

10
2eje.



Universidad Nacional Autónoma
de México

Facultad de Estudios Superiores
CUAUTITLAN



**ESTUDIO DE LA CONDENSACION DE ALCOHOLES
TRIMETOXI - BENCILICOS CON BENTONITA.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A
MARIA DE LAS NIEVES ZAVALA SEGOVIA

Asesor: DR. MANUEL SALMON SALAZAR

Cuautitlán Izcalli, Edo. de México

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



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

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

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Estudio de la Condensación de Alcoholes Trimetoxi-bencílicos
con bentonita.

que presenta la pasante: María de las Nieves Zavala Segoria
con número de cuenta: 8653052-7 para obtener el TÍTULO de:
Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 10 de Febrero de 1999.

PRESIDENTE Dr. Manuel Saldaña Salazar
VOCAL N. en C. Rosa Miranda Simalcaba
SECRETARIO N. en C. Guillermo Paredes Carrillo
PRIMER SUPLENTE Q. Manuel Saldaña Salazar
SEGUNDO SUPLENTE N. en C. Enrique Angeles Anguiano

Manuel Saldaña Salazar
[Firma]
[Firma]

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo se realizó en el laboratorio 1-6 del Instituto de Química de la UNAM bajo la dirección del Dr. Manuel Salmón a quien expreso mi más sincero agradecimiento.

A mi Maestra y amiga Ana María Velázquez. y al M. en C. Jorge Cárdenas Pérez. a quienes doy las gracias no solo por su paciencia y ayuda en la elaboración de este trabajo sino porque representan para mi un ejemplo a seguir en mi camino hacia la superación profesional y humana.

A Abelardo Cuellar. y a Lupita Arias. por su gentileza y amabilidad que mostraron siempre que requerí de los servicios de la biblioteca.

Por último quiero dar las gracias a Rubén Gaviño y a Luis Velasco que fueron las personas encargadas de realizar los estudios de RMN de H^1 , C^{13} y Espectrometría de masas dentro del Instituto de Química.

Esta tesis esta dedicada a mis padres:

José Zavala y Francisca Segovia.

Por su entrega, amor y apoyo que siempre mostraron.

A mis hermanos:

Carmen

Angeles

José

Carolina y Francisco.

Porque siempre representaron mi más fuerte apoyo.

A mis amigos de generación de quienes he aprendido el valor inapreciable de la amistad y con quienes he compartido momentos inolvidables.

INDICE.

I.- Introducción	1
II.- Generalidades	3
2.1-Bentonita.	3
2.2-Estructura Cristalina.	4
2.3- Composición Química.	6
2.4- Propiedades Fisicoquímicas.	7
2.4.1- Sustitución Isomórfica.	7
2.4.2- Adsorción.	8
2.4.3- Pilareado.	8
2.4.4- Catálisis Ácida.	9
2.5- La bentonita como catalizador.	10
2.6- Prueba de Schryver para formaldehído.	15
III- Parte Experimental.	17
IV- Resultados y Discusión.	21
4.1- Condensación de Cloruro de bencilo - Anisol en bentonita.	21
4.2- Condensación del alcohol 4-metoxibencílico en bentonita.	23
4.2.1- Prueba de Schryver.	28
4.3- Condensación del alcohol 3,4,5-trimetoxibencílico en bentonita.	32
V- Conclusiones.	38
VI- Bibliografía.	40
VII- Apendice.	41

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Bentonita¹ es el nombre que se aplica en América a una arcilla que contiene montmorillonita como mineral principal [hidroxialuminosilicato $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$]; por sus propiedades físicas y químicas hacen de ésta un material industrialmente importante, por ejemplo se usa en la decoloración de grasas y aceites o como catalizador en la producción de gasolinas por el procedimiento de cracking. También se le ha empleando como soporte de reactivos inorgánicos y/o como catalizador en Síntesis Orgánica. En los últimos años, la bentonita nacional, se ha empleado para llevar a cabo reacciones catalíticas con una variedad de sustratos orgánicos, lográndose obtener productos de interés químico y/o económico.

Continuando con esta línea de investigación, se estudian las reacciones de condensación, que pueden ser inducidas en los alcoholes metoxibencílicos y en una mezcla de anisol-cloruro de bencilo empleando la bentonita como catalizador.

Entre los productos que se obtienen de estas condensaciones se han encontrado que tienen una variedad de aplicaciones reportadas en la literatura, por ejemplo se usan como antioxidantes en: aceites lubricantes², gomas sintéticas, polipropileno, papel encerado y grasas de origen animal; también, se ha observado que modifican las propiedades químicas y térmicas de ciertos hules³; así mismo, se precisan en la preparación de aceites para dispositivos de alto voltaje⁴ y, por último, se ensayan como combustibles de prueba en aeronaves⁵. El lograr obtener productos como estos, se debe al carácter ácido de Lewis y ácido de Brönsted-Lowry de la bentonita, derivados de su composición y estructura.

El uso de la bentonita de origen nacional constituye una gran ventaja, ya que es más económica y accesible, comparada con los ácidos de Lewis comunes que suelen ser de importación y mucho más caros.

Por lo tanto el objetivo de este trabajo de tesis es profundizar en el conocimiento de las aptitudes que como catalizador aporta la bentonita, durante las condensaciones de los alcoholes metoxibencílicos así como en una mezcla de anisol y el cloruro de bencilo; con esto, se pretende obtener productos más complejos que tengan algún interés químico por su estructura tal es el caso particular del 1,2,3,6,7,8,11,12,13-nonametoxi-10,15dihidro-5H-tribenzo-[a,d,g]-ciclononeno^(39,40), un producto proveniente de la condensación del alcohol 3,4,5-trimetoxibencílico y del cual no existía ningún antecedente para su obtención por estos medios.

GENERALIDADES

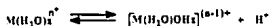
GENERALIDADES

2.1- BENTONITA.

En el año de 1898, W. C. Knight⁶ dió el nombre de bentonita a una arcilla que encontró en el Fuerte Benton en Wyoming, E.U.A. Este nombre prevalece hasta nuestros días y se usa para describir cierto tipo de montmorillonitas comercialmente impuras.

La montmorillonita⁷ es un mineral que esencialmente se ha formado por descomposición superficial de rocas por la acción de agentes atmosféricos, por procesos hidrotermales a bajas temperaturas, por alteración del polvo volcánico en capas estratificadas y por la acción de las aguas circulares de origen desconocido a lo largo de las fracturas o vetas. Su composición química corresponde a la de un hidroxialuminosilicato: $(\Delta, \text{Mg}, \text{Fe},)_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2[\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}]$.

Con el tiempo no sólo se descubrió que la bentonita podía convertirse en un buen adsorbente para decolorar aceites, grasas y ceras si se trataba primero con ácidos minerales (se activa) sino que también podía catalizar reacciones químicas, poniendo de manifiesto su carácter ácido de Lewis y de Brønsted-Lowry. La actividad de estos sitios ácidos está profundamente influenciada por el contenido de agua. La acidez de tipo Brønsted-Lowry⁸ proviene de los iones hidronio que ocupan sitios de intercambio sobre la superficie, o más común en la naturaleza, por disociación de agua asociada con un catión metálico intercambiable tal como se muestra en el siguiente equilibrio:



La posición de equilibrio de esta reacción está sujeto a la naturaleza del catión metálico M^{n+} . Dependiendo de la carga del catión metálico será la fuerza del ácido de Brønsted-Lowry que corresponderá a la proporción de su hidratación.

Así, el ión Al^{3+} contenido en la arcilla es un ácido de Brønsted-Lowry mucho más fuerte que un ión Na^+ . En suma, el contenido de agua en la arcilla marca los efectos de su acidez. Cuando el contenido de agua disminuye, la fuerza del ácido de Brønsted-Lowry correspondiente al ión de intercambio llega a cambiar, probablemente porque se incrementaron los efectos de polarización del metal catiónico sobre las moléculas de agua residual. La acidez de Brønsted-Lowry sobre la superficie de la arcilla es considerablemente mayor que la indicada por una medida de pH en una suspensión de arcilla. La magnitud observada de la fuerza ácida de la arcilla es de un $pH \approx 2.0$ por lo tanto es capaz de protonar bases muy débiles tales como la urea y amidas las cuales ordinariamente requieren de una acidez muy grande.

Los sitios ácidos de Lewis en la arcilla pueden encontrarse en su superficie de la estructura donde el catión está expuesto y disponible para aceptar la donación de electrones provenientes de un ligante. También los cationes de intercambio pueden funcionar como ácidos de Lewis aceptando electrones en sus orbitales d desocupados especialmente aptos para esta función. Así como el contenido de agua modifica la acidez de Brønsted-Lowry, también es un factor que modifica la acidez de Lewis. Las moléculas de agua se solvatan o se coordinan con el metal potencialmente aceptor de electrones, de manera que las moléculas de agua deben ser removidas para dejar libres estos sitios activos.

2.2- ESTRUCTURA CRISTALINA.

Estructuralmente, una montmorillonita es un filosilicato constituido por capas laminares, cada capa laminar esta formada por la unión de dos unidades tetraédricas (T) externas y una octaédrica (O) interna ⁹. Cabe destacar la existencia de un espacio entre capa y capa, el cual es denominado espacio intercapa (figura: 1).

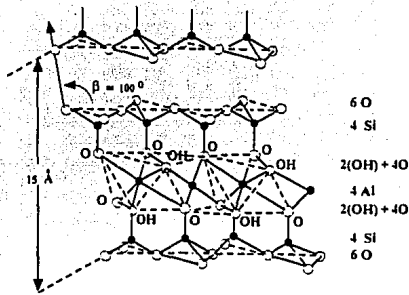


FIG. 1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA MONTMORILLONITA.

La unidad tetraédrica presenta un arreglo polimérico bidimensional de tetraedros de SiO_4 unidos por tres vértices a manera de formar anillos hexagonales. La unidad octaédrica es también un arreglo bidimensional pero en este caso de octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4$, ambas unidades presentan un átomo central, las primeras tienen Silicio y las segundas Aluminio, (figura 2).

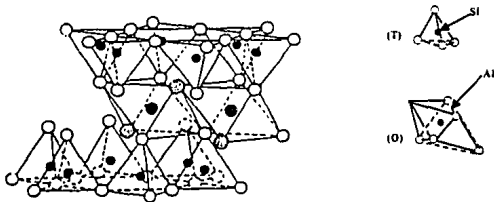


FIG. 2 UNIDAD TETRAEDRICA (T), UNIDAD OCTAEDRICA (O).

2.3- COMPOSICION QUIMICA.

Entre las técnicas comúnmente empleadas para lograr la determinación completa de la composición química de las arcillas es la absorción atómica (AA) y la espectroscopía por dispersión de energías (EDS) ¹⁰.

Particularmente la bentonita nacional presenta la composición química indicada en la tabla 1³⁷.

TABLA I COMPOSICION QUIMICA DE LA BENTONITA

COMPUESTO	PORCENTAJE %
SiO ₂	75.43
Al ₂ O ₃	9.33
MgO	0.43
Fe ₂ O ₃	1.26
CaO	4.04
K ₂ O	0.40
TiO ₂	0.43
H ₂ O	9.46

2.4- PROPIEDADES FISICOQUIMICAS.

Dependiendo de su composición química y de su origen, la bentonita se encuentra en forma de polvos coloridos con un área específica⁴¹ de 55.30 m²/g, una capacidad de intercambio catiónico de 102.8 meq/100g de arcilla y una distancia intercapa determinada por difracción de rayos X de 15 Å.

La bentonita presenta algunas aplicaciones como:

- 1) Sustitución isomórfica.
- 2) Adsorción.
- 3) Pilareado de arcillas.
- 4) Catálisis ácida.

Por las contribuciones logradas a nivel industrial y a nivel de investigación, las propiedades más importantes son : la catálisis y el pilareado de arcillas.

2.4.1- SUSTITUCION ISOMORFICA.

La sustitución isomórfica es un intercambio de los elementos que forman parte de las unidades cristalinas. En el caso de la bentonita, el Silicio que forma parte de las unidades tetraédricas puede ser sustituido por Aluminio ó Hierro. Por otra parte, el Aluminio de las unidades octaédricas puede ser intercambiado por Hierro ó Magnesio¹¹. Estas sustituciones de elementos, originan en la estructura la formación de una carga negativa neta, la cual es compensada por iones (Ca^{2+}), (Na^+) e (H_3O^+), los cuales se encuentran en los espacios intercapa; esto explica porque la arcilla puede intercambiar iones en solución.

La cantidad de iones metálicos de la red cristalina que se pueden intercambiar por otros cationes de menor estado de oxidación es del orden de 8-100 meq/100g de la arcilla, siendo la unidad octaédrica la más susceptible de sufrir una sustitución isomórfica.

2.4.2- ADSORCION.

Los materiales altamente porosos¹² poseen la propiedad de adsorber moléculas sobre su superficie, durante este proceso, la molécula se fija sobre la superficie del adsorbente mediante fuerzas de Van der Waals, luego se efectúa una reacción química entre las moléculas adsorbidas y los átomos de la superficie del adsorbente, este fenómeno es conocido como adsorción química y no va más allá de la formación de una

monocapa en la superficie. La adsorción en las arcillas se atribuye principalmente a las fuerzas de atracción, originadas por la falta de compensación de cargas ó enlaces de los átomos superficiales, esto genera una atracción sobre las moléculas ubicadas más allá de los límites de la arcilla. Cuando la bentonita es tratada con un ácido mineral ó sometida a un tratamiento térmico elevado, 250-400 °C, se obtiene un polvo más fino y con mayor poder de adsorción.

2.4.3- PILAREADO.

La interacción interlamilar de complejos organometálicos en las arcillas, provoca la expansión de la estructura y mediante un tratamiento oxidativo de las especies oligoméricas, es posible fijar permanentemente los espacios intercapa; a este proceso se le denomina pilareado¹³; consecuentemente existe un aumento del espacio intercapa, del área específica, del poder de adsorción y de la acidez el cambio cualitativo que ocurre en la composición química y el corrimiento importante de la distancia intercapa para una arcilla pilareada con respecto a la muestra original. Esto se puede apreciar mediante difracción de rayos X (figura 3).

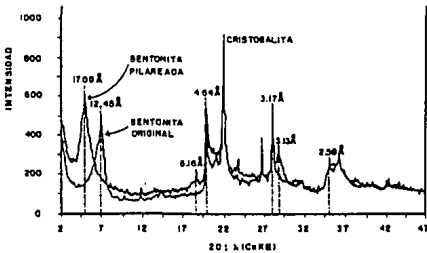
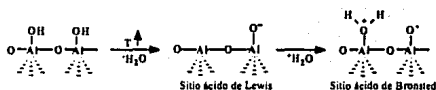


FIG. 3 COMPARACION ENTRE EL PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS X DE UNA BENTONITA PILAREADA Y DE LA BENTONITA ORIGINAL CORRESPONDIENTE.

2.4.4- CATALISIS ACIDA.

El efecto catalizador de la arcilla consiste en proporcionar una trayectoria alternativa con menor energía de activación. Esta menor energía es la causa principal del aumento de la velocidad de reacción.

Las arcillas presentan en su estructura cristalina sitios ácidos de Lewis y de Brønsted-Lowry. Al remover gradualmente el agua contenida en los espacios intercapa con tratamientos térmicos, se generan sitios activos de Lewis y son determinantes en procesos químicos que requieren de condiciones ácidas. El posible equilibrio que se establece con el tratamiento térmico se indica en los siguientes equilibrios:



SITIOS ACIDOS DE LEWIS Y DE BRONSTED-LOWRY EN LA BENTONITA

2.5. LA BENTONITA COMO CATALIZADOR.

Hacia 1905-1906 se descubrió en Alemania¹⁴ que ciertas tierras naturales del grupo de la bentonita podían convertirse en adsorbentes muy buenos para decolorar aceites, grasas y ceras si primero recibían un pretratamiento con ácidos minerales (H_2SO_4 y HCl son los más económicos y prácticos). Uno de los usos que se le dió a la bentonita activada a nivel industrial fué en el proceso del Cracking del petróleo para la obtención de gasolinas.

Por otra parte, aunque se ha encontrado que la montmorillonita (principal componente de la bentonita) en su forma natural tiene poca actividad catalítica, varios cationes que se pueden intercambiar en ella dan como resultado una montmorillonita provista de un carácter catalítico efectivo para una variedad de reacciones. Por ejemplo en alquenos se pueden promover las siguientes reacciones¹⁵: (a) adición de agua, (b) adición

de alcoholes, (c) adición de tioles y (d) adición de ácidos carboxílicos y la obtención de éteres, tioéteres y ésteres respectivamente. El número de productos obtenidos en cada reacción depende en gran medida de la facilidad de transposición de los carbocationes intermedios. A continuación J. A. Ballantine¹⁵ estudió la conversión de alcoholes primarios a éteres en presencia de montmorillonita a 200 °C originando altos rendimientos del correspondiente éter dibencílico. Menores cantidades del alqueno ó su éter correspondiente también se observaron (figura 4).

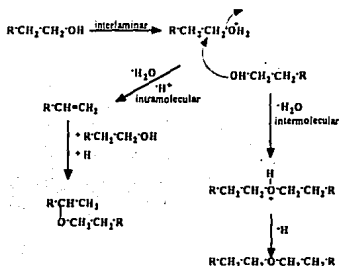


FIG. 4 MECANISMO DE REACCION PROPUESTO PARA CONVERSION DE ALCOHOLES PRIMARIOS A ETHERES DIALQUILICOS CON BENTONITA.

Este mismo autor observó¹⁶ que la deshidratación de alcohol bencílico forma un material polimérico al reaccionar con montmorillonita a 200 °C en lugar del éter dibencílico esperado. El análisis de peso molecular estableció que el polímero tenía un tamaño de 10 a 100 unidades del alcohol, además de otros que se constituían de 650 y 2500 unidades. El estudio de RMN ¹H determina la presencia de un protón equivalente del tipo aromático y protones de metileno así como la ausencia de grupo funcional alcohol, concluyendo que se trataba de un metileno polifenílico.

El mecanismo propuesto para la polimerización del alcohol bencílico se muestra en el siguiente esquema, (figura 5):

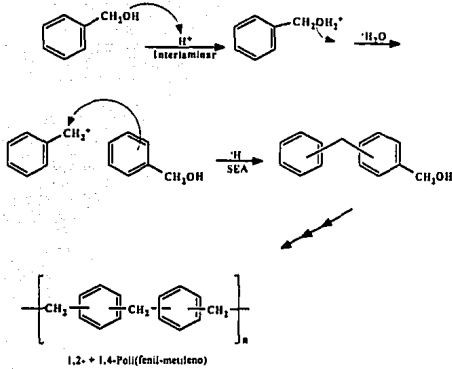


FIG. 5 PROCESO DE POLIMERIZACION DEL ALCOHOL BENCILICO TRATADO CON BENTONITA.

Cuando R.L. Shriner, *et al.*¹⁷ trataron el alcohol bencílico con H_2SO_4 ó $AlCl_3$ observaron este mismo polímero.

M. Salmón, *et al.*¹⁸, reportaron que un sistema Bromo-Bentonita promueve la formación de isómeros *orto* y *para* difenilmetanos en el tolueno, en un 85% de rendimiento en relación 1:2, (figura 6):

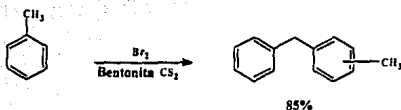


FIG. 6 SISTEMA BROMO-BENTONITA PARA LA OBTENCIÓN DE ISÓMEROS DIFENIL METANOS EN TOLUENO.

El estudio de este sistema resulta ser muy interesante y novedoso ya que se involucra y se demuestra que la primera etapa es la formación de bromuro de bencilo vía radicales libres; realmente no se tenía conocimiento de que la bentonita pudiera ser un sistema capaz de promover dichas entidades, motivo suficiente para continuar estudiando más acerca de las propiedades catalíticas de la arcilla.

James H. Clark *et al.*,¹⁹ trabajaron con montmorillonita K-10 como soporte de diferentes sales metálicas, para llevar a cabo una alquilación de Friedel-Crafts entre el benceno y el cloruro de bencilo y formar los correspondientes difenilmetanos a una temperatura de 280 °C en un tiempo mínimo de 15 minutos para los mejores rendimientos. Estos resultados se muestran en la tabla 2:

TABLA 2 FORMACIÓN DE DIFENIL METANOS USANDO MONTMORILLONITA K-10 COMO SOPORTE DE DISTINTAS SALES METÁLICAS.

SopORTE	(%) Conversión de $C_6H_5CH_2Cl$	Rendimiento de $(C_6H_5)_2CH_2$ (%)
NiCl ₂	96 (0.25 h)	67
ZnCl ₂	100 (0.25 h)	80
ZnI ₂	100 (0.25 h)	80
Zn ₃ (PO ₄) ₂	66 (0.25 h)	59
Zn(OAc) ₂	15	13
AgNO ₃	14	12

Klinkman Kurt y Herzhotz²⁰ informaron de la preparación de bencilbencenos a partir de derivados bencénicos y alcohol bencílico empleando montmorillonita K-10 como catalizador a una temperatura de 112 °C por un tiempo de 2 horas, (figura 7).

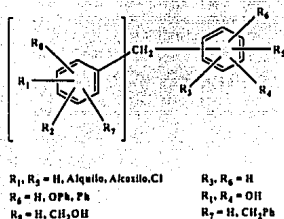


FIG. 7 SINTESIS DE BENCILBENCENOS UTILIZANDO AL MONTMORILLONITA K-10 COMO CATALIZADOR EN DERIVADOS BENCENICOS Y ALCOHOL BENCILICO.

Tsujimoto, Munekazo y Matsubara Yoshio²¹, utilizaron arcilla activada para realizar alquilaciones de Friedel-Crafts entre derivados bencénicos de cloruro de t-amilo y cloruro de bencilo. La reacción de cloruro de bencilo con benceno en presencia de bentonita da un 97% del correspondiente bencilbenceno, (figura 8).

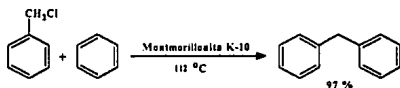


FIG. 8 ALQUILACION DE FRIEDEL-CRAFTS PARA SINTESIS DE DIFENILMETANOS

Otro trabajo parecido lo publicaron Akatsu Masahiro, et al.,²² para la síntesis de alquildifenilmetanos por tratamiento de cloruros de bencilo sustituidos con algún grupo

alquilo, $R'C_6H_4CH_2Cl$ ($R' = H$, alquilo) con dialquibencenos, $R^2R^3C_6H_4$ (R^2 y $R^3 = H$, alquilo) en presencia de bentonita a una temperatura de $80^\circ C$ (figura 9).

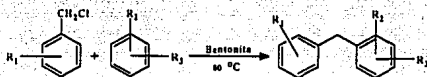


FIG. 9 OBTENCION DE DIFENILALQUILMETANOS POR ALQUILACION DE FRIEDEL-CRAFTS.

Como se puede apreciar la alquilación de sustratos aromáticos puede darse a partir de bencilalcoholes, halogenuros de arilo y benceno ó alquilarilos utilizando arcillas soportadas ó directamente la arcilla activada, como catalizadores.

Sin embargo otros investigadores han conservado el interés por diversos ácidos de Lewis²³ (alúmina^(24,25), zeolitas²⁶, resinas iónicas^(27,28), complejos de Rutenio³ y metales en polvo²⁹: Ti, W, Cr y Mo), con el mismo fin de la bentonita.

El marcado interés que ha despertado este tipo de reacciones en los últimos años se debe a las aplicaciones adjudicadas a la naturaleza de los productos obtenidos; por ejemplo, mediante la alquilación de fenoles por un catión bencilico se logran sintetizar antioxidantes de gomas sintéticas, polipropileno y/o papel encerado, continuando, una alquilación de benceno, alquibencenos ó naftaleno por el mismo carbocatión bencilico, conduce a intermediarios que modifican permanentemente las propiedades térmicas de ciertos hules.

2.6- PRUEBA DE SCHRYVER PARA FORMALDEHIDO.

Debido a la gran reactividad química del formaldehído, (y en general de grupos carbonilo), se da origen a diversos derivados característicos. Esto se atribuye a su pronunciada acción reductiva en solución alcalina; esta propiedad provee una gran

variedad de métodos para su detección. Sin embargo, algunos de estos no son siempre específicos para formaldehído en general, pero, aun así, existen métodos definitivos para detectar y/o cuantificar formaldehído libre o combinado en materiales que están sujetos al mismo tratamiento que el formaldehído.

La prueba de Schryver³⁰ se caracteriza por el desarrollo una coloración roja fucsina en la mezcla problema como consecuencia del formaldehído presente, este ensayo es importante de realizar para dar explicación al bis(4-metoxifenil)-metano aislado en la condensación del alcohol metoxibencílico.

La metodología a seguir es la siguiente: a 10 ml de la solución problema se le adiciona 1 ml de ferrocianuro de potasio ($K_4Fe(CN)_6$) al 5%, 2 ml de hidrocloreuro de fenil hidrazina ($C_6H_5NH-NH_3^+Cl$) y 5 ml de ácido clorhídrico concentrado (HCl). El desarrollo de un color rojo es una señal positiva para formaldehído.

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS.

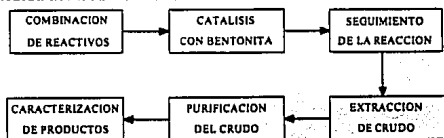
Los siguientes reactivos se emplearon sin ulterior purificación:

- 1) Cloruro de bencilo $C_6H_5CH_2Cl$: ALDRICH.
- 2) Anisol $C_6H_5OCH_3$: ALDRICH.
- 3) Alcohol 4-metoxibencilico $CH_3OC_6H_4CH_2OH$: ALDRICH.
- 4) Alcohol 3,4,5-Trimetoxibencilico $(CH_3O)_3C_6H_2CH_2OH$: ALDRICH.
- 5) Tonsil Optimum Extra.

EQUIPO.

La identificación y caracterización de los productos se realizaron por distintas técnicas espectroscópicas (RMN de H^1 , C^{13} , EM). Los espectros de RMN se determinaron en un Espectrómetro Varian Gemini-200 a una frecuencia de 200 MHz para H^1 y una frecuencia de 50 MHz para C^{13} , como referencia interna se utilizó tetrametil-silano (TMS) y como disolvente cloroformo deuterado $CDCl_3$. Para el estudio de EM se dispuso de un espectrómetro de masas Hewlett Packard 5985-B con técnica de impacto electrónico a 70 eV, para el caso particular del 1,2,3,6,7,8,11,12,13-nonametoxi-10,15-dihidro-5H-tribenzo-[a,d,g]-clononeno su estudio de difracción de rayos X se efectuó en un difractor Simens P4/PC automático de 4 círculos. Los puntos de fusión se midieron (sin ninguna corrección) en un aparato Fisher-Jones.

DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL:



PROCEDIMIENTO.**3.1- CONDENSACION DE CLORURO DE BENCILO-ANISOL EN BENTONITA.**

Se mezclaron 0.030 moles de cloruro de bencilo y 0.030 moles de anisol en 10 ml de disulfuro de carbono y 150 mg de bentonita; la mezcla de reacción se calienta a reflujo del disolvente con agitación constante. La reacción tiene seguimiento por cromatografía en capa fina (usando cromatoplasas de silicagel y hexano como eluyente), y el revelado se hace con luz ultravioleta ó una solución ácida de sulfato cérico al 1%.

La reacción mantiene estas condiciones por un período inicial de 9 h., después se adicionan 150 mg más de bentonita y se continua calentando hasta que ya no se detecta la presencia de los reactivos. Luego la mezcla de reacción, se filtró sobre celita para remover la bentonita y despues concentró a presión reducida, finalmente el extracto crudo se purificó por cromatografía en columna (empacada con SiO_2 "G", técnica flash), utilizando una mezcla 2:98 de diclorometano/hexano como eluyente.

Principalmente se obtienen dos productos aceitosos, caracterizados como el *orto* y *para* bencil anisoles (compuestos I y II); en RMN ^1H 3.8 y 3.77 (3H, s, CH_3O), 4.0 y 3.96 (2H, s, CH_2) y 6.8 a 7.3 (señal múltiple 9H aromáticos).

3.2- CONDENSACION DEL ALCOHOL 4-METOXIBENCILICO EN BENTONITA.**PARTE : A.**

A una solución de 0.046 moles (5 g) del alcohol 4-metoxibencilico en 10 ml de disulfuro de carbono se le adicionaron 250 mg de bentonita; en condiciones de agitación y reflujo, se le dió seguimiento a la reacción por un período de 9 h.; al término de este, se volvió añadir 250 mg más de bentonita y se continuó el seguimiento de la reacción hasta que todo el alcohol había terminado de reaccionar, obteniendo un tiempo total de reacción de 14 h.

La mezcla de reacción se filtró sobre celita y el filtrado se concentró, luego se purificó por cromatografía en columna (técnica flash) usando una mezcla 5:95 de AcOEt/n-hexano para esta primera separación, después, en otra columna, se requirió una relación de 1:0.5:8.5 de disolventes AcOEt/Me₂CO/n-hexano para lograr una separación total de los productos.

En total se aislaron cuatro productos, dos de ellos cristalinos: el bis(4-metoxifenil) metano (III), con pf. = 50 °C y señales características en RMN de H¹ 3.75 (3H, s, CH₃O), 3.85 (2H, s, CH₂), y de 6.8 a 7.12 (4H, dd, J_O = 8 Hz, H aromáticos); otro producto fué el bis(4-metoxibencil) éter (IV), con pf. = 39 °C, en RMN H¹ 3.8 (3H, s, CH₃O), 4.45 (2H, s, CH₂O) y de 6.9 a 7.3 (4H, dd, J_O = 8 Hz, H aromáticos); también se aisló el bis(4-metoxibencil) acetal del formaldehído (V), este presentó las siguientes señales: 3.8 (3H, s, CH₃O), 4.6 (2H, s, PhCH₂O), 4.8 (1H, s, OCH₂O) y de 6.9 a 7.3 (4H, dd, H aromáticos), por último se aisló el [3'(4"-metoxibencil),4'-metoxibencil], [4-metoxibencil] éter (VI), con datos de RMN H¹: 3.7 (3H, s, CH₃O), 3.76 (3H, s, CH₃O), 3.79 (3H, s, CH₃O), 4.4 (2H, d, PhCH₂O), 3.9 (1H, s, PhCH₂Ph) y de 6.8 a 7.2 (11H, J_O = 9.4 y J_p = 2.7 Hz, H aromáticos).

PARTE : B

A una solución igual a la que se preparó en la parte A se le agregó 1 g de bentonita, y manteniendo las mismas condiciones experimentales, se le dió seguimiento a la reacción por cromatografía en capa fina hasta que todo el alcohol terminó de reaccionar, tiempo total de reacción: 2 h. El procedimiento de purificación a diferencia del anterior sólo requirió de una separación por cromatografía en columna utilizando una mezcla 5:95 de AcOEt/n-hexano. Tanto en la parte A como en la parte B se llevó a cabo la prueba de Schryver para detectar la presencia de formaldehído.

En esta parte sólo se aislaron tres productos identificados como (III), (IV) y (VI) una vez que se compararon sus espectros de RMN H¹ con los de la sección anterior.

3.3- CONDENSACION DEL ALCOHOL 3,4,5-TRIMETOXI BENCILICO EN BENTONITA.

Se preparó una mezcla de reacción con 0.0025 moles (0.5 g) del alcohol, 5 ml de disulfuro de carbono y 100 mg de catalizador de bentonita, ésta se calentó hasta reflujo del disolvente con agitación constante por un espacio de 7:30 h., hasta que todo el alcohol se había consumido. El procedimiento de purificación es por cromatografía en columna requiriendo de una mezcla 15:85 de Me₂CO/n-hexano para la separación total de productos.

De esta forma se logró aislar tres productos cristalinos, con señales características en RMN H¹: el bis(3,4,5-trimetoxibencil) éter (VII) con pf. ≈ 40 °C, en 3.84 (3H, s, CH₃O), 3.86 (6H, s, 2CH₃O), 4.5 (2H, s, CH₂O) y en 6.6 (2H, s, H aromáticos); el [2'(3",4",5"-trimetoxibencil), 3',4',5'-trimetoxibencil], [3,4,5-trimetoxibencil] éter (VIII), 3.88 (6H, s, 2CH₃O), 3.84 (6H, s, 2CH₃O), 3.83 (6H, s, 2CH₃O), 3.78 (3H, s, CH₃O), 3.73 (6H, s, 2CH₃O), 4.0 (2H, s, CH₂), 4.42 (2H, s, CH₂O), 4.45 (2H, s, CH₂O) y 6.3 (2H, s H aromáticos), 6.6 (2H aromáticos) y 6.8 (1H aromático), por último se identificó el 1,2,3,6,7,8,11,12,13-nonametoxi-10,15-dihidro-5H-tribenzo-[a,d,g]-ciclononeno (IX) con señales características en RMN de H¹: 3.78 (3H, s, CH₃O), 3.8 (3H, s, CH₃O), 4.0 (3H, s, CH₃O), de 4.0 a 4.5 (2H, dd, CH₂) y 7.27 (1H, s, H aromático).

RESULTADOS Y DISCUSION

RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1- CONDENSACION DE CLORURO DE BENCILO-ANISOL EN BENTONITA.

De esta reacción se pudieron aislar dos productos mayoritarios: el *orto* (I) y el *para* (II) bencilanisoles, el rendimiento es del 30 y 50%, respectivamente (figura 10). Ambos son líquidos aceitosos de color amarillo.

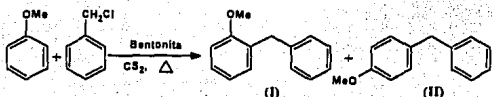


FIG. 10 SINTESIS DE ORTO Y PARA BENCIL ANISOLES.

Considerando las propiedades ácidas que posee la bentonita, su carácter como ácido de Lewis prevalece en las condiciones dadas en esta primer condensación. La formación de los isómeros *orto* y *para* bencilanisoles se puede considerar como una reacción de sustitución electrofílica aromática (SEA) sobre el anisol en las posiciones 2 y 4 del anillo. El átomo de aluminio puede considerarse como el responsable de la sustracción del átomo del cloro de la molécula de cloruro de bencilo (de una manera muy semejante a como la realizaría un ácido de Lewis tradicional, por ejemplo el $AlCl_3$ durante una alquilación de Friedel-Crafts), dando lugar a la formación de un carbocatión muy estable de tipo bencilico, el cual funciona como electrófilo.

El rendimiento más alto de productos es en el que se realiza un ataque a la posición 4 del anisol; esta preferencia en el ataque puede explicarse por factores estéricos y resonantes que ejerce el grupo metoxilo como sustituyente del anillo.

Por otra parte, durante el seguimiento de la reacción no sólo se detectaron los *orto* y *para* bencilanisoles, sino también se observó una mancha amarilla más polar que resultó ser una compleja mezcla de productos difíciles de separar. Posiblemente

productos de polialquilación que pudieron formarse ya que el tiempo de contacto de los reactivos con la bentonita fué muy grande.

La identificación y caracterización de los productos obtenidos se estableció a partir de la información de desplazamiento químico, intensidad y multiplicidad de las señales, área bajo la curva (integración) y valor de las constantes de acoplamiento disponibles de los espectros de RMN H^1 C^{13} y de los valores de los iones fragmento encontrados en los espectros de masas, las siguientes tablas muestran los datos correspondientes a cada uno de los compuestos obtenidos:

Tabla 4 Desplazamientos químicos en RMN de H^1 y C^{13} para el compuesto (I).

<i>o</i> -Bencilanisol	RMN H^1		RMN C^{13}
Grupo funcional	Integración	(δ ppm)	(δ ppm)
CH_3-O-	3 H	3.8 (s)	55
$-CH_2-$	2 H	4.0 (s)	36
$-CH-$	9 H	7.3 a 6.8 (m)	110.3, 120.4, 125.7, 127.6, 128.3, 128.9, 130.3.
$-C=$			124.8, 140.5, 157.5

Espectrometría de masas del *o*-Bencilanisol (I):

M^+ 198	$C_{14}H_{14}O$
$[198 - 15] = 183$	CH_3
$[198 - 31] = 167$	CH_3O
$[198 - 77] = 121$	C_6H_5
39, 51, 65, 77, 91	$C_6H_5CH_2$

Tabla 5 Desplazamientos químicos en RMN de H^1 y C^{13} para el compuesto II.

<i>p</i> -Bencilanisol	RMN H^1		RMN C^{13}
Grupo funcional	Integración	(δ ppm)	(δ ppm)
CH_3-O-	3 H	3.77 (s)	55.22
$-CH_2-$	2 H	3.92 (s)	41
$-CH-$	9 H	7.4 a 6.78 (m)	110 a 132
$-C=$			133.0, 133.4 y 141.7

Espectrometría de masas del *p*-Bencilanisol (II):

M^+ 198	$C_{14}H_{14}O$
$[198 - 15] = 183$	CH_3
$[198 - 31] = 167$	CH_3O
$[198 - 77] = 121$	C_6H_5
39, 51, 77, 91.	

4.2- CONDENSACION DEL ALCOHOL 4-METOXIBENCILICO EN BENTONITA.

PARTE A:

La condensación del alcohol 4-metoxibencilico con 500 mg de bentonita condujo a la formación de cuatro productos principalmente, dos de ellos se pudieron cristalizar en un sistema de hexano con unas gotas de acetona y se identificaron como el bis(4-metoxifenil) metano (III) y el bis(4-metoxibencil) éter (IV); sus puntos de fusión fueron 50 y 39 °C, respectivamente; aparte, se aislaron dos productos de carácter más polar, ambos fueron líquidos aceitosos de color amarillo que se identificaron como el bis(4-metoxibencil) acetal del formaldehído (V) y el [3'(4"-metoxibencil),4"-metoxibencil], [4-metoxibencil] éter (VI). Los rendimientos para cada uno de los productos fueron: 14, 58, 0.8, y 9.2% respectivamente (figura 11).

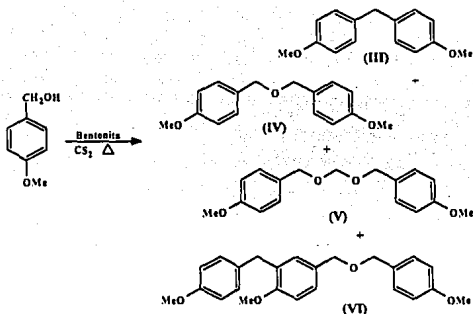


FIG. 11 CONDENSACION DEL ALCOHOL 4-METOXI BENCILICO CON 500 gr DE CATALIZADOR.

Por otra parte durante la condensación del alcohol 4-metoxibencilico con 1 gr de catalizador solo se aislaron los productos III, IV, y VI, anteriormente obtenidos (figura 12).

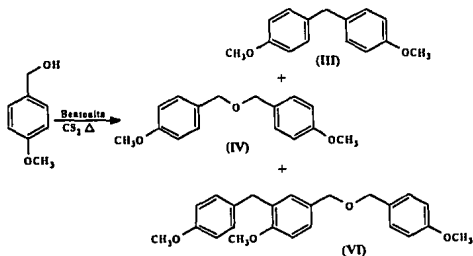


FIG. 12 CONDENSACION DEL ALCOHOL 4-METOXI BENCILICO CON 1 gr DE CATALIZADOR.

Los rendimientos para cada uno de los productos fueron: 2.0% para III, 2.4% para VI y 95% para IV, siendo altamente favorecida la formación del éter.

Tanto en la parte A como en la parte B, a diferencia de lo que se ha observado con el alcohol bencílico al ser tratado con ácidos minerales ó montmorillonita, no se contempló la formación de 1,2 y 1,4 polifenilmetanos, esto probablemente se debe a que la presencia del grupo metoxilo en la posición 4 del anillo impide la policondensación correspondiente.

Un mecanismo aceptable para explicar la formación de los productos aislados, es aquel que involucra una protonación inicial del alcohol, (figura 13):

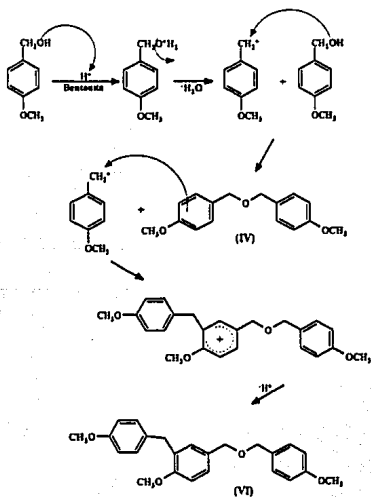


FIG.13

El mecanismo involucra la deshidratación de una molécula de alcohol la cual unirá después a otra molécula de alcohol para poder dar el éter correspondiente (IV) ó bien una reacción de sustitución electrofílica aromática (SEA) de un carbocatión benílico sobre un anillo aromático, (este ataque puede ser altamente preferido cuando ya la concentración del alcohol es tan pequeña de manera que es difícil que se encuentren dos moléculas de alcohol para dar la reacción de deshidratación conveniente) esta reacción da como resultado el trimero reconocido como VI.

Para el caso particular del producto III, el bis(4-metoxifenil) metano no sólo se justifica por una protonación inicial del alcohol, para luego generar el carbocatión benílico, sino que es necesario suponer un ataque ipso³⁸ sobre el grupo carbinol de otra molécula de alcohol, que termina por eliminar una molécula de formaldehído y dar la condensación conveniente, (figura 14):

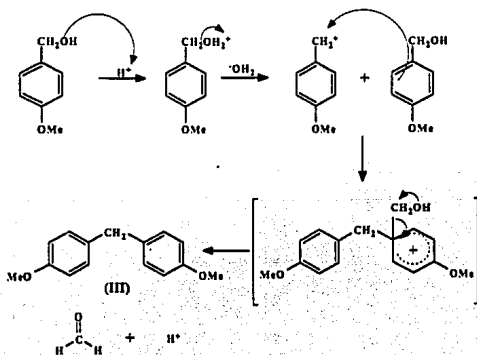


FIG. 14

La presencia de formaldehído como un subproducto de reacción se confirmó cuando se aisló el bis(4-metoxibencil) acetal del formaldehído, ya que este sólo se explica por un ataque nucleofílico de una molécula de alcohol sobre una molécula de formaldehído protonado (figura 15).

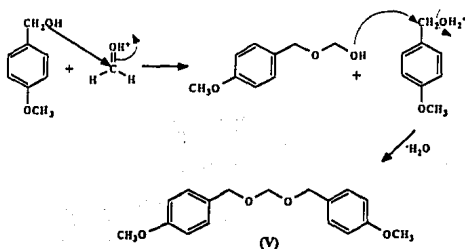


FIG. 15

4.2.1. PUEBA DE SCHRYVER

Para poder proponer los mecanismos de las figuras 14 y 15 fue necesario demostrar la presencia de formaldehído en el medio de reacción, la prueba de Schryver es específica y definitiva de formaldehído, esta se aplicó tanto a los reactivos por separado como a la mezcla de reacción antes de calentar(*) y después de dos horas de reflujo(**), los resultados se muestran en la tabla 6,

TABLA 6 RESULTADOS DE LA PRUEBA DE SCHRYVER

MUESTRA DE PRUEBA	PRUEBA DE SCHRYVER	OBSERVACIONES
Mezcla de reacción (*)	Positiva	La mezcla de reacción alcanza un tono violeta muy suave en la fase líquida y un rojo muy intenso sobre la arcilla.
Mezcla de reacción (**)	Positiva	Toda la mezcla adquirió una tonalidad roja muy intensa.
Disulfuro de carbono	Negativa	Sin cambios.
Alcohol "solo"	Negativa	Sin cambios.
Bentonita	Negativa	Sin cambios.

Por último, la cantidad de catalizador presente en la mezcla de reacción influye de manera trascendental, ya que puede guiar a una formación más selectiva de productos, así como disminuir hasta en 12 horas el tiempo de reacción.

La caracterización e identificación de los productos se realizó por las distintas técnicas espectroscópicas disponibles; los resultados se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 7 Desplazamientos químicos de RMN de H^1 y C^{13} para el compuesto III.

Bis(4-metoxi- fenil)metano (III)		RMN H^1	RMN C^{13}
Grupo funcional.	Integración.	(δ ppm)	(δ ppm)
CH_3-O-	3 H	3.75 (s)	55
$-CH_2-$	2 H	3.85 (s)	40
$-CH=$	4 H	6.8 a 7.2 (d/d), $J_0 = 8$ Hz	114 y 130
$-C=$			134 y 158

Espectrometría de masas del Bis (4-metoxifenil) metano (III):

M ⁺ 228	C ₁₄ H ₁₈ O ₂
[228 - 15] = 213	CH ₃
[228 - 30] = 198	(CH ₃) ₂
[228 - 31] = 197	CH ₃ O
[228 - 62] = 166	(CH ₃ O) ₂
39, 51, 65, 77, 91, 121.	C ₈ H ₉ O

Tabla 8 Desplazamientos químicos de RMN de H¹ y C¹³ para el compuesto (IV).

Bis(4-metoxibencil) éter	RMN H ¹		RMN C ¹³
	Integración	(δ ppm)	(δ ppm)
CH ₃ -O-	3 H	3.8 (s)	55
-CH ₂ -O-	2 H	4.45 (s)	72
-CH=	4 H	6.9 a 7.3 (d/d); J _O = 8 Hz	114 y 129
-C=			130 y 159

Espectrometría de masas del Bis (4-metoxibencil) éter (IV):

M ⁺ 258	C ₁₆ H ₁₈ O ₃
[258 - 121] = 137	C ₈ H ₉ O
39, 51, 77, 91, 121	

Tabla 9 Desplazamientos químicos de RMN de H^1 y C^{13} para el compuesto (V)

Bis (4-metoxibencil) acetal del formaldehído	RMN H^1		RMN C^{13}
	Grupo funcional	Integración	(δ ppm)
CH_3-O-	3 H	3.8 (s)	55
$-O-CH_2-O-$	1 H	4.8 (s)	95
$C_6H_5-CH_2-O-$	2 H	4.6 (s)	69
$-CH=$	4 H	6.9 a 7.3 (d/d) : $J_H = 8.7$	114 y 129
$-C=$			130 y 159

Espectrometría de masas del Bis (4-metoxibencil) acetal del formaldehído (V):

M^+ 288	$C_{17}H_{20}O_4$
$[288 - 167] = 121$	$C_9H_{11}O_3$
$[288 - 151] = 137$	$C_9H_{11}O_2$
39, 77, 91, 121.	C_8H_9O

Tabla 10 Desplazamientos químicos de RMN de H^1 y C^{13} para el compuesto (VI)

[3'-(4"-metoxibencil), 4'-metoxibencil] (4-metoxibencil) éter	RMN H^1		RMN C^{13}
	Grupo funcional	Integración	(δ ppm)
CH_3O-	3 H	3.7 (s)	55
CH_3O-	3 H	3.76 (s)	55
CH_3O-	3 H	3.79 (s)	55.2
$C_6H_5-CH_2-O-$	2 H	4.4 (d)	71.8
$C_6H_5-CH_2-C_6H_5$	1 H	3.9 (s)	35

-CH=	11 H	6.8 a 7.3 (m) $J_D = 9.4$ y $J_D = 2.7$ Hz.	110, 114, 126.5, 128, 130, 130.2
-C=			130.3, 130.5, 130.6, 133, 157, 158, 159.8

(Continuación de la tabla anterior).

Espectrometría de masas del [3'(4''-metoxibencil) 4'-metoxibencil] [4-metoxibencil] éter (VI):

M^+ 378	$C_{24}H_{26}O_4$
[378 - 257] = 121	$C_{16}H_{19}O_2$
[378 - 151] = 227	$C_9H_{11}O_2$
[378 - 137] = 241	$C_8H_9O_2$
[378 - 121] = 257	C_8H_9O
39, 51, 65, 77, 91, 121	C_8H_9O

4.3-CONDENSACION DEL ALCOHOL 3,4,5-TRIMETOXIBENCILICO EN BENTONITA.

El tiempo total de reacción durante la condensación del alcohol trimetoxibencilico fue de 7:30 h. al término de éste, las cromatoplacas mostraron una mezcla compleja de productos, de los cuales sólo se aislaron tres y que se identificaron como el bis(3,4,5-trimetoxibencil)éter (VII), el [2'-(3'',4'',5''-trimetoxibencil) 3',4',5'-trimetoxibencil] 3,4,5,trimetoxibencil éter (VIII) y el 1,2,3,6,7,8,11,12,13-nonametoXI-10,15-dihidro-5H-tribenzo-[a,d,g]-cliclononeno (IX), con rendimientos del 42, 20 y 12%, respectivamente;

todos ellos son cristalinos y sus puntos de fusión correspondientes son: 40, 37, y 166°C.
(figura 16):

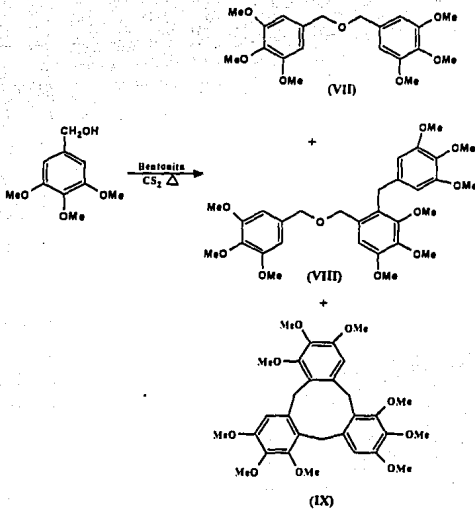


FIG.16 CONDENSACION DEL ALCOHOL 3,4,5-TRIMETOXIBENCILICO EN BENTONITA.

Los mecanismos que explican la formación de los dos primeros se consideran muy semejantes a los propuestos para la obtención de los productos IV y VI de la condensación anterior.

El tercer producto es un ciclo de tres unidades de alcohol y su formación sugiere el desarrollo de tres carbocationes bencilicos que realizan entre sí ataques electrofílicos

en la posición 2 de cada anillo, (la cual se encuentra doblemente activada por los grupos metoxilo), este ataque podría estar favorecido si consideramos que las tres moléculas se encuentran fijas (por puentes de hidrógeno, lo suficientemente cerca y en una conformación adecuada) en los espacios intercapa de la arcilla y será por el volumen de los tres metoxilos que no permiten una gran movilidad a la molécula del alcohol una vez que se fija sobre la superficie de la arcilla.

Esta entidad cíclica se obtiene como productos de la condensación del alcohol trimetoxibencilico utilizando por primera vez una arcilla bentonitica como promotor.

Los estudios de difracción de rayos X muestran una estructura triclínica con una conformación de corona con dos metilos perpendiculares y otro aproximadamente coplanar con el anillo bencénico.

Este tipo de oligómeros cíclicos ya se han observado en diversas condensaciones que involucran carbocationes bencilicos promovidas por un medio ácido de tipo Brønsted-Lowry (31, 32, 33, 34,35).

La caracterización de los productos se realizó con auxilio de las distintas técnicas espectroscópicas disponibles, y los resultados se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 11 Desplazamientos químicos de RMN de H^1 y C^{13} para el compuesto (VII)

Bis(3,4,5-trimetoxibencil)éter (VII).	RMN H^1		RMN C^{13}
	Integración.	(δ ppm)	(δ ppm)
CH_3-O	3.84 (s)	3 H	60.8
CH_3-O	3.86 (s)	6 H	56
$-CH_2-O-$	4.5 (s)	2 H	72
$-CH=$	6.6 (s)	2 H	104
$-C=$			134, 137.8, 153.5.

Espectrometría de masas del Bis(3,4,5-trimetoxibencil) éter (VII):

M ⁺ 378	C ₂₀ H ₂₆ O ₇
[378 - 197] = 181	C ₁₀ H ₁₃ O ₄
[182 - 31] = 151	CH ₃ O
51. 77. 91. 181.	C ₁₀ H ₁₃ O ₃

Tabla 12 Desplazamientos químicos de RMN de H¹ y C¹³ para el compuesto (VIII)

[2'(3'',4'',5''- trimetoxibencil) 3',4',5'trimetoxibencil] [3,4,5-trimetoxibencil] éter.	RMN H ¹		RMN C ¹³
	Grupo funcional.	Integración.	(δ ppm)
CH ₃ -O	6 H	3.73 (s)	De 55.9 a60.89
CH ₃ -O	3 H	3.78 (s)	se registran cinco
CH ₃ -O	6 H	3.83 (s)	señales diferentes
CH ₃ -O	6 H	3.84 (s)	para cinco
CH ₃ -O	6 H	3.88 (s)	metilos diferentes.
-CH ₂ -	2 H	4.00 (s)	32
-CH ₂ -O	2 H	4.42 (s)	50
-CH ₂ -O	2 H	4.45 (s)	53
-CH=	2 H	6.3 (s)	104.5, 104.5
-CH=	2 H	6.6 (s)	105.5, 105.5
-CH=	1 H	6.8 (s)	109

-C-			125, 132, 134, 136, 137, 137.5, 142, 152, 152.5, 153, 153.5
-----	--	--	--

(Continuación de tabla anterior).

Espectrometría de masas del [2'(3'',4'',5''-trimetoxibencil) 3',4',5'-trimetoxibencil] [3,4,5-trimetoxibencil] éter (VIII):

M ⁺ 558	
[558 - 181] = 377	C ₁₀ H ₁₃ O ₃
[558 - 198] = 360	C ₁₀ H ₁₃ O ₄
[360 - 31] = 329	CH ₃ O
[329 - 31] = 298	CH ₃ O
79, 91, 181, 329.	C ₁₀ H ₂₇ O ₅

Tabla 13 Desplazamientos químicos de RMN de H¹ y C¹³ para el compuesto (IX)

1,2,3,6,7,8,11,12,13- nonametoxi-10,15 dihidro-5H-tribenzo- [a,d,g] 14,21- ciclononeno.	RMN H ¹		RMN C ¹³
Grupo funcional.	Integración.	(δ ppm)	(δ ppm)
CH ₃ -O-	3 H	3.78 (s)	30
CH ₃ -O-	3 H	3.8 (s)	56
CH ₃ -O-	3 H	4.0 (s)	61
-CH ₂ -	2 H	4.0 a 4.5 (d/d)	31

-CH=	1 H	7.27 (s)	110
-C=			125.8, 126, 136, 140, 152.

(Continuación de tabla anterior).

Espectrometría de masas del producto (IX):

M ⁺ 540	C ₃₀ H ₁₆ O ₉
[540 - 31] = 509	CH ₃ O
[540 - 181] = 359	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
[359 - 31] = 328	CH ₃ O
[328 - 15] = 313	CH ₃
55, 91, 181.	C ₁₀ H ₁₂ O ₃

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

La bentonita de origen nacional, la cual posee las cualidades de catalizador ácido de Lewis y de ácido de Bronsted-Lowry se ponen de manifiesto en función del sustrato con que se ponga en contacto.

En los alcoholes bencilicos se favorecen reacciones de condensación con deshidratación, en especial, para formar los dibenciléteres como productos principales. Esta preferencia puede verse afectada por la cantidad de catalizador presente en la mezcla de reacción, ya que lo puede variar desde un 58 hasta un 95% con sólo aumentar al doble la cantidad del catalizador; junto con esto, es posible disminuir el tiempo de reacción hasta en 12 h. Con esto se deduce que es factible dirigir la obtención de estos productos hasta casi un 100%.

La bentonita no promueve la formación de polímeros en los alcoholes mono y tri sustituidos con metoxilos, contrario a lo observado por otros investigadores.

La bentonita al igual que otros catalizadores de tipo ácido de Lewis, promueve reacciones de alquilación de Friedel-Crafts; sin embargo, no se logra tener un control hacia una monoalquilación entre los reactantes y aunque los rendimientos de los *orto* y *para* bencilanisoles (I) y (II), son aceptables, la presencia de una mezcla compleja de productos de polialquilación dificulta mucho el proceso de purificación, repercutiendo sobre todo en la cuantificación total de los productos.

En el caso particular de la condensación entre el anisol y el cloruro de bencilo, la obtención de difenilmetanos utilizando a la bentonita como catalizador, podría no ser muy recomendable como método, ya que los rendimientos son algo bajos comparado con otros métodos, los cuales cuentan con rendimientos de alrededor del 90 %.

Es posible que en el caso de la condensación del alcohol 3,4,5-trimetoxibencilico un aumento de la cantidad de catalizador pudiera haber dirigido hacia una reacción más selectiva de productos, tal como se observó con el alcohol 4-metoxibencilico, esto da

para continuar estudiando la condensación de estos sustratos sólo variando la cantidad del catalizador.

Por otra parte, no se tenía ningún antecedente de que la bentonita pudiera inducir a la formación de trímeros cíclicos (producto IX), lo cual resulta realmente novedoso y despierta aun más el interés para estudiar más a fondo la condensación de algunos otros sustratos que pudieran reaccionar de manera similar.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

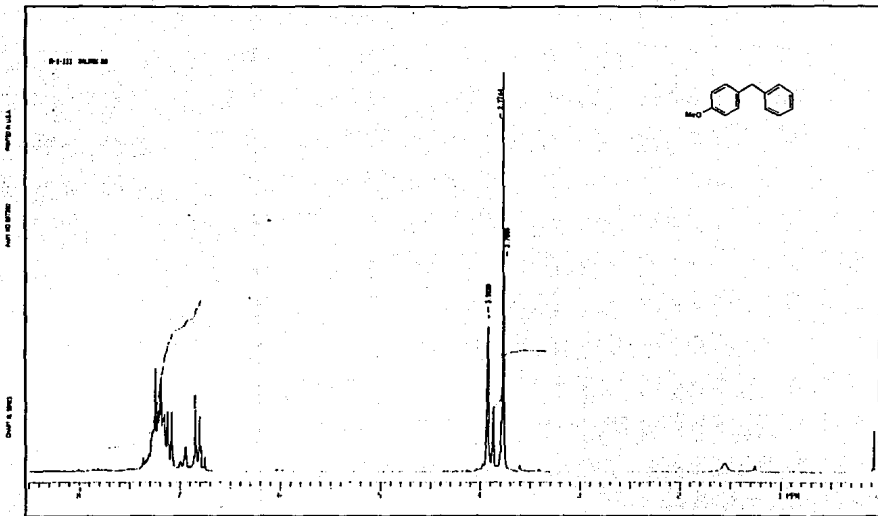
1. L. G. Berry y Brian Mason, *Mineralogía*, Ed. Aguilar, Madrid (1966), 573.
2. H. Filbey Allen y G. Braxtos Henry Jr, *Chem. Abstr.* (1985), 103, 37198s.
3. R. Jaouhari, *Revue Roumaine de Chimie*, (1984), 34, 1733.
4. N. Berger, P. Jay, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, EJ-21, 59 1986; W. Edler y S. Friedewald, *Eur. Pat. Appl.*, 170054, 1986; *Chem. Abstr.*, (1986), 104, 1712584.
5. J. H. Lamneck Jr. and P. H. Wise Nalt. *Adv. Comm. Aeronaut. Tech. Notes*, (1950), 17, 2230.
6. W. Rex Grimshaw, *The Chemistry and Physics of Clays*, Wiley-Interscience, Great Britan. (1971), 141.
7. KIRK OTHMER, *Enciclopedia de Tecnología Química*, (1961), 2, 662.
8. A. G. Gairns-Smith y H. Hartman, *Clay Minerals and the origin of life*, Cambridge University Press, London (1986), 130.
9. J. M. Domínguez, A. Montoya, L. P. Galan y I. Shiffer, *Rev. del Instituto Mexicano del Petroleo*, (1991) 23, 52.
10. J. M. Domínguez, G. Guzmán y I. Shiffer, *M. R. S. Proc. Fall Mee*, E. U. A. Boston M. A. (1990).
11. J. H. Clark y J. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), 99, 498.
12. H. D. Crockford y P. Samuel Knight, *Fundamentos de Fisicoquímica*, Compañía Editorial Continental S. A., Méx. (1966).
13. S. A. Gómez, J. Aguilar y P. Busch., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, (1992), 36, 64.
14. W. Gilbert Castellan, *Fisicoquímica*, 2a. Edición, Iberoamericana, Méx. 1987.
15. J. A. Ballantine, J. H. Purnell y J. M. Thomas, *J. Mol. Catal.*, (1984), 27.
16. J. A. Ballantine, Mary Davies y Howard Purnell, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1981), 427.

17. R. L. Shriner y A. Berger, *J. Org. Chem.*, (1941), 6, 305.
18. Manuel Salmón, R. Miranda y E. Angeles, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1989), 1353.
19. H. James Clark y P. Adrian Kybett, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1989), 1353.
20. Klinkmann Kurt, Herzhoff Michael y Burneister Gerhard, *Chem. Abstr.*, (1990), 113, 131707k.
21. Tsujimoto Munekazo y Matsubara Yoshio, *Chem. Abstr.*, (1992), 116, 832995s.
22. Akatsu Masahiro y Takayama Hajime, *Chem. Abstr.*, (1991), 115, 28854y.
23. A. George Olah, Shiro Kobayushi y Masashi Tashiro, *J. Am. Chem. Soc.*, (1972), 94, 21.
24. Filbey Allen Howard, *Chem. Abstr.*, (1983), 98, 133512b.
25. Kolai Tokkyo, *Chem. Abstr.*, (1985), 113, 53803r.
26. M. Jacobs Julia y Parton Rudy, *Chem. Abstr.*, (1990), 113, 233136h.
27. J. Fodor y Z. Hajos, *Chem. Abstr.*, (1957), 51, 7329b.
28. Takehico Yamato y Chieko Hideshima., *J. Org. Chem.*, (1991), 56, 2089.
29. I. P. Tsukervanik y N. K. Rozhkova, *Chem. Abstr.*, (1959), 53, 21724a.
30. J. Frederic Walker, *Formaldehyde*, Reinhold Publishing Corporation., N. Y. (1944) No. 28.
31. P. Carre y D. Libermann, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, (1935), 2, 291.
32. A. S. Kindesey, *J. Chem. Soc.* (1965), 1685.
33. J. D. Ohife y B. P. Gesner, *Tetrahedron Letters*, (1968), 1591.
34. B. Chuezawa, G. Hoshiro, H. Hara y K. Ohyama, *Chem. Pharm. Bull.*, (1969), 17, 2240.
35. E. Frhan., M. Keehn y R. Stevenson., *Tetrahedron Letters.*, (1992), 33, 3591.
36. B. Berger y V. Bohmer, *Angew. Chem. Int.*, (1989), 31, 1733.
37. Tierras decolorantes Superactivas, Tonsil Mexicana S.A. de C.V. Puebla, Méx. (folleto publicitario).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

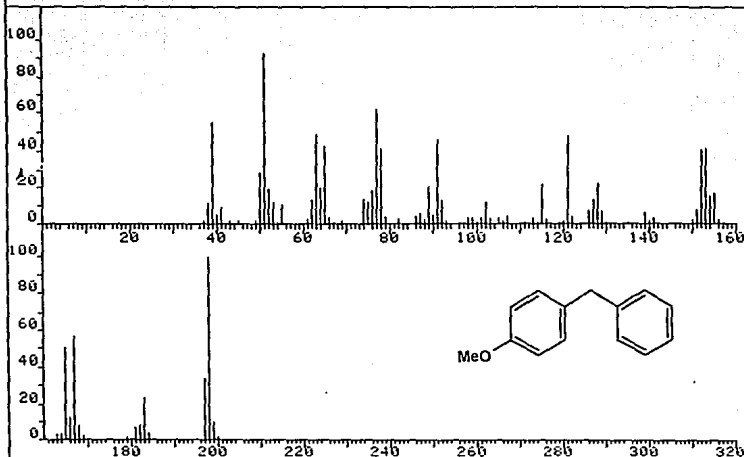
38. Jerry March, *Advanced Organic Chemistry*, 4a. Edición, John Wiley A Sons, U.S.A. (1992).
39. J. Bosch, J. Canals y R. Granados, *Anales de Química*, (1976), 709.
40. Ring Systems Handbook-RSF, *Chem. Abstr.*, (1988), 2436RSF.
41. R. Miranda, J. M. Aceves, H. Corona-Cortés, J. M. Domínguez, A. Cabrera y M. Salmón, *Synthetic Communications*, (1993), 5, 24.

APENDICE



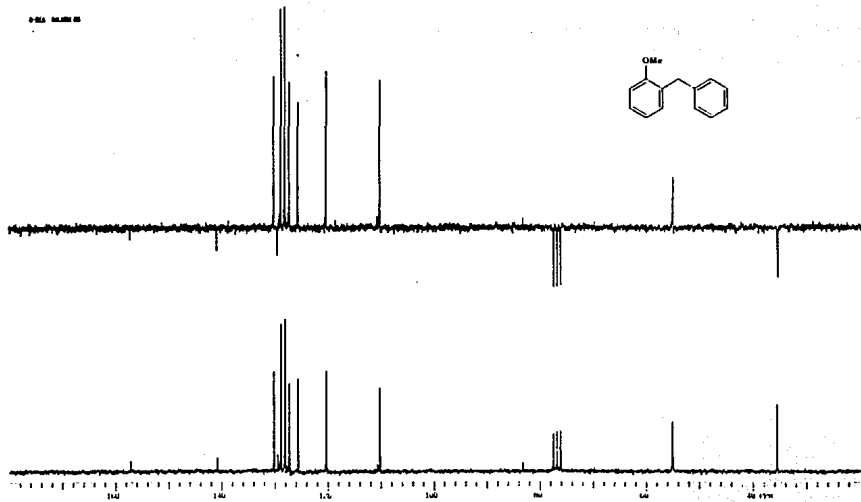
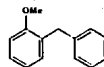
ESPECTRO No. I

FRN 9224	SPECTRUM 18	RETENTION TIME 1.5
LARGST 4: 198.0, 100.0	51.0, 92.7	77.0, 62.0 167.0, 56.9
LAST 4: 197.0, 34.5	198.0, 100.0	199.0, 10.5 200.0, 1.3
		PAGE 1 Y = 1.00



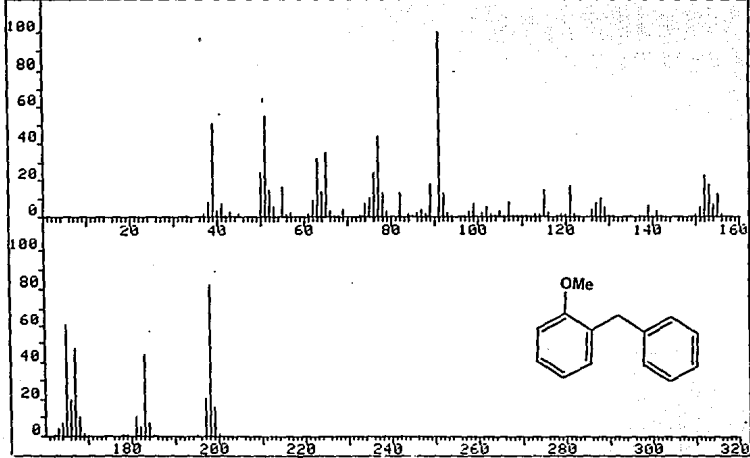
ESPECTRO No III

0-12. 10.0000

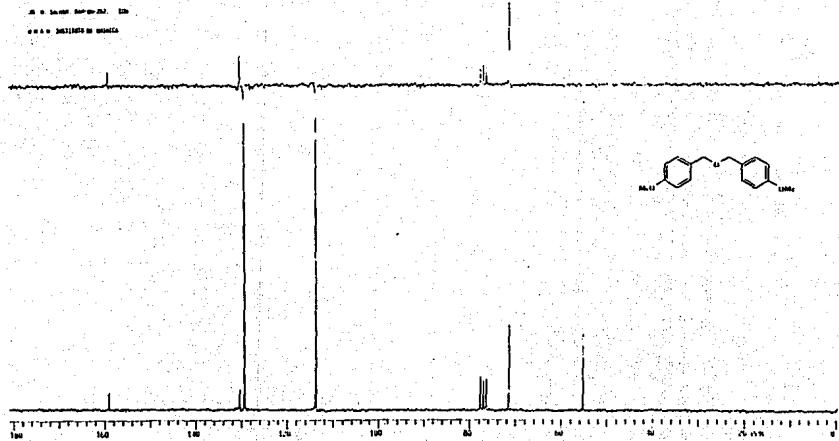


ESPECTRO No. V

FRN 9032	SPECTRUM 11		RETENTION TIME .8	
LARGST 4:	91.1, 100.0	198.1, 82.3	165.0, 60.7	51.1, 54.5
LAST 4:	197.0, 20.3	198.1, 82.3	199.1, 15.7	200.0, 1.1
PAGE 1 Y = 1.00				

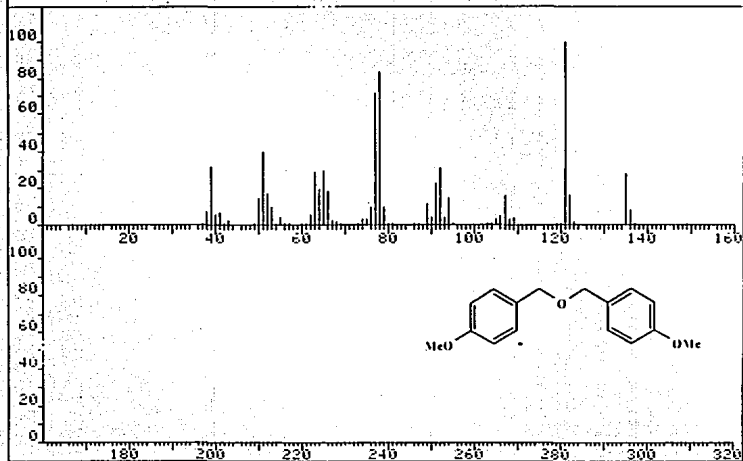


ESPECTRO No. VI



ESPECTRO No. VIII

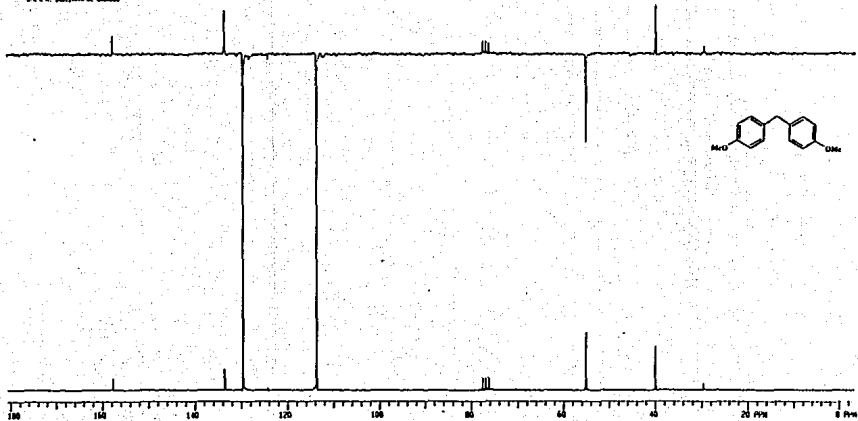
FRN 9042	SPECTRUM 31	RETENTION TIME 2.1
LARGST 4: 121.0, 100.0	78.0, 83.2	77.1, 71.5
LAST 4: 135.0, 28.1	135.9, 8.2	51.0, 39.8
		149.0, .3
		PAGE 1 Y = 1.00



ESPECTRO No. IX

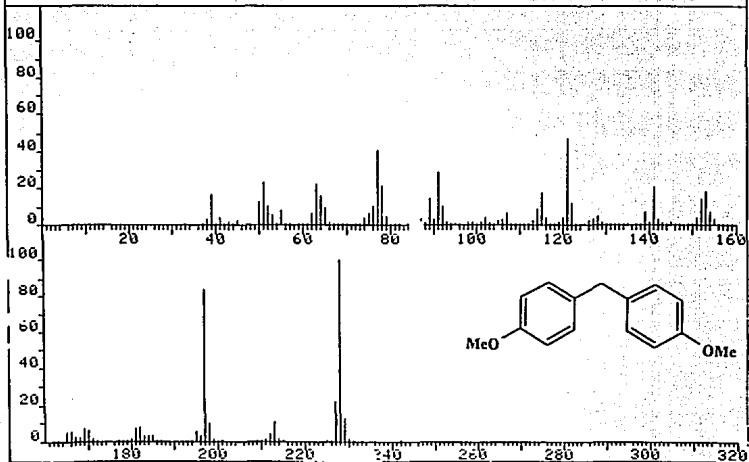
DR. H. SALAS. DR. BR. 152. 101

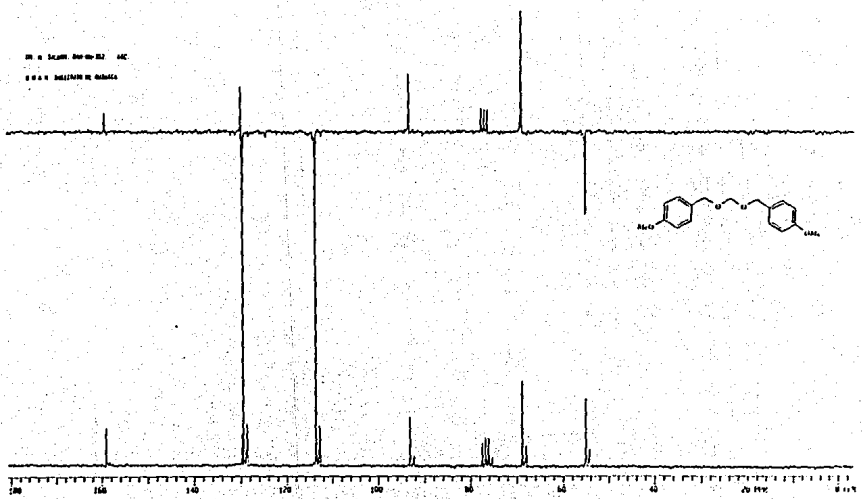
U.S.A. INSTITUTO DE QUÍMICA



ESPECTRO No. XI

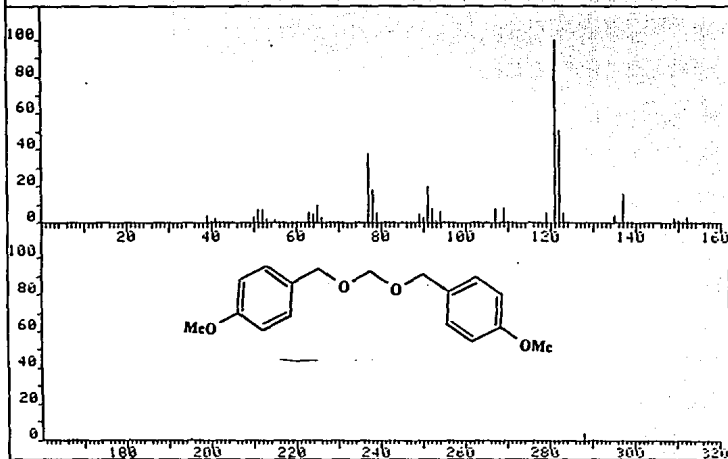
FRN 9295	SPECTRUM 52	RETENTION TIME 3.5
LARGST 4: 228.2, 100.0	197.1, 84.1	121.1, 47.9
LAST 4: 229.2, 12.1	230.1, 1.6	77.1, 40.7
		231.1, .1
		242.1, .1
		PAGE 1 Y = 1.00



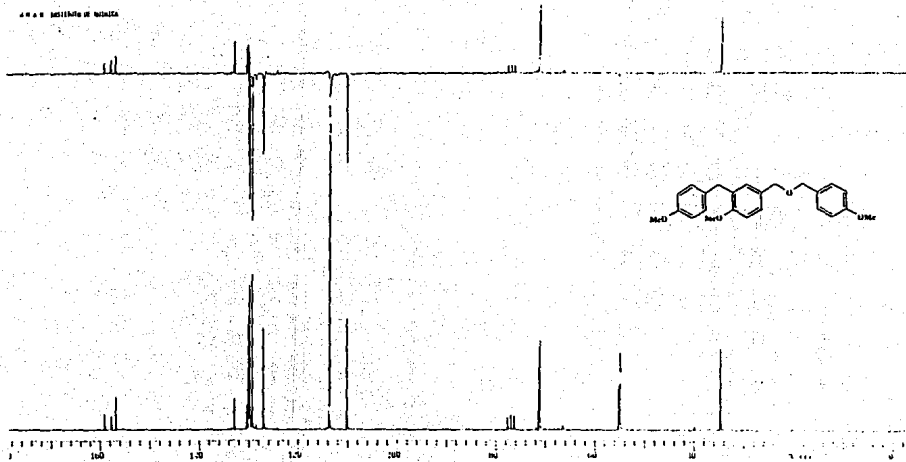


ES-PE TRU NO. XIV

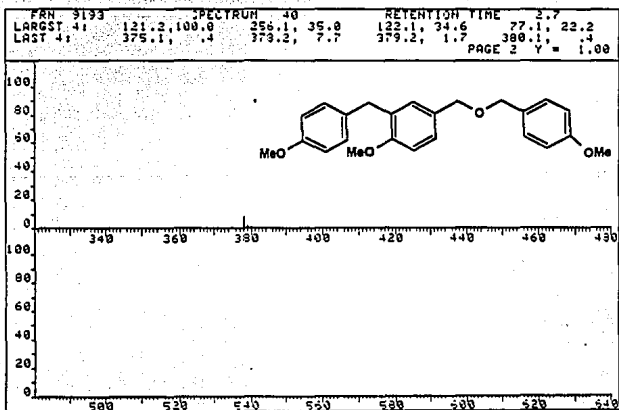
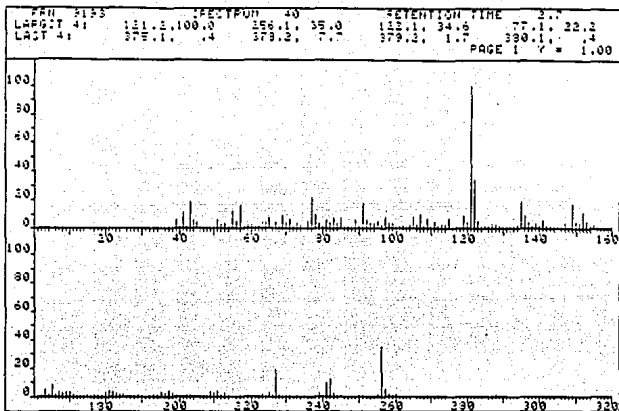
FRN	9038	SPECTRUM	5	RETENTION TIME	.4
LARGST 4:	121.2, 100.0	122.2, 50.5	77.2, 37.7	91.2, 19.9	
LAST 4:	197.3, .2	288.2, 4.0	289.2, .7	290.3, .1	
				PAGE 1	Y = 1.00



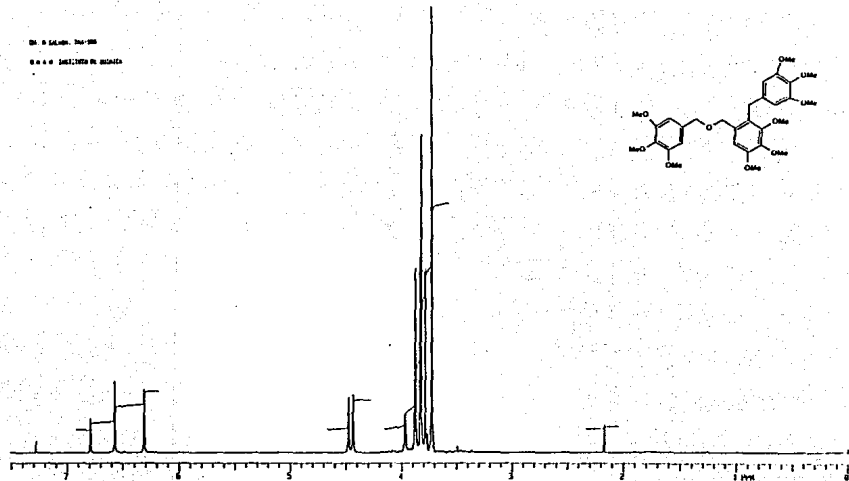
IN 10 SAISON 840 005 AIC
ANALISIS DE CALIDAD



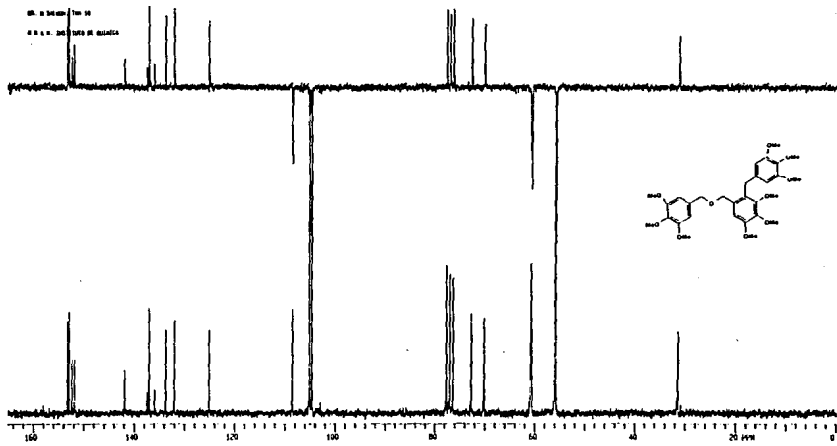
ESPECTRO No. XVII



Dr. A. S. L. ...
... ..

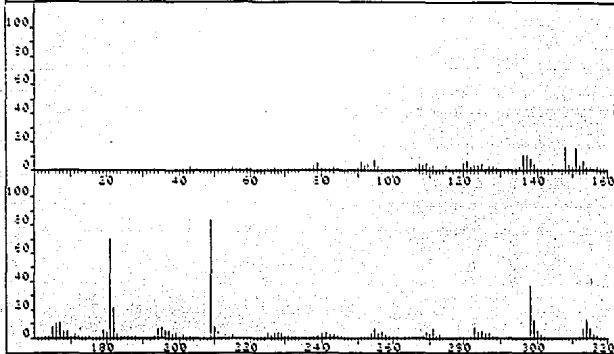


ESPECTRO No. XIX

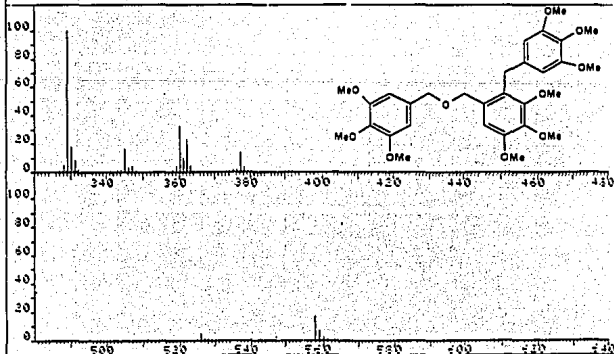


ESPECTRO No. XX

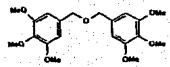
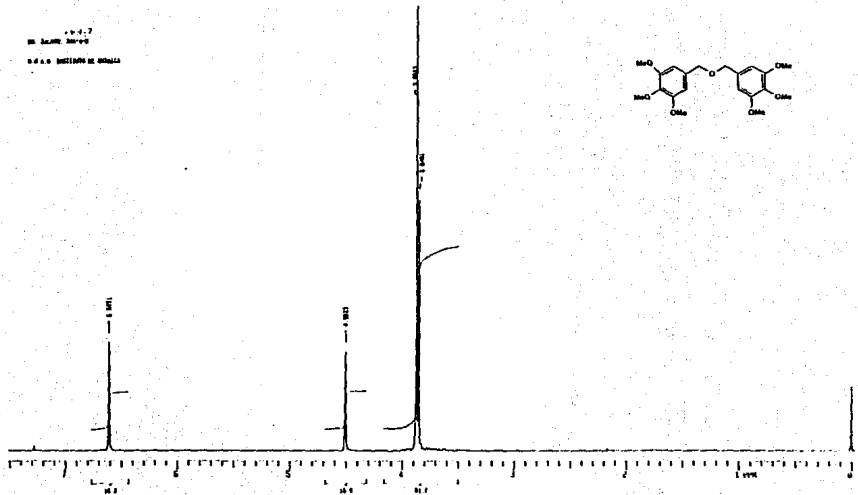
FPN 242 SPECTRUM 50 RETENTION TIME 3.4
 LAPGT 1: 329.0, 100.0 203.0, 80.0 131.1, 70.0
 LAST 4: 558.0, 17.9 559.9, 0.9 559.9, 1.8
 PAGE 101.0, 3
 Y = 1.00



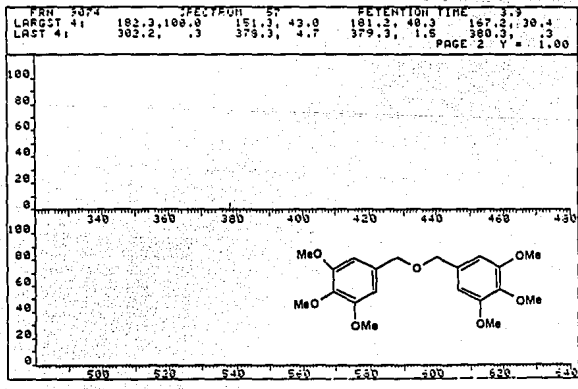
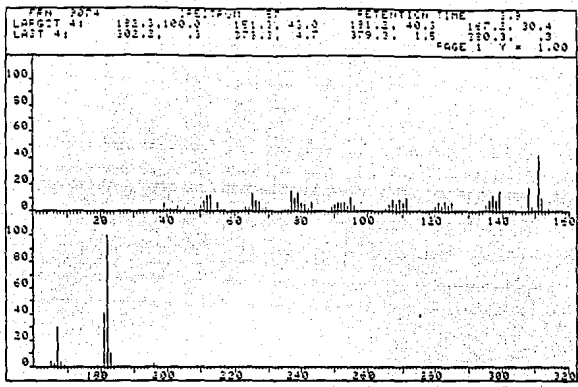
FPN 452 SPECTRUM 50 RETENTION TIME 3.4
 LAPGT 1: 329.0, 100.0 203.0, 80.0 131.1, 70.0
 LAST 4: 558.0, 17.9 559.9, 0.9 559.9, 1.8
 PAGE 101.0, 3
 Y = 1.00



100-1000
1000-10000
10000-100000

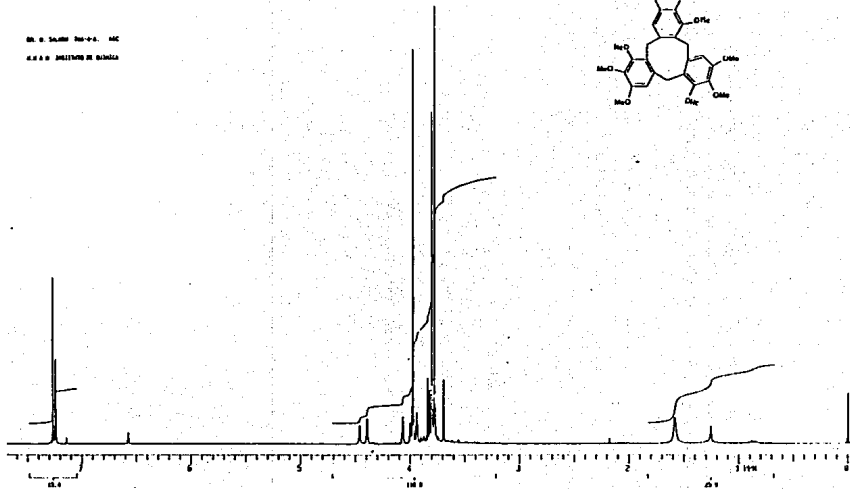
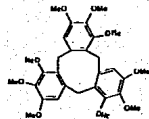


ESPECTRO No. XXII



ESPECTRO NO. XXIV

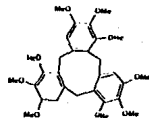
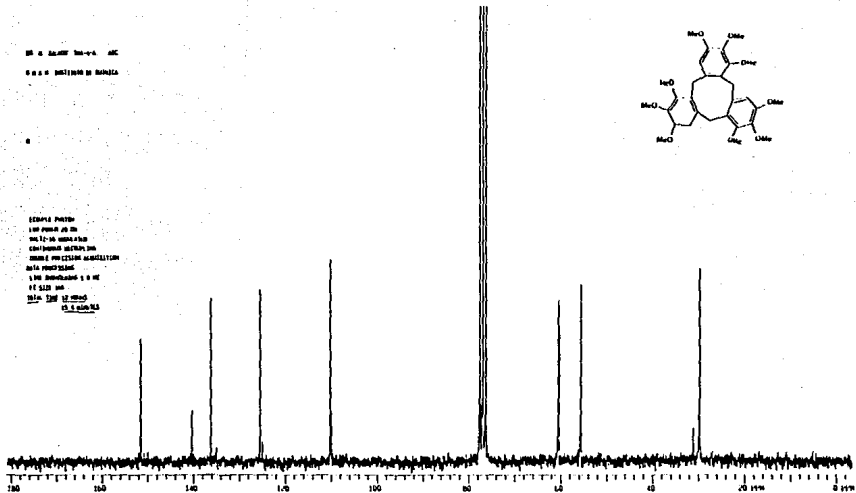
DR. G. SALMI TROVA. MC
K. A. S. BELLINI M. B. M. S.



ESPECTRO No. XXV

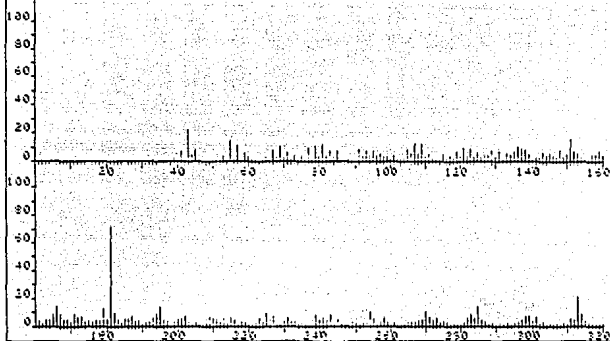
DR. G. ALBERTI, 1964-65, ANI
CASA DE INVESTIGACIONES DE MEXICO

EXAMPLE PREPARED
100 mg. powder in 10 ml.
CDCl₃ solution
CONCENTRATION 100 mg./ml.
MEASURED FOR 120 MIN. AT 25°C.
PULSED PROBE
100 MHz. 100 MHz. 100 MHz.
100 MHz. 100 MHz.

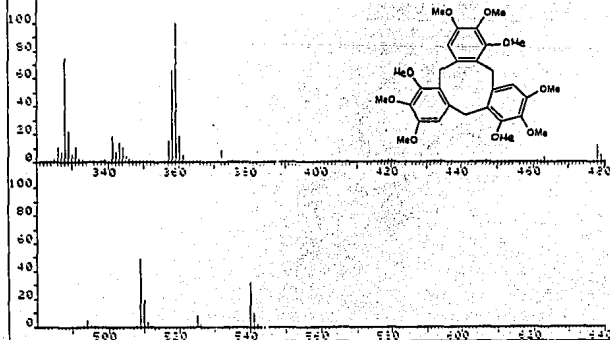


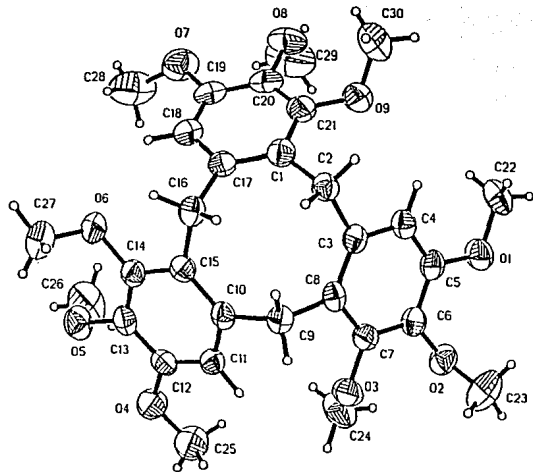
ESPECTRO NO. XXVI

PPH 3431	SPECTRUM 112	RETENTION TIME 7.6
LAGRET 41	353.2, 100.0	323.2, 74.7
LAST 41	540.2, 32.1	541.1, 10.5
		151.2, 71.5
		353.2, 66.3
		543.1, .3
		543.1, .3
		PAGE 1 Y = 1.00



PPH 3431	SPECTRUM 112	RETENTION TIME 7.6
LAGRET 41	353.2, 100.0	323.2, 74.7
LAST 41	540.2, 32.1	541.1, 10.5
		151.2, 71.5
		353.2, 66.3
		543.1, .3
		543.1, .3
		PAGE 2 Y = 1.00





ANALISIS CRISTALOGRAFICO DEL PRODUCTO IX