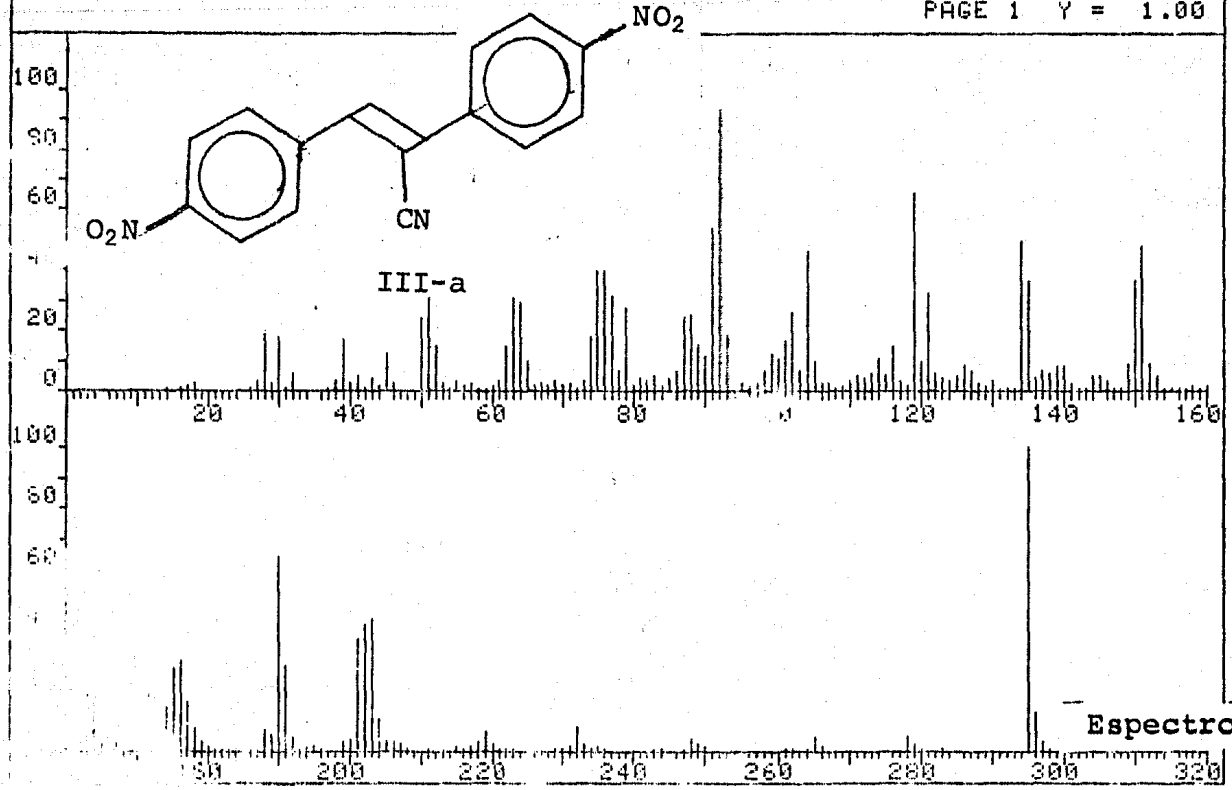
Dr. M.J.E. N(6)-P-(1) Pf=186°?



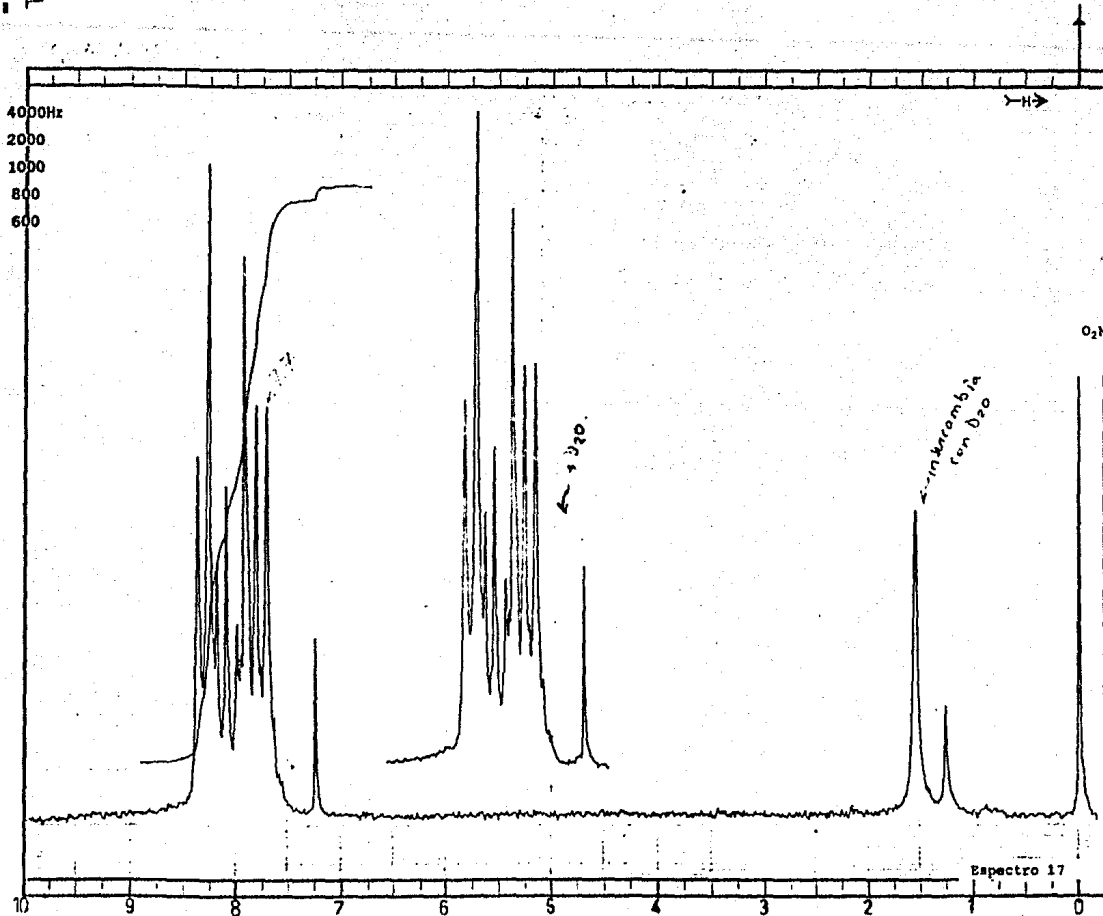
Espectro 15

|             |                |               |                   |              |                   |
|-------------|----------------|---------------|-------------------|--------------|-------------------|
| ABSCISSA    |                | ORDINATE      |                   | SCAN TIME    | PER. SCAN         |
| EXPANSION   | 1              | EXPANSION     | 1                 | 12           | SINGLE BEAM       |
| SUPPRESSION |                | % T           | ABS               | RESPONSE     | TIME DRIVE        |
|             |                |               |                   | 1            | PREF. SAMPLE CHOP |
| SAMPLE      | CN-NO-(C)      | REMARKS       | 4225              | SLIT PROGRAM | OPERATOR          |
|             |                |               |                   | 1            | DATE              |
| ORIGIN      | Dr. MSE P/182° | SOLVENT       | CHCl <sub>3</sub> | CELL PATH    | 10                |
|             |                | CONCENTRATION | 1000              | REFLECT      | 100               |

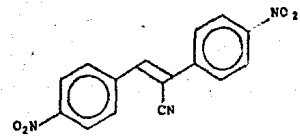
|                        |             |                    |
|------------------------|-------------|--------------------|
| FRN 5413               | SPECTRUM 59 | RETENTION TIME 2.5 |
| LARGST 4: 295.1, 100.0 | 92.1, 90.7  | 119.2, 65.5        |
| LAST 4: 298.2, .6      | 384.2, .5   | 190.2, 64.1        |
|                        |             | 446.3, .6          |
|                        |             | 488.3, .9          |
|                        |             | PAGE 1 Y = 1.00    |



ANAL. Calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (314.24): C, 54.14%; H, 3.21%; N, 32.65%. Found: C, 54.1%; H, 3.2%; N, 32.6%.



FT-80A SPECTRUM NO. 4223  
 OPERATOR ... DATE 30-11-70  
 NUCLEUS 1H FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE NJC



III-a

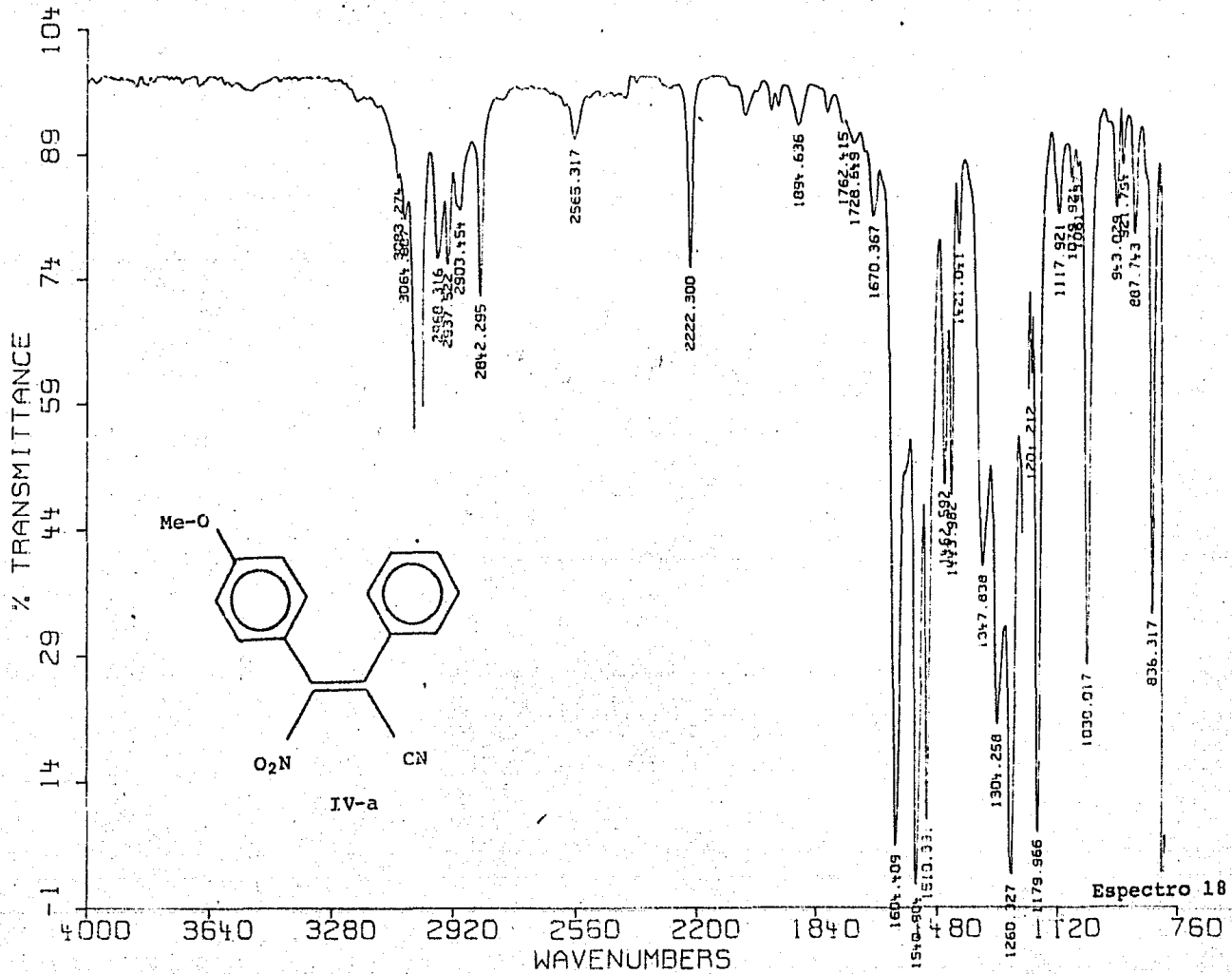
LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL CDL2  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP. \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 1502 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 40  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

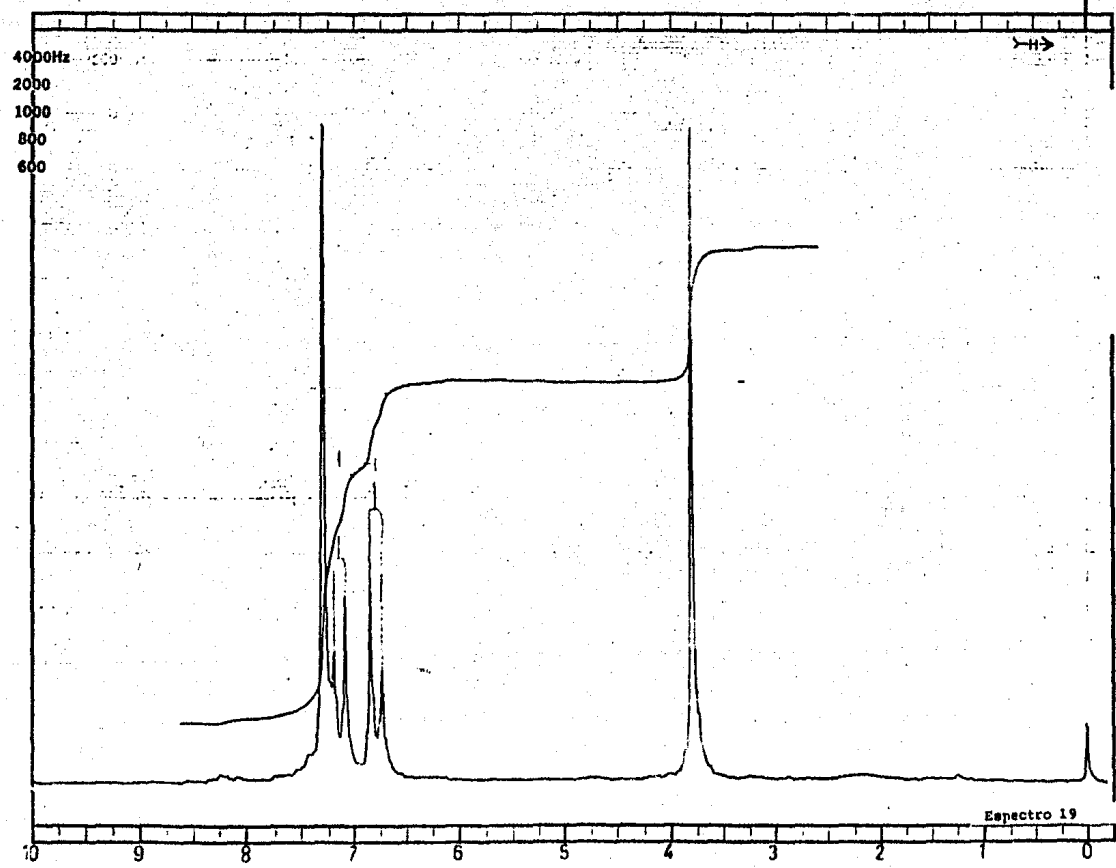
DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 100 Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) TMS



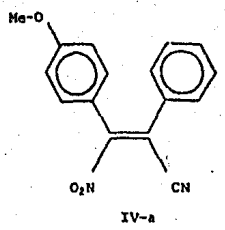


8.1

Experiment 17



FT-80A SPECTRUM NO. 5034  
 OPERATOR TC DATE 7/2/63  
 NUCLEUS \_\_\_\_\_ FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_



LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL CPD  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 1000 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 50  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

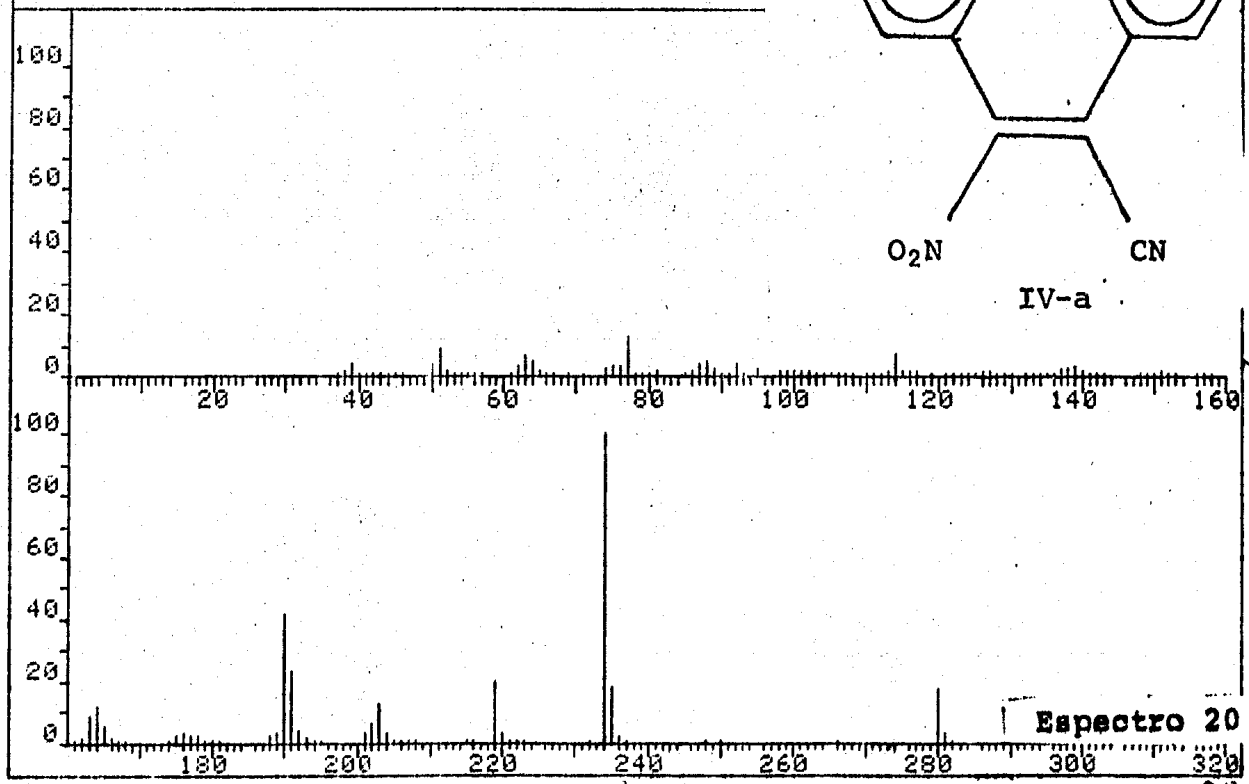
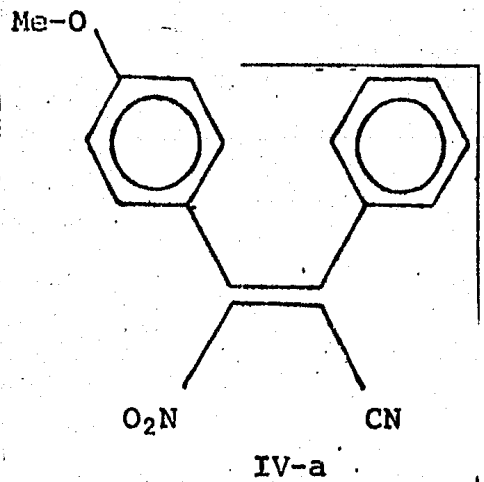
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLE OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ kHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

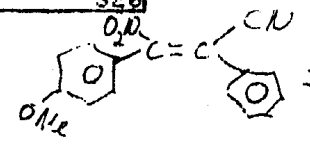
DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) \_\_\_\_\_

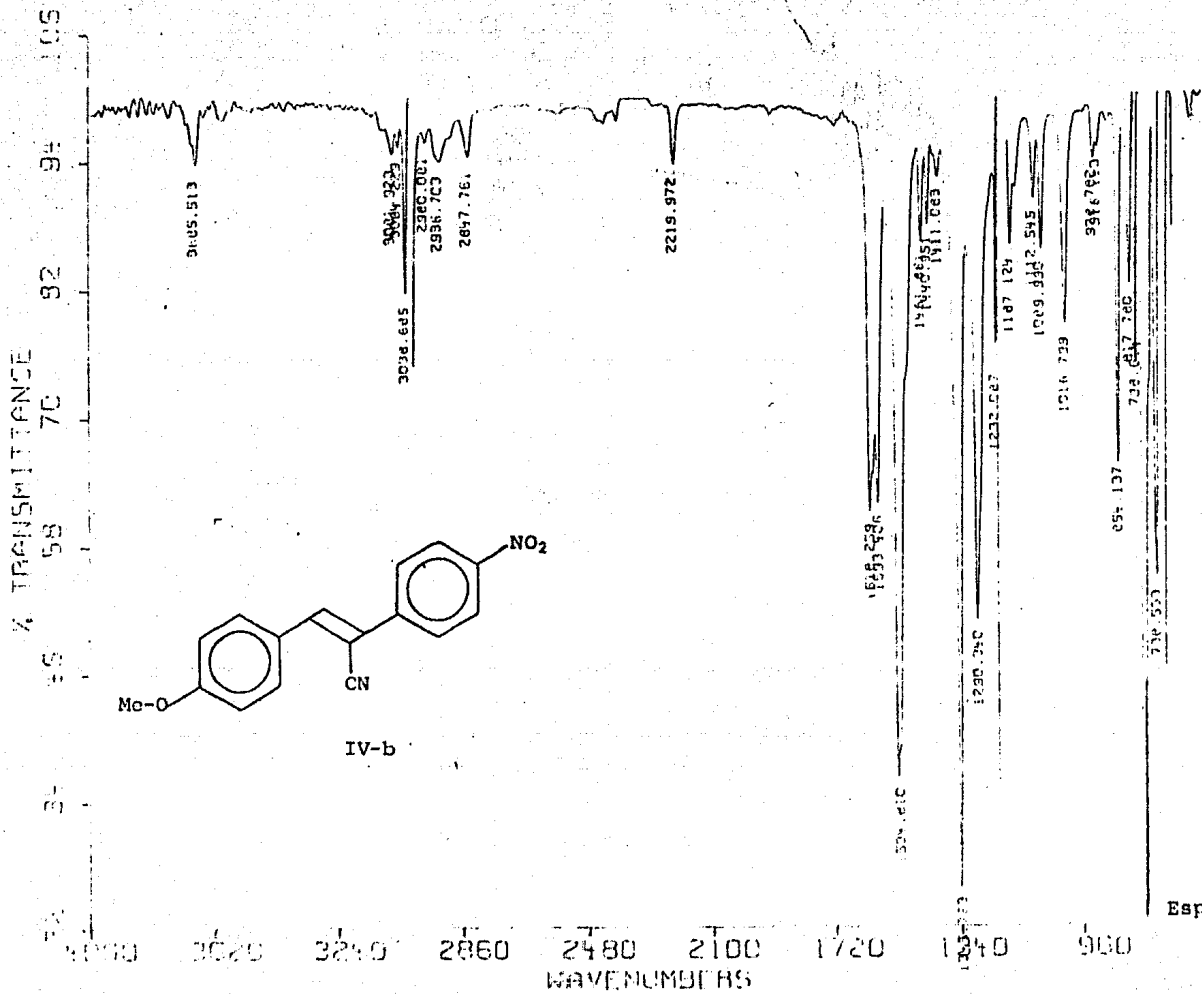
Espectro 19

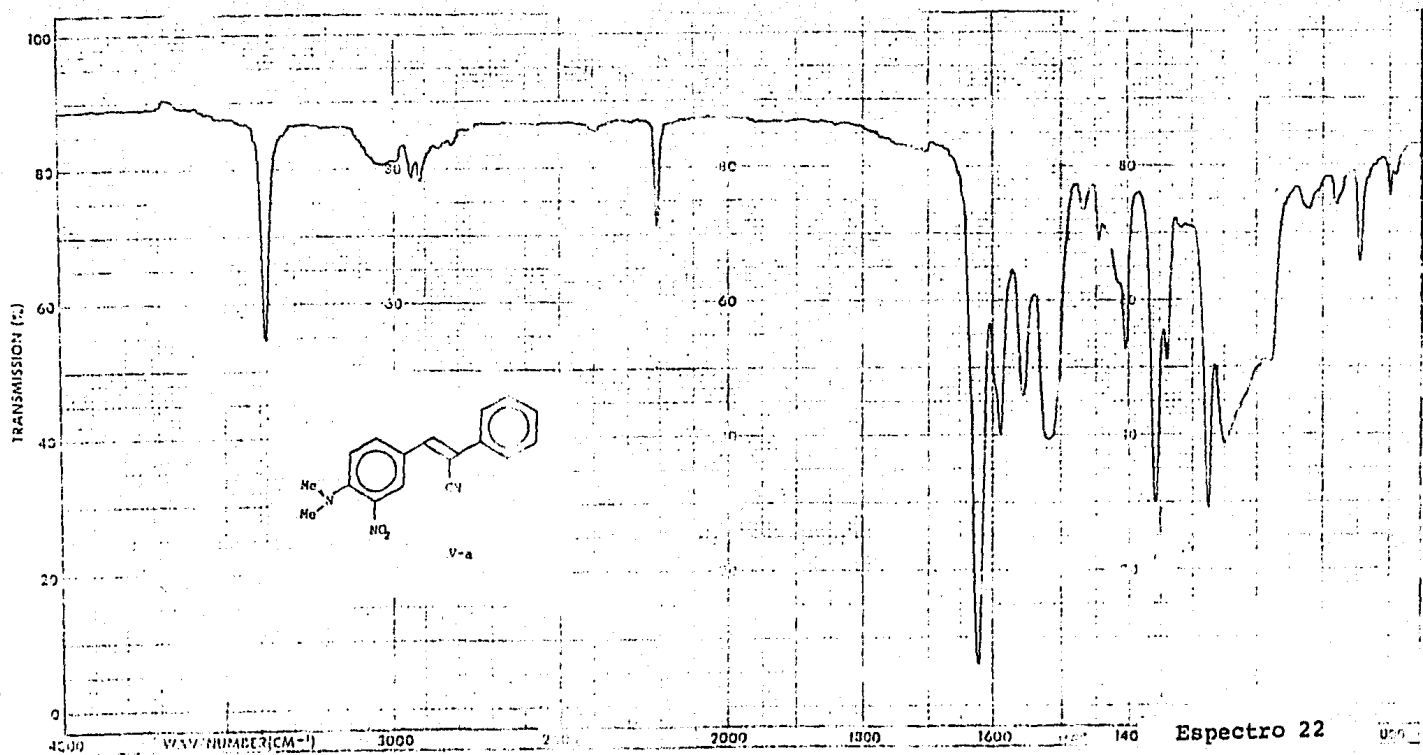
|           |              |             |
|-----------|--------------|-------------|
| FRN 5192  | SPECTRUM 57  |             |
| LARGST 4: | 234.2, 100.0 | 190.2, 41.6 |
| LAST 4:   | 266.3, .2    | 280.2, 17.5 |

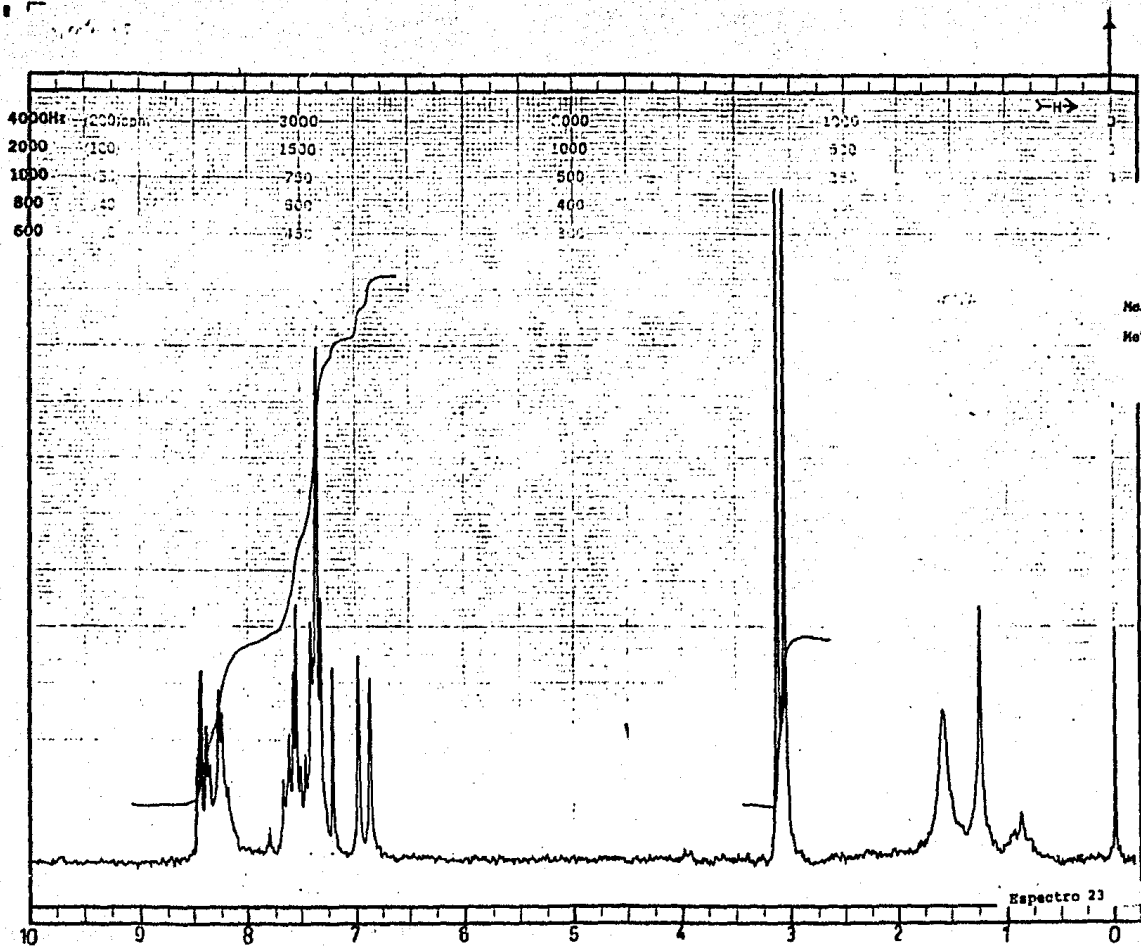


Dr. M. J. E. N-OMe-PM=200.  $\nu$ =710

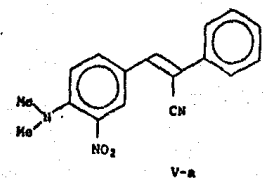








FT-80A SPECTRUM NO. 5762  
 OPERATOR EC DATE 1/11/82  
 NUCLEUS \_\_\_\_\_ FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 PARAMETER 1.12E



LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL Ph.C.  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP. \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

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

TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

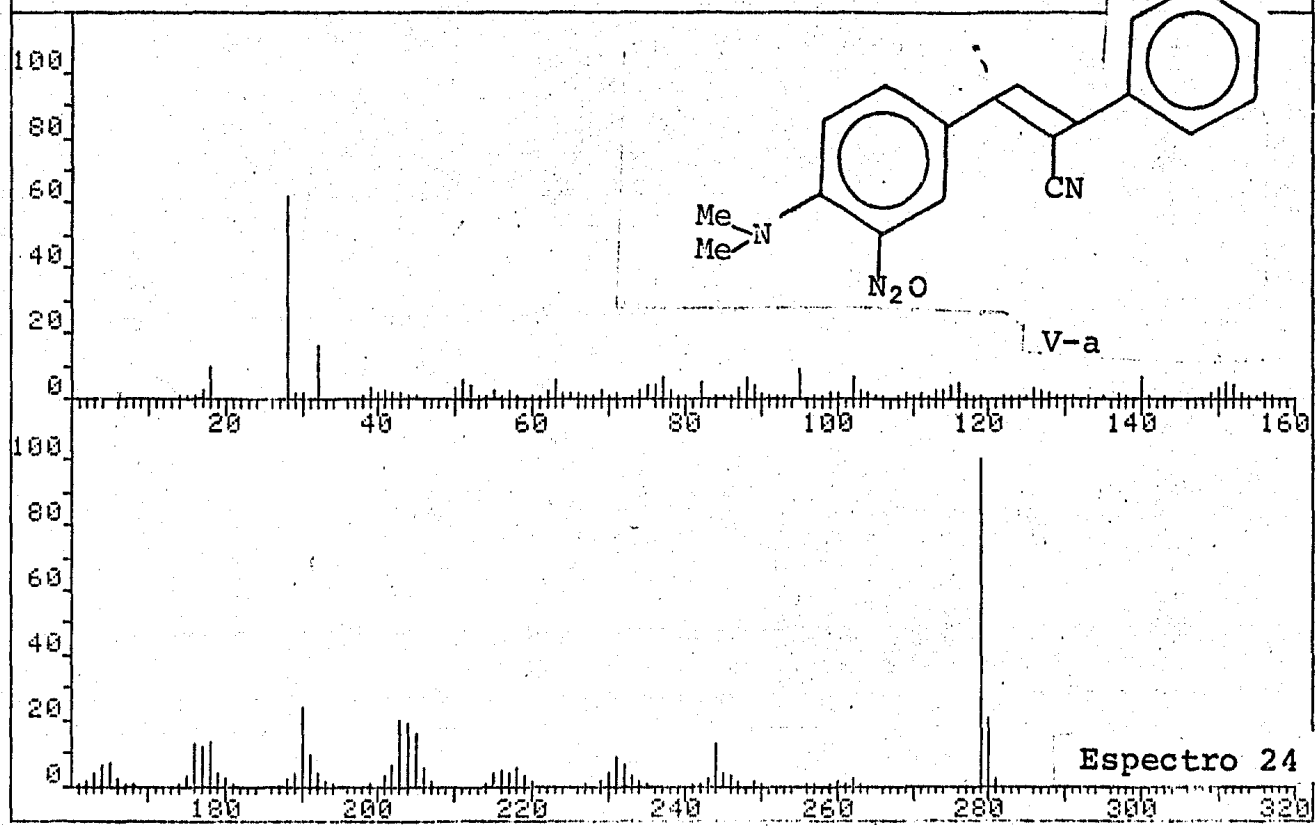
DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ kHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

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

Espectro 23

|                        |                   |                         |
|------------------------|-------------------|-------------------------|
| FRN 5002               | SPECTRUM 92       | RETENTION TIME 3.9      |
| LARGST 4: 279.2, 100.0 | 28.1, 62.1        | 190.2, 23.7 280.2, 20.3 |
| LAST 4: 281.2, 2.2     | <u>324.2</u> , .9 | 446.2, 1.4 447.2, .6    |

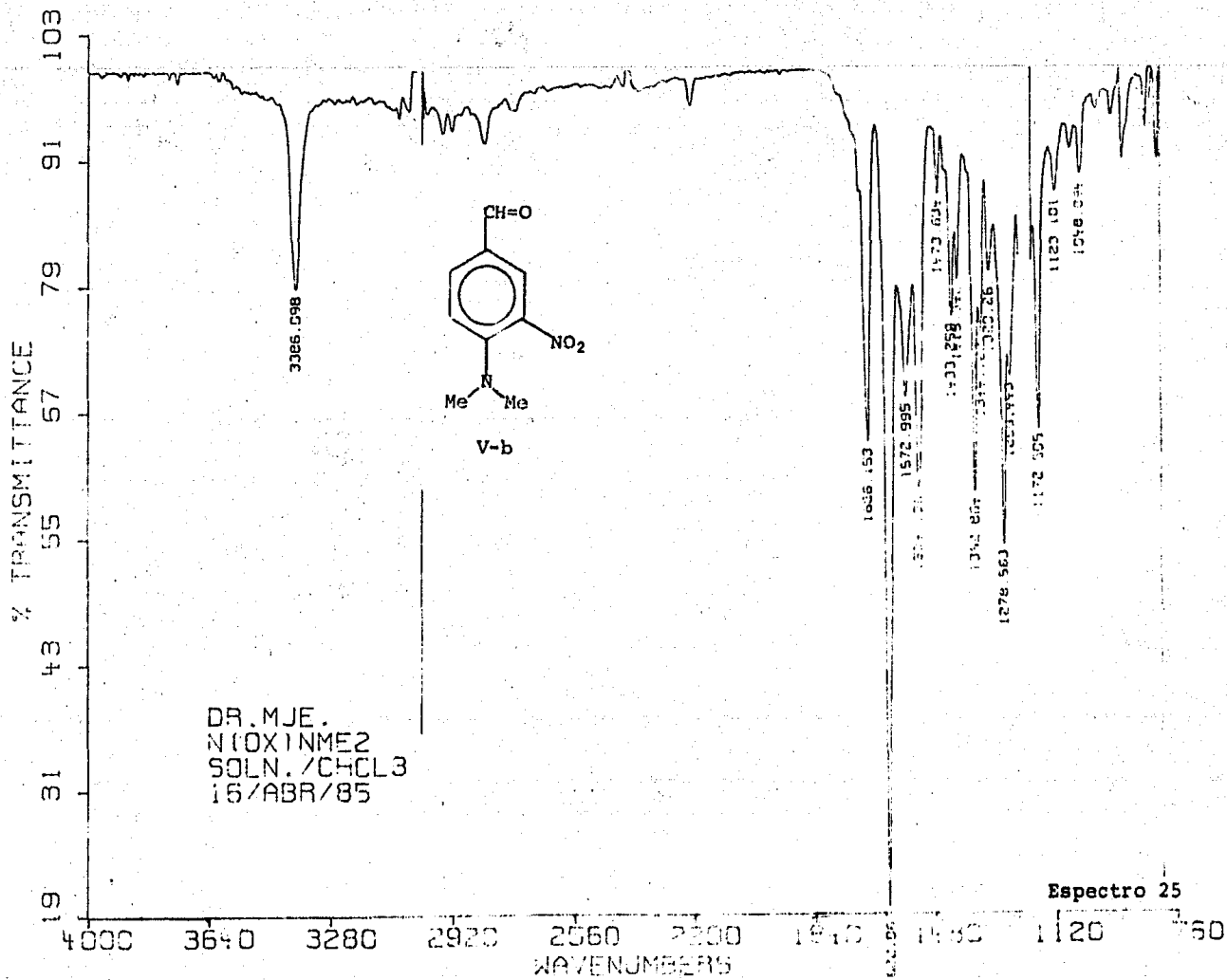
PAGE 1 10



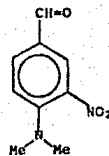
5720

DL ME, N(Ox) - NH<sub>2</sub> Rejo

Espectro 24



FT-80A SPECTRUM NO. 5414  
 OPERATOR ... DATE 1-11-65  
 NUCLEUS H FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_



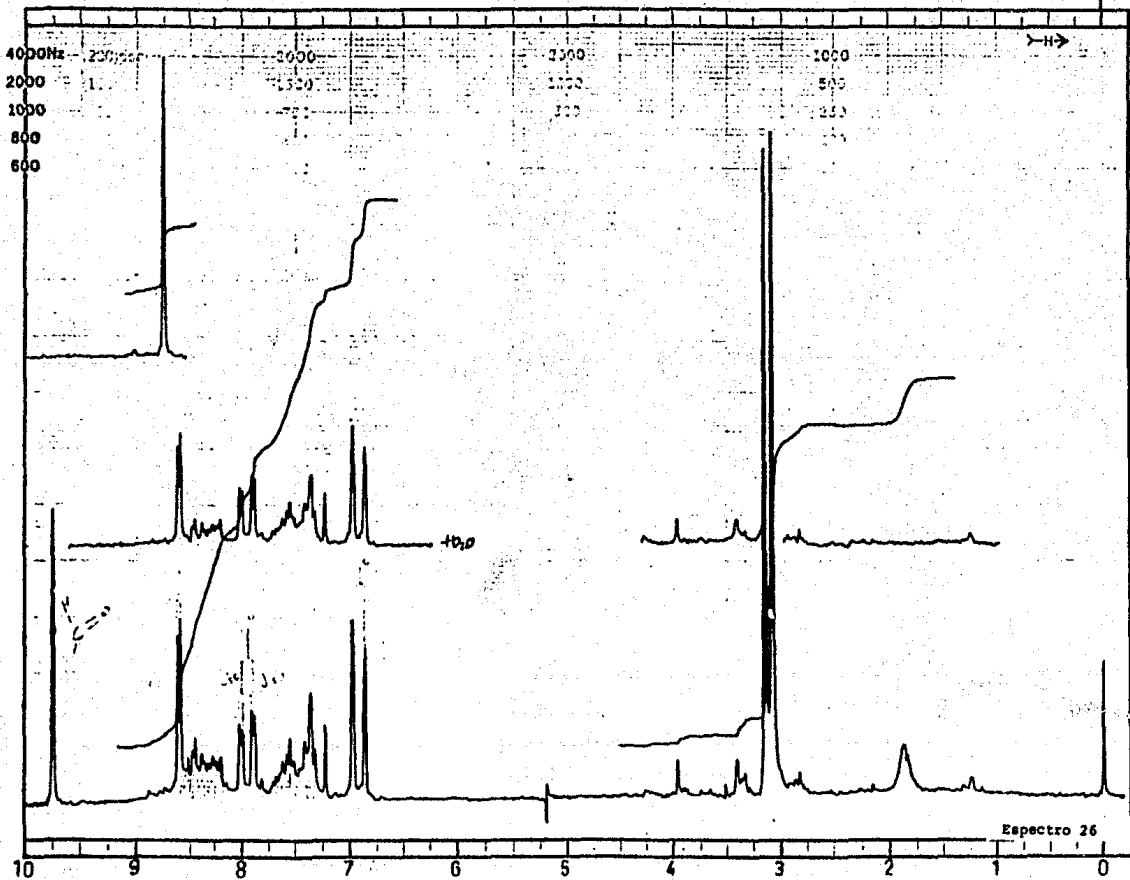
LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL ...  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

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

TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

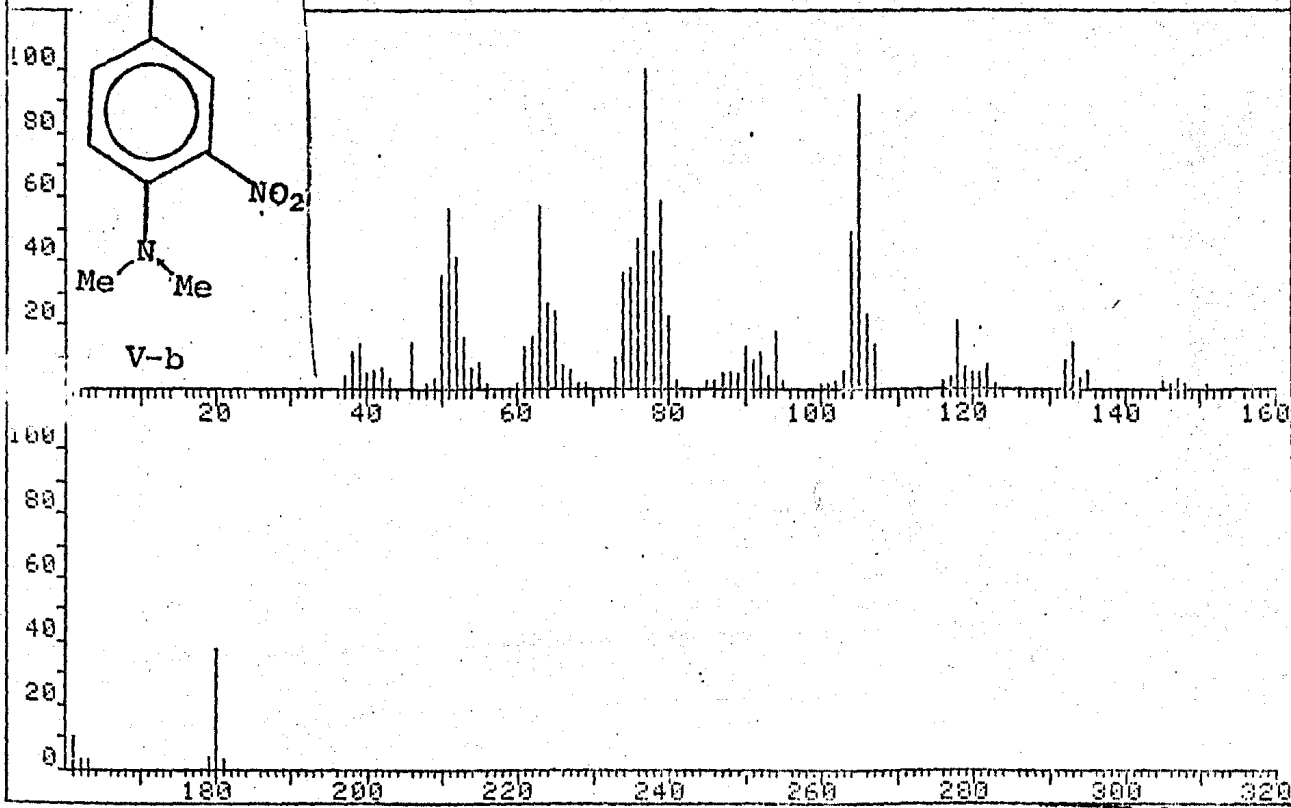
DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ kHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

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



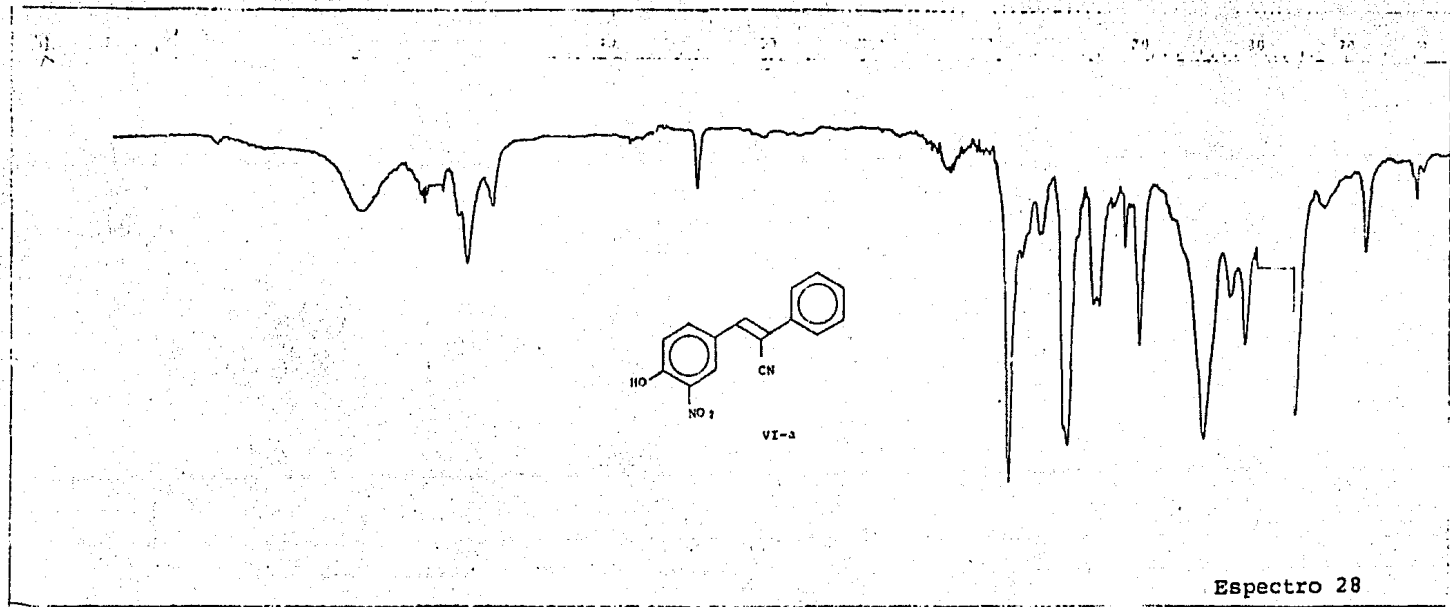


FRN 5107 SPECTRUM 154 RETENTION TIME 4.4  
 LARGST 4: 77.2, 100.0 105.2, 91.7 79.2, 58.7 63.2, 57.6  
 LAST 111.2, 2.7 179.3, 3.7 180.2, 37.7 181.2, 2.5  
 PAGE 1 Y = 1.00

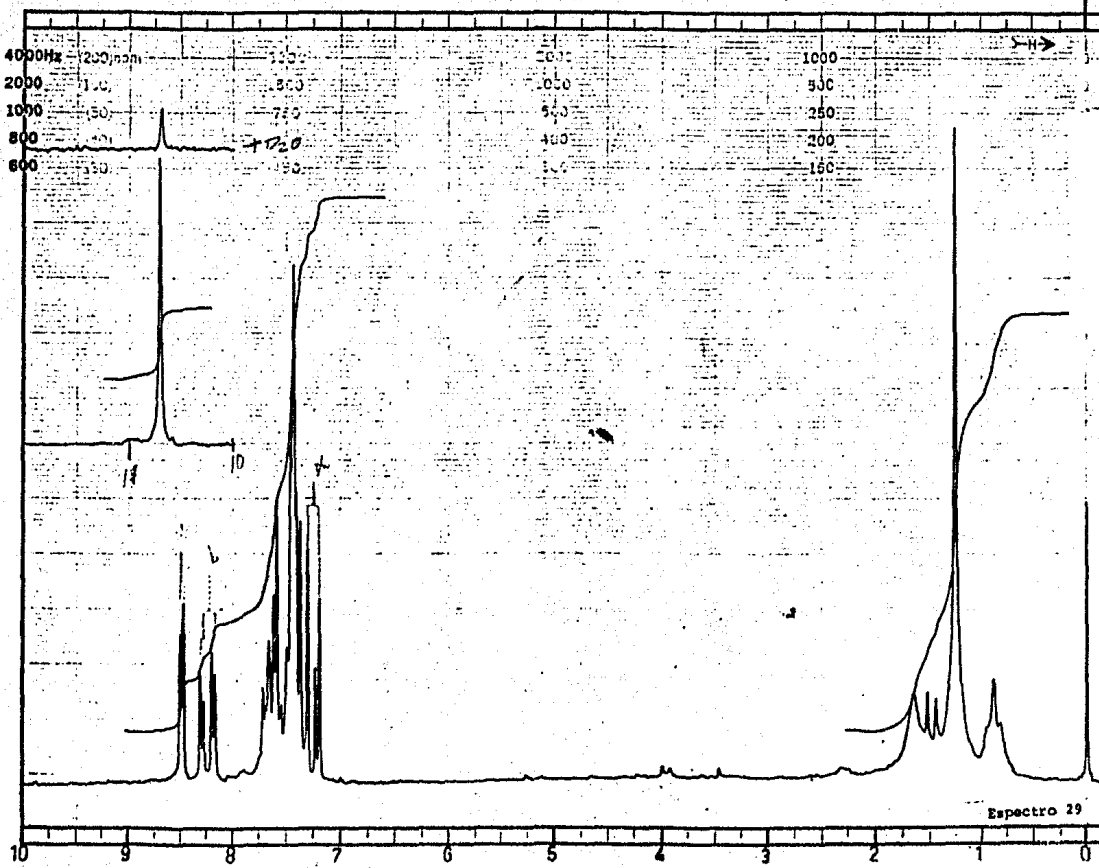


Espectro 27

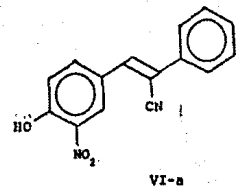
*Dr. M. J. E. NOX-NMe-A PM=166 Pf=47°C*



6-10-68



FT-80A SPECTRUM NO. 0303  
 OPERATOR CP DATE 6-10-68  
 NUCLEUS H FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_



LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL 0.5 cps  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP. °C \_\_\_\_\_  
 INSERT \_\_\_\_\_ min

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 100 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 20  
 ACQUISITION TIME (AT) 2 sec.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

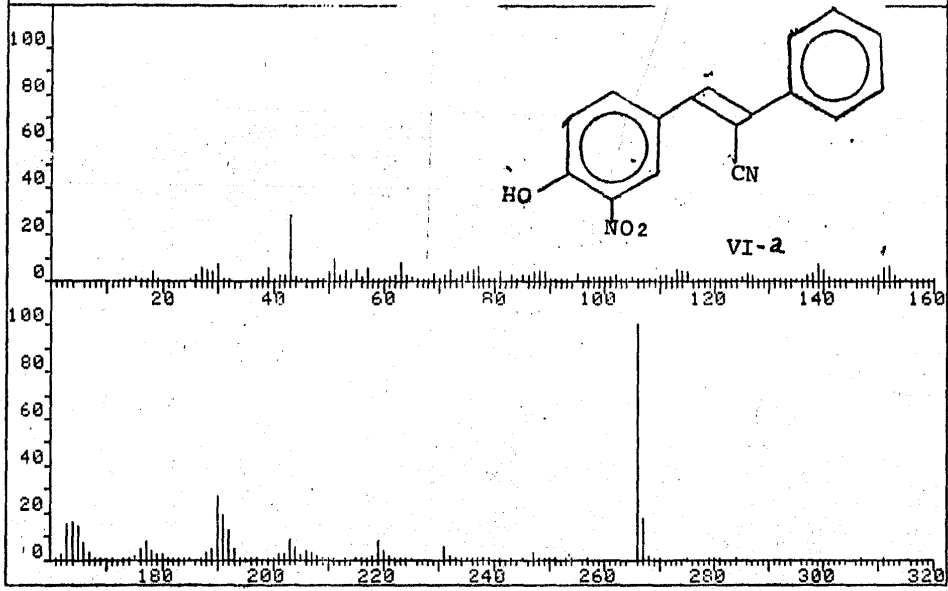
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

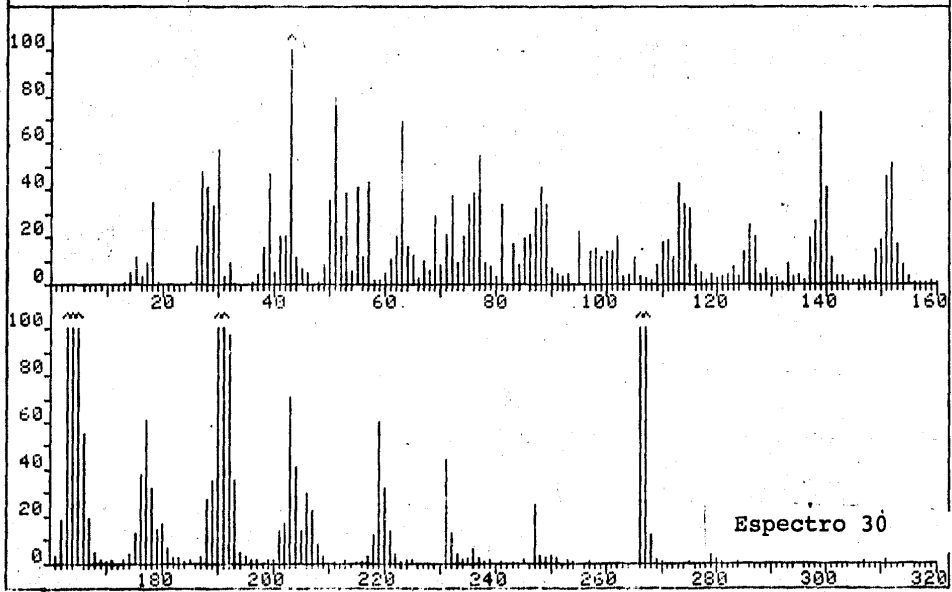
DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 20 Hz  
 END OF CHART (EC) 100 Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) \_\_\_\_\_

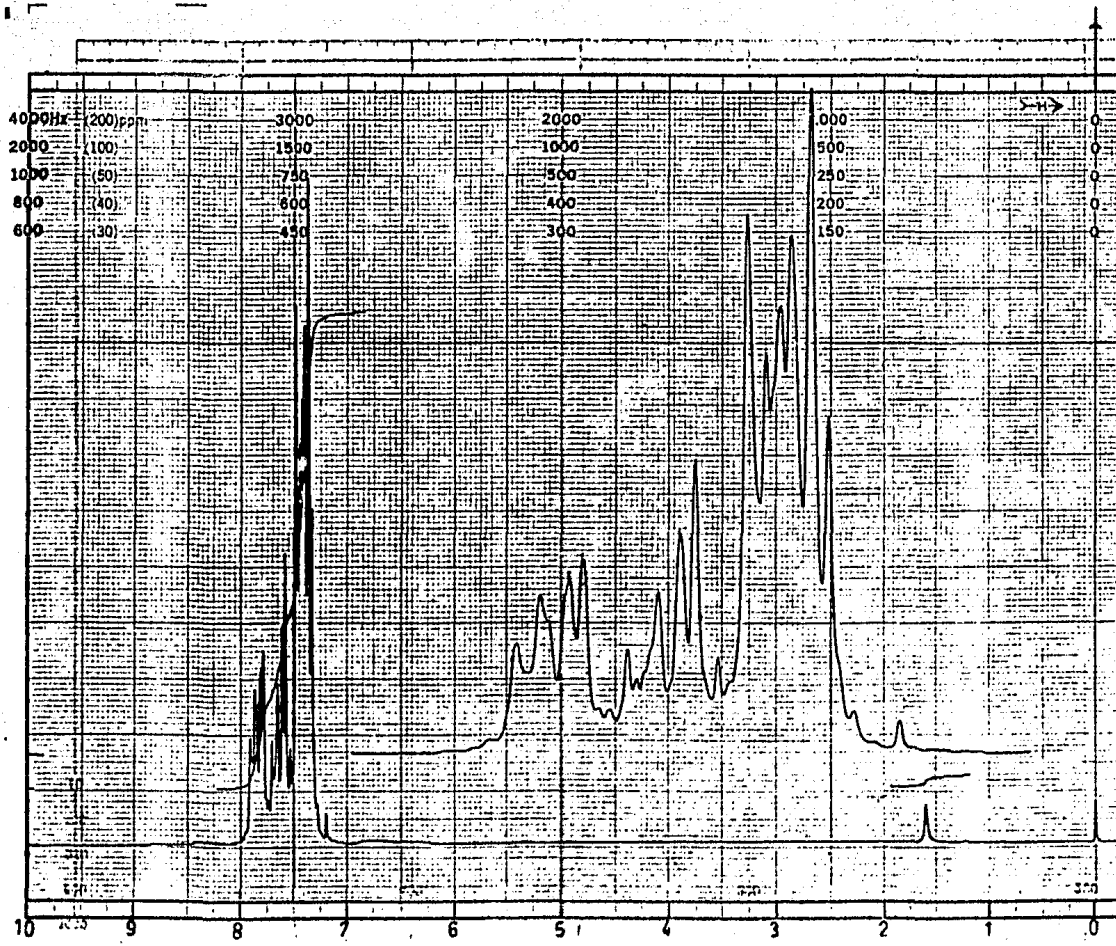
Espectro 29

|           |              |            |                    |                 |
|-----------|--------------|------------|--------------------|-----------------|
| FRN 5012  | SPECTRUM 68  |            | RETENTION TIME 2.9 |                 |
| LARGST 4: | 266.1, 100.0 | 43.1, 28.2 | 190.1, 27.0        | 191.2, 19.3     |
| LAST 4:   | 372.4, .1    | 386.3, .1  | 414.4, .1          | 446.3, .2       |
|           |              |            |                    | PAGE 1 Y = 1.00 |

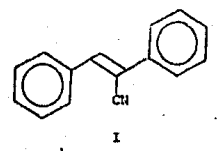


|           |              |            |                    |                 |
|-----------|--------------|------------|--------------------|-----------------|
| FRN 5012  | SPECTRUM 68  |            | RETENTION TIME 2.9 |                 |
| LARGST 4: | 266.1, 100.0 | 43.1, 28.2 | 190.1, 27.0        | 191.2, 19.3     |
| LAST 4:   | 372.4, .1    | 386.3, .1  | 414.4, .1          | 446.3, .2       |
|           |              |            |                    | PAGE 1 Y = 8.00 |





FT-80A SPECTRUM NO. 575  
 OPERATOR \_\_\_\_\_ DATE \_\_\_\_\_  
 NUCLEUS H FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_



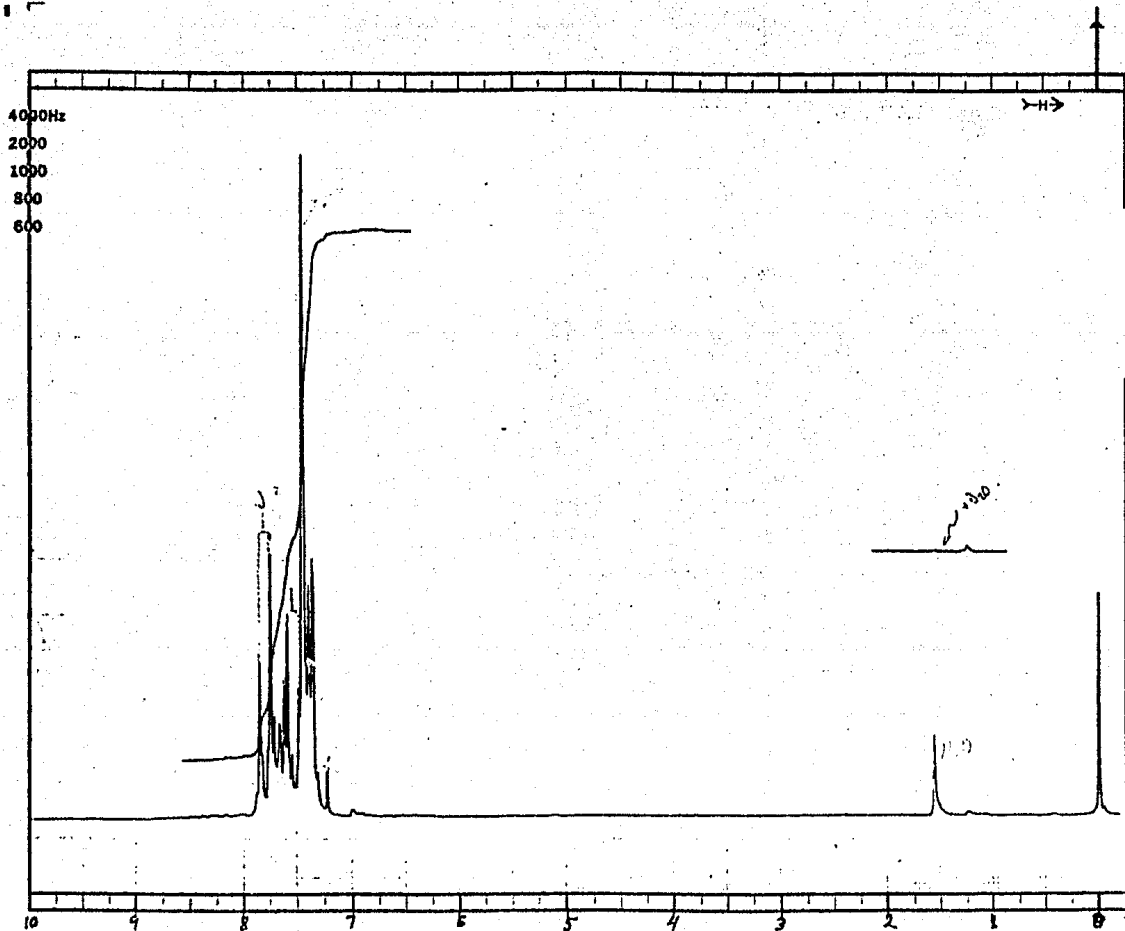
LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL SP1A  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP. \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 1500 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 10  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

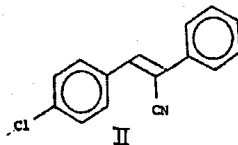
TRANSMITTER OFFSET (TO) 0.0  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

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



FT-30A SPECTRUM NO. 4518  
 OPERATOR LH DATE 3-22-77  
 NUCLEUS H<sup>1</sup> FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE MJE



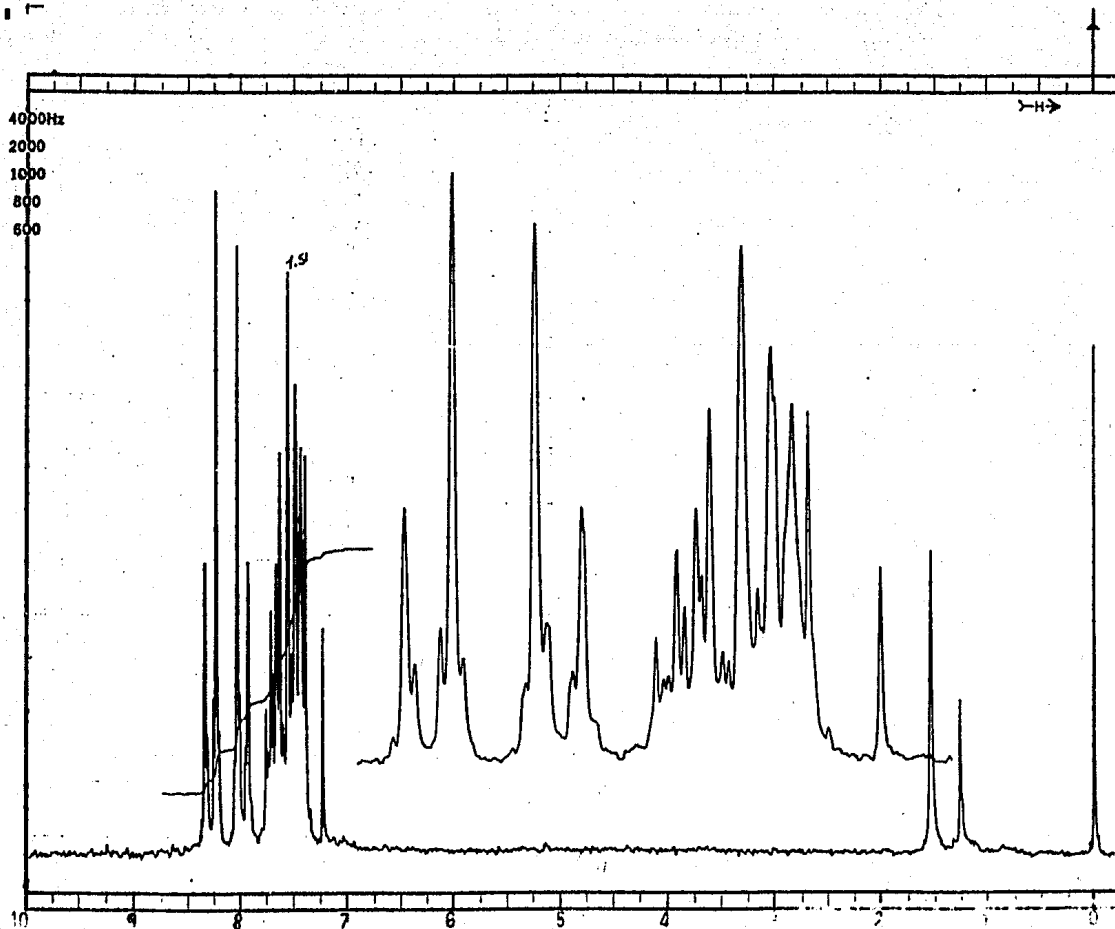
LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL CDCl<sub>3</sub>  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP. \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 1502 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 20  
 ACQUISITION TIME (AT) 3 sec.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

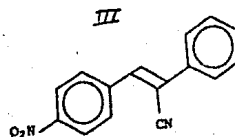
TRANSMITTER OFFSET (TO) 91  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 300 Hz  
 END OF CHART (EC) 0 Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) 120  
 REFERENCE LINE (RL) 7.25



FT-80A SPECTRUM NO. 4723  
 OPERATOR JC DATE 5/10/64  
 NUCLEUS <sup>1</sup>H FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE MJE



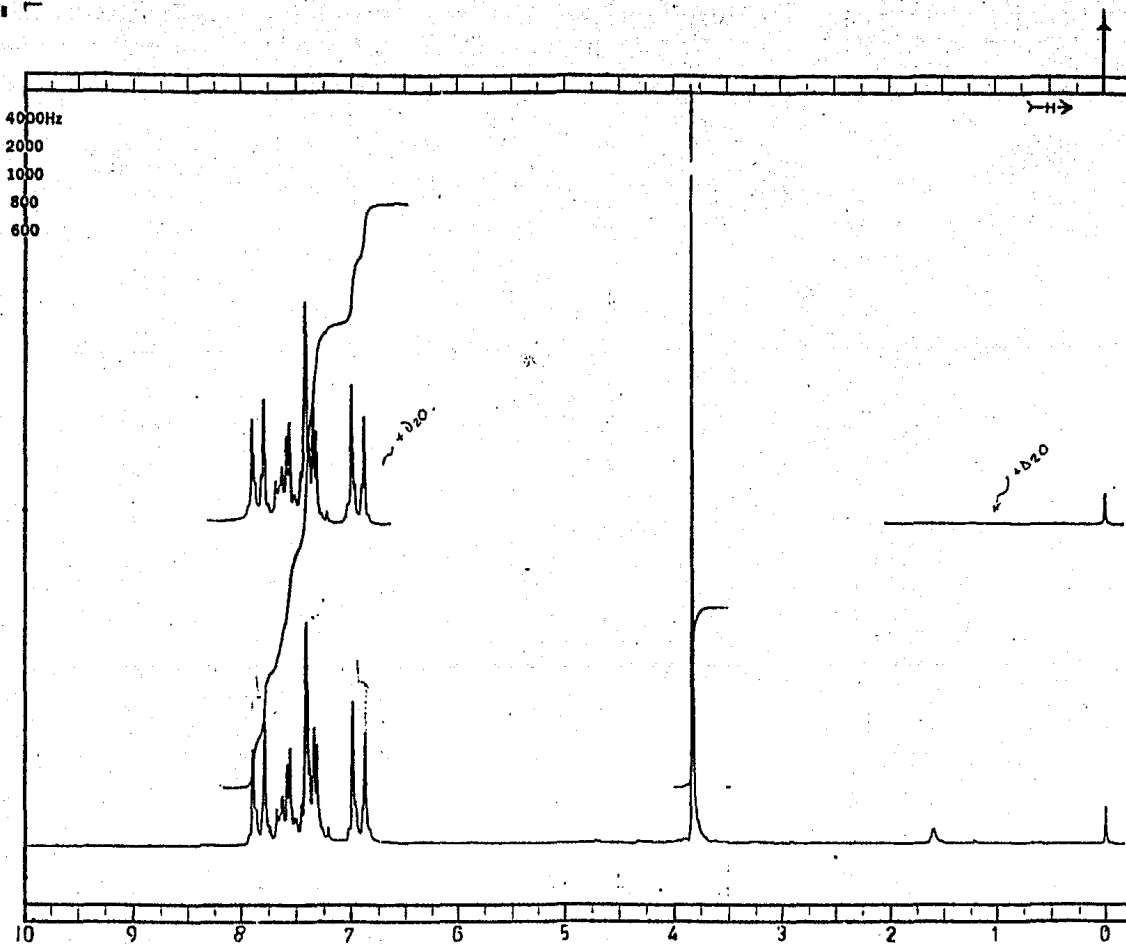
LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL 2003  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 401 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 20  
 ACQUISITION TIME (AT) 7 sec.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

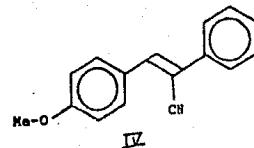
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 800/200 Hz  
 END OF CHART (EC) 1476 Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) 120/20  
 REFERENCE LINE (RL) 7.12



FT-80A SPECTRUM NO. 1566  
 OPERATOR L.H. DATE: 10/1/57  
 NUCLEUS 1H FREQUENCY  
 SYNTHESIZER SETTING  
 EXPERIMENT NAME  
 FILE NAME  
 SAMPLE MTC



LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL 60 (1)  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

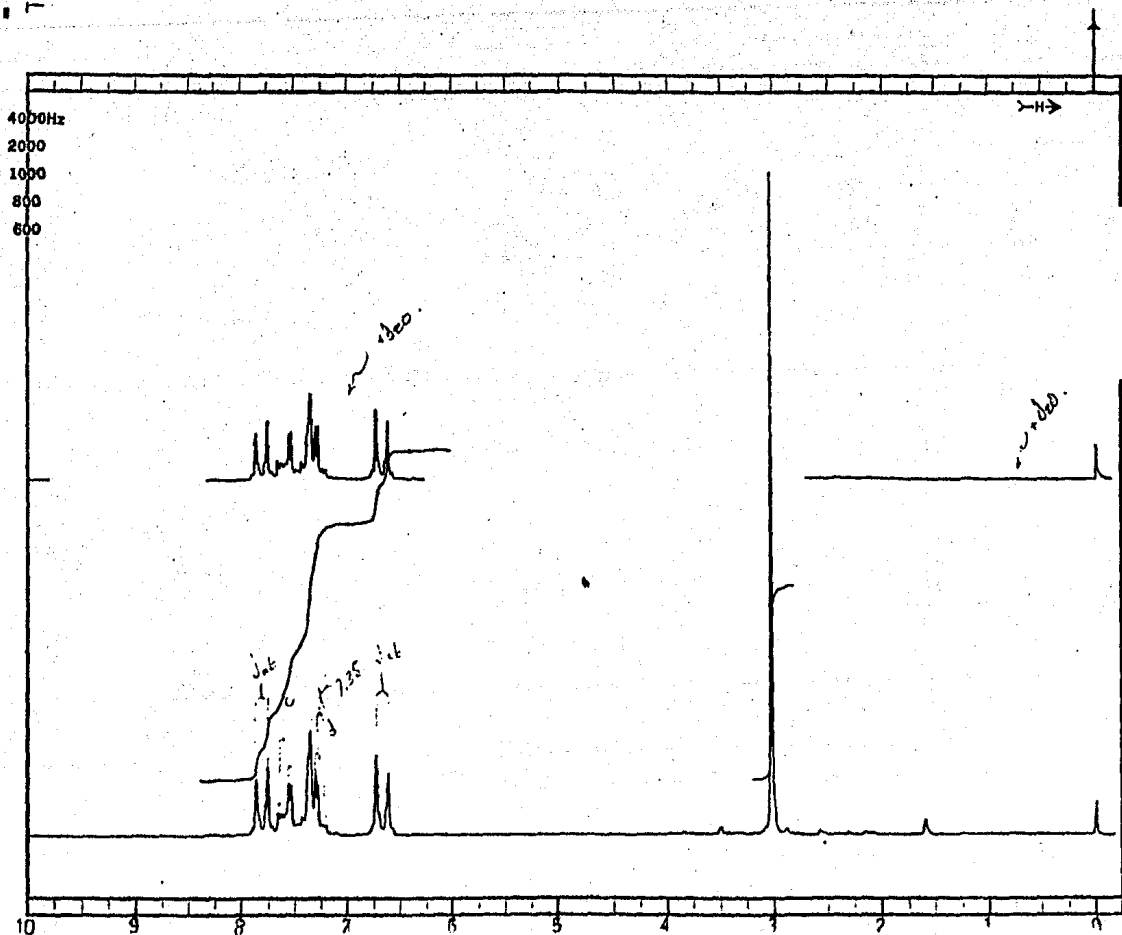
ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 1500 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 15  
 ACQUISITION TIME (AT) 3 sec.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ μsec.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

TRANSMITTER OFFSET (TO) 94  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

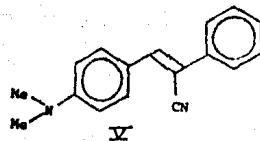
DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ kHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 500 Hz  
 END OF CHART (EC) 0 Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) 120  
 REFERENCE LINE (RL) 11.5





FT-80A SPECTRUM NO. 4571  
 OPERATOR 12 DATE 11/19/74  
 NUCLEUS H<sup>1</sup> FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME 4571E  
 SAMPLE 133E



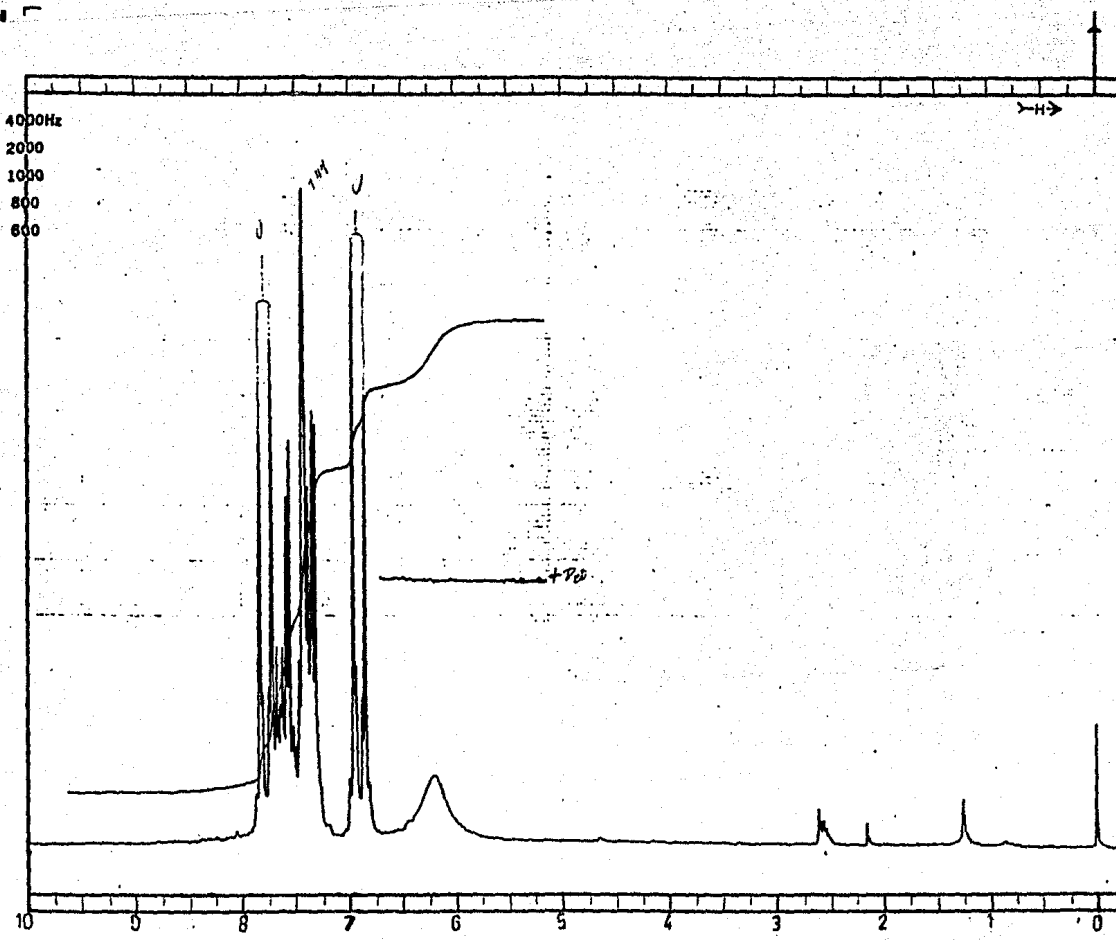
LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL 2013  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP. \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ mm

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 1500 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 10  
 ACQUISITION TIME (AT) 3 sec.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ sec.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

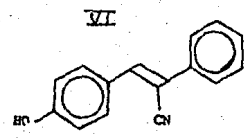
TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 10 Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) 10  
 REFERENCE LINE (RL) 133E



FT-80A SPECTRUM NO. 5147  
 OPERATOR EG DATE 8-7-66  
 NUCLEUS H FREQUENCY \_\_\_\_\_  
 SYNTHESIZER SETTING \_\_\_\_\_  
 EXPERIMENT NAME \_\_\_\_\_  
 FILE NAME \_\_\_\_\_  
 SAMPLE 115E



LOCK  INTERNAL  EXTERNAL  
 LOCK SIGNAL CPM-1  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rps. TEMP \_\_\_\_\_ °C  
 INSERT \_\_\_\_\_ min

ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) 1800 Hz  
 NO. OF TRANSIENTS (NT) 4  
 ACQUISITION TIME (AT) 3 sec.  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_ μsec.  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec.  
 DATA POINTS (DP) \_\_\_\_\_

TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_

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

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec.  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) 2.5 Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) 7.25

## Bibliografia

- 1.- Clark.W; ver *Chem.Rev*; 55,1069 (1955).
- 2.- Priestley.J; ver Meldrum.A; *J.Chem.Soc*; 905 (1933).
- 3.- Dulong and Gay Lussac; ver Partington.J.R; General and inorganic chemistry. Mac Millan (1946).
- 4.- Jahresbericht, 480 (1864).
- 5.- Z.Chem.Pharm., 7, 129 (1864).
- 6.- Levy.N; and Scaife.c.w; *J.Chem.Soc.* 1093-1096 (1946).
- 7.- Stevens.T.E; *J. Am. Chem. Soc*; 81, 3593-3597 (1959).
- 8.- Doré.J.C; et Viel.C; *C.R. Acad. Sc.* 276 série C, 1641 (1973).
- 9.- Doré.J.C; et Viel.C; *Eur. J. Med. - Chem. ther.* 9, 6, 673-680 (1974).
- 10.- Schmid.H; Maschka.A; and Frauenschill.H; *MOnatsh.* 80, 670-677 (1949).
- 11.- Padwa.A; Koehler.K.F; and Rodriguez.A; *J. Am. Chem.* 3974-3975 (1981).
- 12.- Padwa.A; et al. *J. Org. Chem.* 49, 276-281 (1984).
- 13.- Neumann.M.F; et Miesch.M; *Tetrahedron.* 30, 8, 1247-1254 (1983).
- 14.- Padwa.A; Koehler.K.F; and Rodriguez.A; *J. Am. Chem. Soc.* 103, 4974-4975 (1981).
- 15.- a).- *Bull. J.R*; et al. *J. Chem. Soc.* 2601 (1965). b).- Fieser.L.F; and Fieser.M; *Steroids.* pp. 43-44 and 565., Reinhold Publishing Corporation, New York (1959).
- 16.- Windaus.A; *Chem. Ber.* 36, 488 (1920).
- 17.- Anagnostopoulos.C.E; and Fieser, L. R; *J. Am. Chem. Soc.* 76, 532- (1954).
- 18.- Barton.D.H.R; and Rosenfelder.W.J; *J. Chem. Soc*; 1048 (1951).
- 19.- Bowers.A; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3702 (1959).
- 20.- Bowers.A; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3707 (1959).

- 21.- Topchiev. A. V., NITRATION OF HYDROCARBONS AND OTHER ORGANIC COMPOUNDS. 199-209, Pergamon Press. New York (1959).
- 22.- Borwell. F. G; and Garbisch. E. W; *J. Am. Chem. Soc.*; 82, 3588 (1960).
- 23.- Griswold. A. A; and Starcher. P. S; *J. Org. Chem.*; 31, 357 (1966).
- 24.- Bachman. G. B; and Hokama. T; *J. Org. Chem.*; 25, 178 (1960).
- 25.- Steinkopf. W; and Kuhnel. M; *Chem. Ber.*; 75, 1323 (1942).
- 26.- Shechter. H; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*; 74, 3052 (1952).
- 27.- Harrison. W. A; *et al.* *J. Chem. Soc.*; 3210 (1964).
- 28.- Hassner. X; and Heathcock. C; *J. Org. Chem.*; 29, 1350 (1964).
- 29.- K<sup>o</sup>lbe, H; *Ber.*; 2, 326 (1869).
- 30.- Riebsomer. J. L; *Chem. Rev.*; 36, 157 (1945).
- 31.- Levy. N; And Rose. J. D; *Quarterly Reviews*; 358-395 (1945).
- 32.- Lunge. G; *Ber.*; 11, 1641 (1878).
- 33.- Levy. N; and Scaife. C. W; *J. Chem. Soc.* 1093-1096 (1946).
  - a). -Levy. N; and Scaife. C. W; *J. Chem. Soc.* 1096-1099 (1946).
  - b). -Levy. N; and Scaife. C. W; *J. Chem. Soc.*; 1099-1104 (1946).
  - c). -Levy. N; and Scaife. C. W; *J. Chem. Soc.*; 52 (1948).
  - d). -Baldock. H; Levy. N; and Scaife, C. W; *J. Chem. Soc.* 2627 (1949).
- 34.- Ingold. C. K; and Ingold. E. H; *Nature*; 159, 743 (1947).
- 35.- Shechter. H; and Conrad. F; *J. Am. Chem. Soc.*; 75, 5610-5613 (1953).
- 36.- Stevens. T. E; *J. Am. Chem. Soc.*; 81, 3593 (1959).
- 37.- *Chem. Abs.*; 98, 212103e (1983).
- 38.- Novelli. A; *Ciencia*; 2, 1, 13-19 (1941).
- 39.- Hernandez. A. F. TESIS; Sintesis de derivados del estilbeno y compuestos relacionados. U.N.A.M. (1985).
- 40.- Buu-Hoi. N. P; *et al.* *Chim.*; 4, 5, 327-329 (1969).
- 41.- Niederl. J. B; and Ziering. A; *J. Am. Chem. Soc.*; 64, 885 (1942).

- 42.- Doré. J.C; *et al.* *Eur. J. Med. Chem. - Chim, ther.* 9, 6, 673-680 (1974).
- 43.- Doré. J.C; *et Viel. C; Phys. Chim. Biol;* 71, (11-12), 1413.1417 -  
(1974).
- 44.- Doré *et al.* *Eur. J. Med. - Chim. Ther;* 10(1), 47-54 (1975).
- 45.- Bordwell. F.G; and Garbisch. E.W. Jr; *J. Org. Chem;* 27 (1962).
- 46.- Stevens. T.E; and Emmons. W.D; *J. Am. Chem. Soc;* 80, 338-341 (1958).
- 47.- Doré. J.C *et Viel. C;* *C. R. Acad. Sc.* 276, *serie C;* 1675 (1973).
- 48.- ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMICAL ANALYSIS. Edited by Foster  
Dee Snell and Leslie S. Etre. Vol 16; Interscience Publishers  
Division of John Wiley & Sons Inc (1972).
- 49.- Ver 10.
- 50.- Nathan. J.P; y Diaz. T.E; *Introducción a la resonancia magnética nuclear.* Editorial Limusa Wiley S.A. Mex (1970).
- 51.- Prets. Clerc. Seibul. Simon. *Tables of spectral data for structure determination of organic compounds.* Springer kellg.  
Berlin Heildelberg. New York (1983).