

44 201



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE LOS ACIDOS
METOXIFENIL BUTADIINIL BENZOICOS

T E S I S

Que para obtener el Título de

Q U I M I C O

presenta

SUSANA TORRES ARGUETA



México, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1990



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.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I GENERALIDADES	
I) <i>Nomenclatura</i>	4
II) <i>Estructura</i>	4
III) <i>Propiedades Fisicas</i>	5
IV) <i>Reacciones</i>	6
V) <i>Sintesis</i>	9
VI) <i>Espectroscopia</i>	19
CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION	41
CAPITULO IV CONCLUSIONES	59
BIBLIOGRAFIA	62

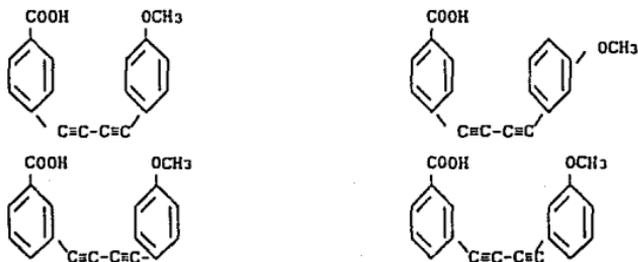
INTRODUCCION

La síntesis de diacetilenos ha logrado ser importante en la química orgánica, ya que los alquinos pueden usarse como intermediarios en un gran número de rutas sintéticas, además, su polimerización da lugar a compuestos con propiedades muy características.

La polimerización de compuestos diacetilénicos conjugados genera materiales cristalinos con propiedades ópticas no lineales, lo que los hace útiles en el campo de la electrónica. También, pueden ser usados como dosímetros de temperatura, en la fotolitografía y en la medicina entre otros.

Debido a la importancia de estos compuestos se han propuesto varios métodos de síntesis, muchos de ellos vía organometálicos, uno de éstos es el Método de acoplamiento Cadiot-Chodkiewicz.

En este trabajo se estudia la factibilidad de la síntesis de los Acidos Metoxifenil Butadiinil Benzoicos, por el método antes mencionado.



El seguimiento de cada síntesis fué llevada, principalmente,

por espectroscopia I.R y de R.M.N. Sólo en algunos casos se realizó análisis elemental.

Por todo lo anterior, en este trabajo se pretende:

Decidir si el método utilizado para la síntesis de estos diacetilenos es factible o no.

Conocer cuál es el efecto, si lo hay, del tipo de sustituyente y de su posición en el anillo bencénico; Efecto sobre el rendimiento de cada paso de la síntesis, en los casos donde es posible hacer comparación; Efecto en el espectro I.R. Y de R.M.N. de cada compuesto.

Para realizar el estudio, se organizó de la siguiente forma el presente trabajo:

CAPITULO I GENERALIDADES En este capítulo se trata someramente sobre la nomenclatura, estructura, propiedades, espectroscopia de los alquinos. Ahondando, un poco, en la síntesis de los alquinos, en especial de los acetilenos terminales y de los diacetilenos conjugados.

CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL Aquí se describe como se llevó a cabo, en el laboratorio, todos los pasos de síntesis para obtener los alquinos deseados.

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION En esta sección se presentan y se discuten los resultados y el análisis de los espectros obtenidos para cada uno de los productos obtenidos.

CAPITULO V CONCLUSIONES Se concluye sobre los resultados experimentales obtenidos.

BIBLIOGRAFIA.

GENERALIDADES

Los alquinos son hidrocarburos insaturados que contienen por lo menos un triple enlace carbono-carbono.

I) Nomenclatura^{1,2,3}

Los alquinos se nombran de acuerdo a dos sistemas:

a) *Como derivados del acetileno.*

Pueden ser considerados como derivados del acetileno, el alquino más simple, en donde uno o ambos átomos de hidrógeno han sido reemplazados por otros átomos o grupos funcionales.

b) *Sistema I.U.P.A.C.*

En especial cuando se trata de alquinos complicados se utiliza este sistema.

Por este método la estructura de referencia es la cadena continua más larga que contiene al triple enlace. Las posiciones de los sustituyentes, así como del triple enlace, se indican con números. A éste último se le da el número del primer carbono triplemente unido, contando desde el extremo de la cadena más cercano a éste. Por último se da la terminación INO.

II) Estructura^{1,3,4}

El modelo más aceptado, para explicar la triple ligadura, es el propuesto por la mecánica cuántica.

En el alquino los dos átomos de carbono que soportan el triple enlace tienen una hibridación sp . Estos dos átomos de carbono están unidos por un enlace σ (σ) y dos enlaces π , como se muestra en la siguiente figura:



Es decir que por medio del orbital sp cada carbono forma un enlace con un hidrógeno y con otro carbono, resultando un enlace sigma que permite la máxima superposición de los orbitales híbridos. Mientras que los dos orbitales p de cada carbono, cuyos ejes son perpendiculares tanto a los orbitales sp como al p restante, se traslapan con el orbital respectivo del otro átomo de carbono formando dos enlaces pi.

Consecuentemente se obtiene una estructura lineal. Esto explica por que el triple enlace resulta ser más fuerte y corto que el doble enlace y éste más fuerte que el simple enlace, como se muestra en la siguiente tabla:

COMPUESTO	FUERZA	LONGITUD	FUERZA	LONGITUD
	C-C		C-H	
-C≡C-	198Kcal/mol	1.20 Å	121Kcal/mol	1.06
>C=C<	145	1.34	106	1.08
-C-C-	83	1.54	103	1.09

III) Propiedades físicas^{4,5,9,25}

Los alquinos son compuestos no polares y tienen propiedades físicas similares a la de otros hidrocarburos (alcanos y alquenos).

Son solubles en disolventes de baja polaridad, como tetracloruro de carbono, éter, alcanos; e insolubles en agua. Generalmente los alquinos tienen punto de ebullición un poco más alto que los alcanos y los alquenos que contienen el mismo número de carbono.

En cuanto a su densidad, se puede observar que los acetilenos presentan mayor densidad que los alquenos siendo éstos, a su vez ,

más viscosos que los alcanos.

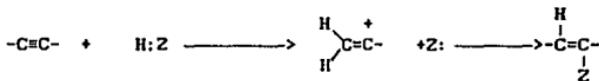
El índice de refracción (i.r) se ve incrementado al pasar del alcano al alquino, ésto es una consecuencia de la polarizabilidad del triple enlace y del mejor empaquetamiento en moléculas insaturadas.

IV) REACCIONES

Las reacciones más importantes que sufren los alquinos son las siguientes:

1) Reacciones de adición⁵

La adición de reactivos sobre enlaces π es una característica principal de los compuestos insaturados, debido a que los electrones π atraen electrófilos, formando un carbocatión el cual puede sufrir el ataque de un nucleófilo, dando un producto. En el caso de los alquinos, la reacción se lleva a cabo vía un carbocatión vinílico intermediario.



Dentro de este tipo de reacciones, también se presenta la adición catalítica de hidrógeno, para dar el alcano o el alqueno correspondiente, aunque con mecanismos de reacción diferentes.

2) Reacciones de desplazamiento de hidrógeno³

Este tipo de reacciones dependen de la acidez del hidrógeno acetilénico, ya que la facilidad de donación de un protón permite la formación de varios tipos de compuestos, por ejemplo los organometálicos, que sirven de intermediarios en una gran

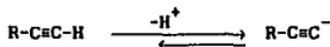
variedad de rutas de síntesis.

A continuación se habla sobre algunas reacciones de sustitución que presentan los alquinos.

REACCIONES DE SUSTITUCION^{1,2,4}

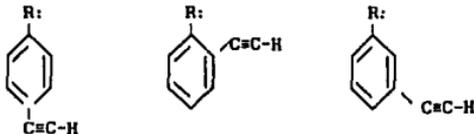
A) Reacciones Acido-Base

Debido a la acidez del hidrógeno del acetileno terminal, éste puede reaccionar con una base formando un acetiluro:



Esta propiedad ácido-base depende de la naturaleza del grupo R del acetileno. Si R es un grupo alquilo su constante de acidez es aproximadamente de 10^{-26} , pero cuando el grupo R es un arilo, la constante de acidez se incrementa.

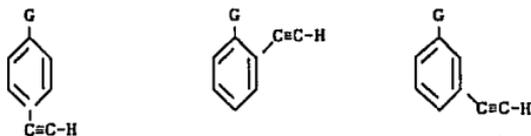
En el caso en el que el grupo R es un benceno, la acidez se ve afectada por el tipo y posición de los sustituyentes en el anillo aromático. Es decir si R es un *grupo donador* de electrones y se encuentra en posición *orto* o *para*, con respecto al grupo etinilo, entonces la acidez del hidrógeno acetilénico disminuye por efecto de resonancia:



No así en la posición *meta*, ya que el sistema no entra en resonancia como en los otros dos casos.

Por el contrario, cuando el grupo sustituyente, en el benceno, es un grupo *atrayente de electrones* y se encuentra en

posición *orto* o *para*, con respecto al grupo etinilo, la acidez del hidrógeno acetilénico aumenta. Pero si el grupo funcional se encuentra en posición *meta* el efecto es nulo o menos marcado que en cualquier otra posición.



Por lo tanto un grupo atrayente de electrones, en posición *orto* o *para*, da un ácido relativamente fuerte. El hidrógeno está más libre, en consecuencia la base, o sea el ion acetiluro, es estable por la dispersión de la carga negativa. Dentro de este tipo de reacciones se encuentran las siguientes:

Reacciones con metales

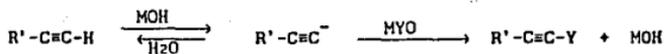
El hidrógeno ácido reacciona con Na o K metálico formando un ion acetiluro y gas hidrógeno, cuantitativamente.



Puede, reaccionar con Li, generalmente éste en forma de alquil litio, obteniéndose el acetiluro correspondiente. Así también, Ag y Cu en forma de iones monopositivos dan alquinos. Siendo éstos muy peligrosos por su tendencia a explotar, cuando se secan.

Reacción con hipohalogenitos¹¹

La reacción de halogenación de un acetileno terminal con un hipohalogenito (formado *in situ*) permite obtener haloacetilenos.



Y = Cl, Br

M = Metal

Los acetilenos con pka bajos son convertidos rápidamente en los haloacetilenos correspondiente, es decir, que la cinética de la reacción está influenciada por la acidez del hidrógeno acetilénico.

Reacciones de Condensación (acoplamiento)^{3,4,5,11}

Los iones acetiluro pueden usarse como nucleófilos en reacciones de sustitución nucleofílica. Con halogenuros primarios son una ruta de síntesis para obtener alquinos sustituidos. Por otra parte los haloacetilenos pueden reaccionar con un reactivo alquilínico de Grignard, o con un 1-alquino, produciendo un dialquino.



M = Na, Li, K RX = Halogenuro primario.



Por ser este tipo de reacciones rutas de síntesis de alquinos, se explicarán con mayor detalle en la parte de síntesis.

V) SÍNTESIS

Generalmente los alquinos son sintetizados por reacciones de eliminación, o bien por reacciones de sustitución nucleofílica.

OBTENCIÓN POR REACCIONES DE ELIMINACIÓN

A) ACETILENOS^{4,11,19,24}

ELIMINACIÓN 1, 2 DE HX (HX = HCl, HBr)

Este método de deshidrohalogenación de compuestos dihalogenados vicinales o geminales es muy común. A su vez, para obtener un compuesto dihalogenado se puede partir de los

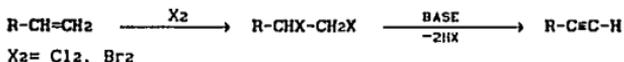
siguientes tipos de compuesto:

-Alquenos

-Compuestos con grupo carbonilo

Alquenos

Cuando se parte de un alqueno se adiciona Cl_2 o Br_2 , usando un disolvente no polar como CHCl_3 o CCl_4 ¹. El compuesto dihalogenado posteriormente se trata con una base.



El agente halogenante también puede ser un halogenuro de hidrógeno. en todos los casos la reacción de adición sigue la regla de Markovnikov, excepto cuando es HBr en presencia de un peróxido. Los agentes deshidrohalogenantes con los que se obtienen mejores resultados son amidas alcalinas, $t\text{-BuOK/ } t\text{-BuOH}$, $n\text{BuLi}$ -amina, o bien bases menos fuertes, para evitar la obtención de subproductos. Estos generalmente son deshidrohalogenantes parciales²⁶.

Compuestos carbonílicos

Si se parte de un compuesto carbonílico, éste se hace reaccionar con un reactivo halogenante produciéndose un compuesto halogenado, el cual por una reacción de eliminación produce un alquino.

Los grupos más frecuentemente usados son los de cetonas y aldehídos.

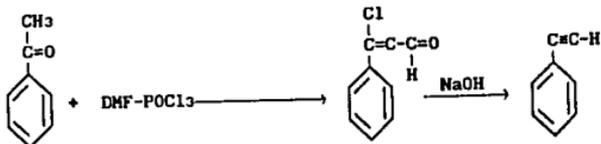
Cuando se trata de cetonas, en específico de **ACETOFENONAS**, pueden seguirse métodos como el de Vielsmeier.

METODO DE VIELSMEIER

Por este método es factible obtener arilacetilenos terminales, a partir de acetofenonas en dos pasos:

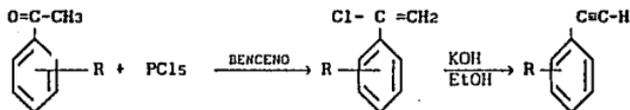
a) Formación de un clorocinamaldehído, por reacción de una acetofenona con DMF-POCl₃.

b) Descomposición alcalina del clorocinamaldehído.



La reacción es muy exotérmica, por lo que es necesario tener un control efectivo de la temperatura. La desventaja del método reside en el segundo paso de la reacción, ya que excluye la presencia de grupos funcionales inestables en tales condiciones.

Existen otros métodos similares a éste, que permiten la obtención de fenilacetilenos a partir de acetofenonas, por ejemplo: PCl₅/benceno¹⁷, PCl₅/piridina²⁰. Los que involucran la formación de halogenuros de vinilo, que posteriormente pueden ser deshidrohalogenados para obtener el acetileno correspondiente:



B) DIACETILENOS CONJUGADOS

En general, los métodos de eliminación son poco usados debido a que se requiere que los reactivos no sean sensibles, en

forma indeseable, a condiciones fuertemente alcalinas. En consecuencia son de poca utilidad en el laboratorio.

OBTENCION POR REACCIONES DE SUSTITUCION NUCLEOFILICA

A) ACETILENOS

A partir de halogenuro de arilo y un acetiluro cuproso

Método Stephen-Castro

La reacción de acoplamiento se realiza entre un yoduro de arilo y un acetiluro cuproso que contiene un grupo protector, con calentamiento a reflujo, usando como disolvente piridina. Una vez terminada la reacción se procede a quitar el grupo protector. Los grupos protectores comunmente usados son: acetales, cetales, cetonas, hidroximetilos, dimetilcarbinoles, etc.¹⁵

La desventaja del método es la eliminación del grupo protector, ya que frecuentemente se requieren de varios pasos o de condiciones fuertemente alcalinas para lograrlo.

Para evitar condiciones drásticas o reacciones largas, se escoge un grupo de fácil eliminación, como el trimetilsilil¹⁴, siendo ésto una modificación al método.

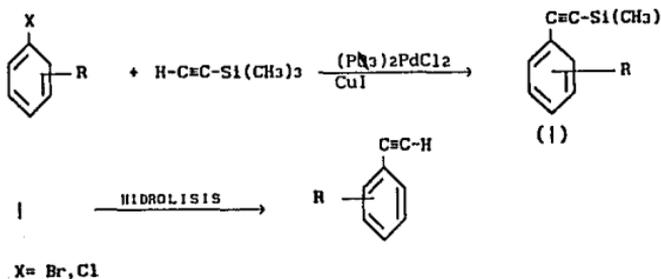
El procedimiento consiste en la mezcla del haluro de arilo con un ligero exceso de trimetilsililacetileno, en presencia de bis trifenilfosfina dicloruro de paladio II y yoduro de cobre I, usando una amina (piperidina, etilamina, etc.). La amina usada tiene dos funciones: servir como disolvente y como trampa para el haluro de hidrógeno generado durante la reacción de etinilación.

Cuando el sustrato no es completamente soluble es posible usar tolueno como cosolvente.

Para la eliminación del grupo silil, se somete el producto de la primera reacción a una hidrólisis con K_2CO_3 / MeOH o alguna otra

base débil a temperatura ambiente.

El método permite obtener arilacetileno terminales y derivados de dienilarenos con buenos rendimientos.



Desafortunadamente el trimetilsililacetileno es un reactivo muy costoso, por esta razón en muchos casos se usa el 2-metil-3-buten-2-ol^{14,15}. Este es un reactivo más accesible aunque con menos ventajas.

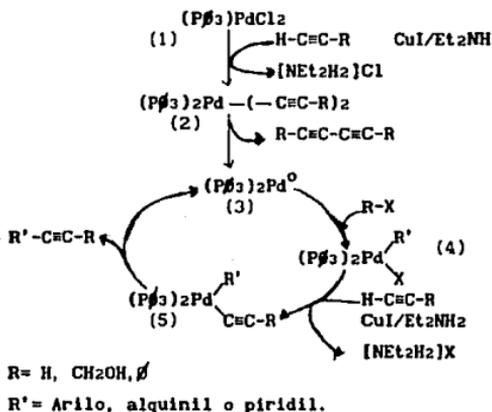
Usando este último reactivo las condiciones de la primera reacción son moderadas, generalmente la reacción se completa en 3 ó 6 horas¹⁹, pero las condiciones para la reacción de eliminación son un poco más fuertes.

El mecanismo por el cual se lleva a cabo la reacción no ha sido clarificado totalmente, pero se supone lo siguiente: *ver esquema en la página siguiente.*

Inicialmente ocurre la formación de trifenilfosfina dialquil paladio II (2), el cual da una especie paladio catalítica, bis-trifenilfosfina paladio (0), a través de una eliminación reductiva del 1,4 difenil-butadieno. La subsecuente adición oxidativa del haluro de vinilo o de arilo a (3), seguida por una alquilación del aducto (4), para dar un derivado aril o alquilil

de paladio (5), el cual genera a la especie (3) a través de una eliminación reductiva de productos de sustitución.

La alquinilación del catalizador inicial (1) o de un aducto oxidativo (4) está catalizada por un yoduro cuproso en presencia de dietil-amina²⁰.

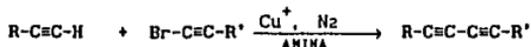


B) DIACETILENOS CONJUGADOS

Existe una gran cantidad de métodos de obtención de diacetilenos. La mayor parte de ellos sólo permiten sintetizar dialquinos simétricos pero en la literatura se encuentran métodos con los cuales es posible obtener alquinos asimétricos.

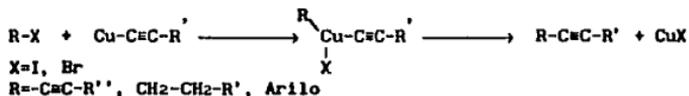
METODO CADIOT-CHODKIEWICZ

Consiste en la condensación de un acetileno con un 1-bromoacetileno, en presencia de una sal de Cu (I) y una amina, obteniéndose di y poliacetilenos.



R y R' pueden ser iguales o diferentes, en consecuencia el acoplamiento puede ser *asimétrico* o *simétrico*.

El mecanismo de la reacción no está totalmente aclarado pero se supone lo siguiente:



Dado que en el acoplamiento de cualquier haluro alfa insaturado con un derivado cuproso acetilénico, el carácter positivo del halógeno es siempre un factor relativo en su facilidad de condensación, el halógeno puede ser considerado como un agente oxidante interno.

Sobre la cinética del acoplamiento se sabe que la reacción para el cobre es de primer orden así como para el haloalquino; mientras que para el acetileno terminal el orden puede ir desde -1 hasta 1, dependiendo si está en alta concentración o baja.

La velocidad de la reacción se ve influida además por el tipo de amina utilizada.

Acoplamiento Asimétrico

Características experimentales

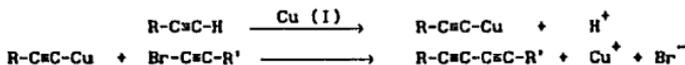
A una solución orgánica o acuosa, del acetileno terminal, conteniendo un exceso (180%) de amina (generalmente de etilamina) se le adiciona una cantidad catalítica de CuCl, para luego agregar lentamente el bromoacetileno. Durante la adición de éste se agrega una pequeña cantidad de clorohidrato de hidroxilamina, para evitar la aparición de ion cúprico.

La reacción es rápida y exotérmica, por lo que debe enfriarse para mantener la temperatura constante durante la adición del haloalquino.

Factores de reacción

Proporción de la sal de cobre

La cantidad usada debe ser de 1-5% mol respecto del acetileno terminal. La baja concentración de ion cuproso impide, casi totalmente, el acoplamiento simétrico del bromoalquino. Por otra parte, el ion cuproso se regenera en la condensación según la siguiente reacción:



pH del medio de reacción

La reacción de acoplamiento no ocurre en medio ácido, por lo tanto es necesario neutralizar el HBr que se libera durante dicha condensación. La adición de una base facilita la formación del derivado cuproso.

Las aminas de 2 ó 3 átomos de carbono son las más eficientes. En general la etilamina es usada en una proporción óptima de 1.8mol/mol de acetileno, ya que además tiene como ventaja el poder usarse en medio orgánico o acuoso.

solvente

Para un buen rendimiento de reacción es necesaria una buena solubilidad del acetileno terminal en el medio de reacción, en cambio es esencial una mínima solubilidad del derivado cuproso²¹.

El agua es un buen solvente de los acetilenos que contienen grupos hidrofílicos como: alcoholes, polioles, aminas, sales de

ácidos, etc. Cuando se trata de arilacetilenos, los alcoholes son buenos solventes, pero si el compuesto es poco soluble, entonces se recomienda usar algún éter o amida terciaria.

Una vez que se ha escogido un buen disolvente, es de suma importancia que la concentración del acetileno sea mayor a 10^{-2} mol/l

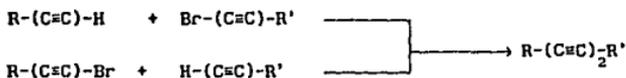
Tiempo y temperatura

La reacción es rápida y debe mantenerse baja la concentración de bromoacetileno, en el medio de reacción. En muchos casos en los que la reacción es exotérmica, ésta puede seguirse por la observación de la liberación de calor.

Así también, la reacción tiene un límite de temperatura, es decir, que la velocidad de reacción está influenciada por ésta última. Generalmente se utilizan temperaturas entre 22 y 27°C.

Naturaleza de los acetilenos

Cuando se requiere obtener un dialquino asimétrico existen dos rutas de acoplamiento, como se muestra a continuación:



Una ruta u otra puede ser escogida, dependiendo del rendimiento, facilidad de purificación, generalidad de la síntesis que ofrezca cada una de ellas.

Acetilenos terminales^{32,33,34}

La reactividad de éstos es un fenómeno complejo, pero en general depende de la facilidad de formación del derivado cuproso y de su reactividad. De esta forma los acetilenos alifáticos dan rendimientos menores a los que dan los aromáticos. Los acetilenos de cadena larga y ramificados también dan rendimientos muy

bajos. Normalmente se escogen acetilenos terminales hidrofílicos que estén conjugados. Quedando excluidos los acetilenos que contienen en su estructura grupos que pueden sufrir adición nucleofílica de aminas o que sean fuertemente complejantes.

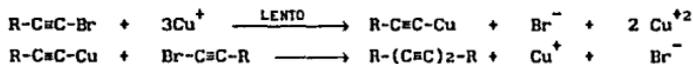
1-Haloacetilenos

De preferencia se utilizan los 1-bromoalquinos, ya que son suficientemente reactivos con los derivados cuprosos. Los yodoalquinos no se usan por ser fuertemente oxidantes en estas condiciones, además de que favorecen las reacciones secundarias de acoplamiento simétrico. Por otro lado, los 1-cloroalquinos son muy poco reactivos, en especial a baja concentración.

Los rendimientos que se logran con este método son muy buenos, además de que se puede obtener una gran variedad de diacetilenos y poliacetilenos con los siguientes grupos funcionales: Hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, quinoles, aminas, acetales, ácidos, ésteres, amidas, sulfuros, silanos, etc.

Acoplamiento Simétrico

La reacción secundaria de acoplamiento puede emplearse para obtener diacetilenos simétricos, con buenos rendimientos.



Esta reacción no es de uso práctico, por el contrario es una reacción secundaria que se debe evitar en el acoplamiento asimétrico.

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR ^{1,35-36}

Existen núcleos que tienen espín nuclear y en consecuencia, momento magnético. Uno de estos núcleos es el protón (¹H).

Cuando se somete un núcleo, con espín nuclear, a un campo magnético se efectúan dos fenómenos:

- A) Orientación en el campo.
- B) Movimiento precesional.

Las diferentes orientaciones de un núcleo se encuentran siempre en equilibrio dinámico, este equilibrio es indispensable para que se presente el fenómeno de RMN.

Cuando un núcleo, con una velocidad precesional ω_0 , es sometido a un campo magnético H_0 , en presencia de una radiofrecuencia con velocidad angular ω_1 , tendrá cambios de energía únicamente si $\omega_0 = \omega_1$, lo cual sucederá para un determinado valor de H_0 . En este momento se dice que el núcleo está en fase y este es el momento óptimo para la medición de la absorción de energía.

En consecuencia, cada núcleo absorbe energía a una intensidad de campo determinada y con una frecuencia característica. Pero, en realidad la frecuencia a la que absorbe el núcleo depende del campo magnético que percibe el núcleo y esta intensidad de campo no es la misma que la aplicada. El campo magnético que percibe el núcleo depende del ambiente en el cual se encuentra.

El ambiente del núcleo está dado por los núcleos que son vecinos a él. Se pueden tener fenómenos de protección o de desprotección que están asociados con la densidad electrónica que rodea al núcleo tomado en consideración, o con la corriente electrónica en la cual se encuentra el núcleo. Así se tiene

protección debida a electrones que se encuentran inmediatos al núcleo y protección a larga distancia.

Alquinos

Un alquino del tipo $R-C\equiv C-H$, muestra una absorción, para el protón acetilénico, a aproximadamente 2-3ppm. Esta absorción a campos altos (con respecto a los protones vinílicos y arílicos) es debida a que dicho protón está protegido por el campo inducido del triple enlace. Cuando el triple enlace se encuentra conjugado se observa que la absorción del protón está más cercana a 3ppm y si no está conjugado se observa más cercano a 2ppm.

Aunado a esto, se sabe que cuando el triple enlace se encuentra conjugado a un anillo bencénico, la posición de la señal depende del tipo y posición del sustituyente que contenga el anillo, es decir, si el sustituyente es un atrayente de electrones la señal se desplazará a campos bajos y, contrariamente, si es un donar de electrones la señal se desplaza a campos más altos.

INFRARROJO^{1,2,8,37}

Una molécula se encuentra en constante vibración. Cuando una molécula orgánica se expone a la luz infrarroja, va a absorber sólo la que tenga ciertas frecuencias dando lugar a transiciones energéticas. Así un grupo de átomos determinado da origen a bandas de absorción características.

Alquinos

Los acetilenos terminales muestran una banda aguda, debida a la vibración longitudinal del $\equiv C-H$, en la región de $3300-3200\text{cm}^{-1}$. Además una flexión fuera del plano de $C-H$ entre $800-1000\text{cm}^{-1}$.

La banda característica de $C\equiv C$ para acetilenos terminales se manifiesta a $2100-2140\text{cm}^{-1}$ con intensidad moderada. En el caso de

acetilenos internos, la banda debida a $C\equiv C$ es de intensidad débil presentándose a $2200-2600\text{cm}^{-1}$. Haciéndose indetectable cuando la molécula es simétrica.

En especial los fenilacetilenos muestran una banda a 613cm^{-1} con una fuerte ramificación, lo que indica que $-C\equiv C-H$ es perpendicular al plano del anillo aromático y otra banda a 642cm^{-1} sin ramificación debida a $-C\equiv C-H$ en el plano del anillo. La intensidad de las bandas se incrementa con el número de triples enlaces.

Se han realizado estudios en fenilacetilenos con diferentes sustituyentes, encontrando lo siguiente: en todos los casos la absorción C-H es fuerte, mientras que la absorción debida al $C\equiv C$ es a lo máximo el 10% de la absorción C-H. Los compuestos en los cuales la absorción del triple enlace es marcadamente menor al 10%, son compuestos que contienen sustituyentes atrayentes de electrones. Además este tipo de sustituyentes provocan que la banda debida a C-H se desplace a frecuencias menores, pero corren a mayor frecuencia a la banda del $C\equiv C$.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo de cada reacción se siguió por cromatografía de capa fina (C.C.F) usando sílica gel (marca aldrich, grado TLC) en acetato de etilo (marca Baker R.A. 99.5%), como fase estacionaria.

Los eluyentes fueron variados dependiendo del tipo de compuesto.

La caracterización y determinación de la pureza de los reactivos y productos obtenidos a lo largo de la síntesis, se llevó a cabo por medio de sus constantes físicas; como son: punto de ebullición y de fusión; por espectroscopía I.R y de R.M.N. Sólo para los diacetilenos (productos finales) se contó con el análisis elemental.

Aparatos utilizados en el trabajo de laboratorio

Infrarrojo: Las muestras se corrieron en pastillas de KBr usando un espectrofotómetro de I.R. Perkin-Elmer 1600 Serie FTIR unido a un graficador EPSON EX-800 (ICN-UNAM).

Resonancia Magnética nuclear: Todas las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado, excepto los diacetilenos que fueron disueltos en DMSO deuterado. El espectrómetro utilizado es un Varian EM 390 NRM Spectrometer. (DIV. ESTUDIOS DE POSTGRADO FACULTAD DE QUIMICA).

Punto de fusión: Se tomaron con un Fisher-Johns Melting points Apparatus. Los puntos de fusión no se corrigieron.

Análisis elemental: El análisis elemental fue realizado por Desert Analytics Organic Microanalysis en Tucson, Arizona.

A continuación se presenta un listado de los reactivos principales utilizados en el trabajo experimental:

Reactivos Marca Aldrich:

Acido 4-Bromo benzoico al 98.5%.

Acido 4-metoxi cinámico al 97% , predominantemente trans.

Bis trifenilfosfina dicloruro de paladio II al 99.5%.

Bromo (Br₂) Reactivo al 99.5%.

Cloruro cuproso al 98%.

Cloruro de 3-bromo benzolito al 98%.

n-Butil litio, solución 2.5M en hexanos.

t-Butóxido de potasio al 95%.

2-metil, 3-butin,2-ol al 98%.

3-Metoxiacetofenona al 99%.

Pentacloruro de fósforo al 98%.

Piridina al 99%.

Propilamina al 98 %

Trietilamina al 99%.

Yoduro cuproso al 99%.

Reactivos Marca J.T. Baker Analyzed

Acetato de etilo 99.5%.

Clorohidrato de hidroxilamina al 95%.

t-Butanol al 95%.

Reactivos Marca Sigma Chemical Company

Trifenil fosfina al 98%.

INFRA

Nitrógeno (N₂) de alta pureza. A la salida del tanque se colocaron las siguientes trampas de humedad: H₂SO₄, solución de pirogalol al 10% de NaOH, NaOH y una trampa de P₂O₅.

En adelante, se usará el símbolo * para indicar que el reactivo fué usado destilado y seco, según la referencia 32.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la obtención de los diacetilenos en primer lugar se sintetizaron los siguientes acetilenos:

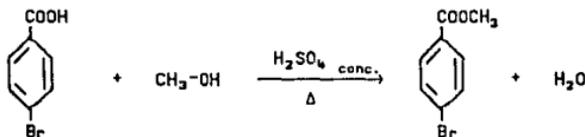
- I) Acido 4- etinilbenzoico y 4'(bromoetil)benzoico.
- II) Acido 3- etinilbenzoico y 3'(bromoetil)benzoico.
- III) 3- Metoxifeniletino y 1-bromo 2-(3'metoxifenil)etino.
- IV) 4- Metoxifeniletino.

A continuación se explica como se sintetizó cada uno de ellos.

I. Síntesis del Acido 4-etinilbenzoico y del 4'-(bromo etinil)benzoico a partir del Acido 4-bromobenzoico.

a) Esterificación del ácido.¹²

Reacción:



Técnica:

En un matraz bola se agregan 50g del ác. 4-bromobenzoico y 200 ml de metanol. La mezcla se agita magnéticamente con un ligero calentamiento y se agregan lentamente 3 ml de H₂SO₄ conc. como catalizador de la reacción.

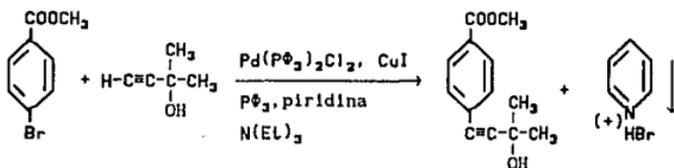
La mezcla, en la que al principio está insoluble el ác. 4-bromobenzoico, se calienta a reflujo. Con el calentamiento el compuesto se solubiliza totalmente obteniéndose una solución color naranja. La reacción, seguida por cromatografía de capa fina

(C.C.F), se da por terminada a las 8 horas de reflujo después de la solubilización total.

Al enfriar la mezcla se obtienen cristales, los cuales se filtran y lavan con agua hasta pH \approx 7 y se recrystaliza de CH_3OH . El producto obtenido es un sólido cristalino blanco, de olor característico, soluble en éter, CH_3OH y EtOH caliente e insoluble en agua. Rendimiento de la reacción 98 %. Se caracterizó con p.f. igual a 65°C , espectro I.R. y R.M.N. Ver en la sección de resultados y discusión página 41.

b) Sustitución del bromo por un acetileno protegido¹³

Reacción:



Técnica:

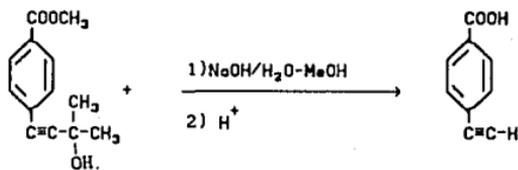
En un matraz de dos bocas se colocan 100 ml de trietilamina[•], 150 ml de piridina[•], 0.189 mol de 4-bromobenzoato de metilo y 0.2 mol de 2- metil-3-butin-2-ol. La mezcla se agita magnéticamente y se hace pasar nitrógeno. Al cabo de unos minutos se adiciona lentamente 2.1×10^{-3} mol de CuI y se calienta $\approx 40^\circ\text{C}$. Entonces se adicionan en pequeñas porciones 0.5 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ y 0.5 g de PPh_3 y a continuación se calienta a reflujo.

El avance de la reacción se sigue por C.C.F., además se observa el cambio de color de la mezcla de amarillo hasta negro y la precipitación del bromuro de piridonio. Después de 20 horas de reacción, se reduce un poco el volumen de disolvente por

destilación y se filtra para separar el brohidrato de piridina. El filtrado se vierte en un volumen igual de H₂O y se extrae la parte orgánica con éter etílico. El extracto etéreo se seca sobre MgSO₄ y se trata con carbón activado para luego filtrar y evaporar el disolvente.

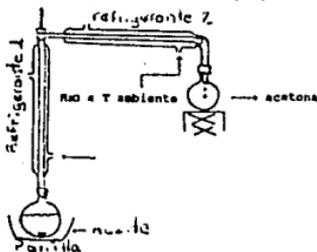
El producto recristalizado de benceno son cristales finos de color hueso, olor agradable, soluble en éter, metanol, etanol e insoluble en agua. Rendimiento de la reacción 80 %. Se caracterizó con P.f. 84-86 °C, espectro de I.R. y de R.M.N. Ver en la sección de resultados y discusión página 41.

c) Hidrólisis del éster y obtención del acetileno terminal¹³⁻¹⁵



Técnica:

En un matraz de dos bocas se disuelven 0.45 mol de NaOH en 200 ml de H₂O, en seguida se comienza a calentar suavemente (=40 °C) con agitación continua. Con ayuda de un embudo se va agregando gota a gota 0.09 mol de 4'(2-hidroxi,2-metil,3-butilil)benzoato de metilo en el mínimo volumen de metanol. Construyéndose un equipo como el mostrado en la figura:

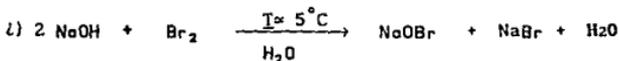


Al terminar la adición se calienta a reflujo y se hace pasar agua a 70-80°C, por la camisa del refrigerante 1. La reacción se sigue por C.C.F., pero en esta ocasión resulta difícil ver el avance de la reacción. Luego de 24 horas de reacción la mezcla se enfria y se acidifica con HCl al 50%, cuando se está cerca de la neutralidad se acidifica con ácido acético al 10%. Se obtiene un precipitado amarillo intenso, el cual se lava con H₂O.

El producto recristalizado de benceno es un polvo fino, amarillo claro, inodoro, soluble en CH₃OH, EtOH, insoluble en agua, éter, hexano y medianamente soluble en benceno caliente. Rendimiento 85.3%. Se caracterizó con p.f. 165-170°C, espectro I.R. y de R.M.N. Ver página 44.

d) Bromación del ácido 4-etilnil benzóico.^{4,16}

Reacción:



En un matraz bola se prepara una solución de NaOBr de la siguiente forma:

Se disuelven 0.0274 mol de NaOH en 10 ml de H₂O (T ≈ 0.5°C), se agrega gota a gota y con agitación 0.0137 mol de Br₂ obteniéndose una solución amarilla clara.

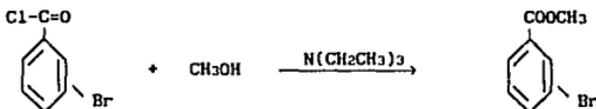
Se hace pasar nitrógeno a temperatura ambiente y se agregan 6.75×10^{-3} mol de ácido p-etinilbenzoico disuelto en 15 ml de una solución acuosa con 6.75×10^{-3} mol de NaOH . La reacción se deja hasta completar 22 horas, al final de este tiempo la mezcla se acidifica, con acético al 15%, para precipitar el producto. El precipitado se lava con agua hasta pH neutro.

El producto es un polvo fino, blanco, soluble en DMSO, CHCl_3 , éter etílico e insoluble en agua y metanol. Rendimiento 91%. Se caracterizó con p.f. 212-215°C, espectro I.R. y R.M.N. Ver página 45.

II. Síntesis del Acido 3-etinilbenzoico y del 3'-(bromo etinil)benzoico, partiendo del Cloruro del 3-Bromobenzóilo.

a) Esterificación del cloruro de ácido.¹²

Reacción



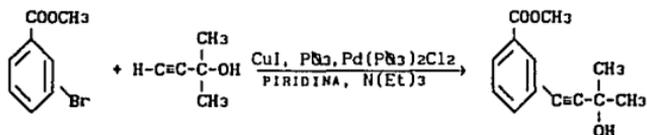
En un matraz bola con agitación magnética y 200 ml de metanol se agregan, lentamente, 50g de cloruro de 3'bromobenzóilo. Una vez terminada la adición se agrega suficiente trietilamina, para atrapar el HCl que se libera durante la reacción. Al agregar la amina se forma un sólido blanco en la interfase líquido-vapor, correspondiente al clorurohidrato de trietilamina.

Se evapora el residuo y se destila a vacío, obteniéndose un sólido cristalino blanco, soluble en éter, metanol e insoluble en agua. Rendimiento 80 %. Se caracterizó con p.e 110°C (a 15mmHg)

y p.f. 28-30°C, espectro I.R. y R.M.N. Ver página 46.

b) Sustitución del bromo por un acetileno protegido¹³⁻¹⁵

Reacción

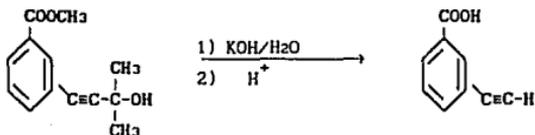


La técnica seguida es la misma que la de la reacción Ib.

El producto obtenido es un sólido cristalino blanco con solubilidad semejante al del producto de la reacción Ila. Rendimiento 95 %. Se caracterizó por p.f. igual a 75°C, espectro R.M.N. (en donde se encuentra como ácido). Ver página 47.

c) Hidrólisis del éster y obtención del acetileno terminal¹³⁻¹⁵

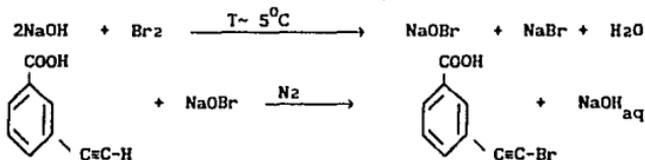
Reacción



Se sigue una técnica similar a la de la reacción Ic, pero se usa potasa en lugar de sosa. El tiempo de reacción es ligeramente más largo (4 horas más). El producto obtenido es de color amarillo claro, inodoro, insoluble en éter y agua, pero soluble en metanol, benceno, etc. Rendimiento 87%. Se recrystalizó de hexano. La caracterización se hizo por medio de p.f. 190-1°C, espectro I.R. y R.M.N.

d) Bromación del Acido 3-etinilbenzoico¹⁶

Reacción



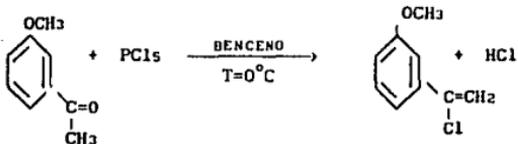
La técnica seguida es la misma que para la reacción Id, pero a diferencia de ésta se observa la precipitación de un sólido blanco aproximadamente a las dos horas de reacción, que desaparece al diluir la mezcla en agua.

El producto obtenido es blanco, con propiedades de solubilidad semejantes a las del producto anterior. Rendimiento de la reacción 71.5%. Se caracterizó con p.f. 152-154°C, espectro I.R. y R.M.N. Ver página 48.

III. Síntesis del 3-Metoxifeniletino y del 1-bromo-2-(3'-Metoxifenil)etino, partiendo de la 3-Metoxiacetofenona.^{17,18}

a) Halogenación

Reacción



En un matraz erlenmeyer se añaden 0.6 mol de m-Metoxiacetofenona y 250 ml de benceno, el matraz se coloca en baño de agua helada para mantener la temperatura entre 0 y 3°C. Se adiciona a continuación y, lentamente, 0.8 mol de PCl₅ en atmósfera

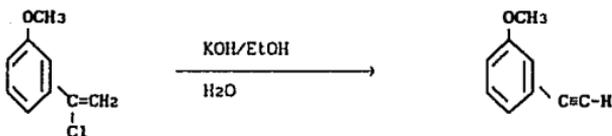
de nitrógeno, con agitación continua. Al terminar la adición del reactivo halogenante la solución, que al principio es ligeramente amarilla, se torna de color verde-negro. Se deja reposar en atmósfera inerte durante 24 horas a temperatura ambiente.

Terminado el tiempo de reposo la solución se vierte, lentamente, en una solución saturada de KOH con hielo, para neutralizar la solución reactante. El producto formado se extrae con éter etílico, obteniéndose un aceite. La fase etérea se seca con $MgSO_4$ anhidro, para luego filtrar y evaporar el solvente.

El producto crudo sólo se neutralizó para tomar I.R. Ver página 49

b) Deshidrohalogenación

Reacción



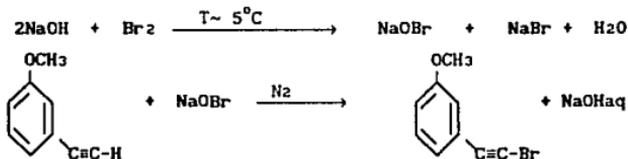
El aceite obtenido en la reacción IIIa se trata con 300 ml de solución de KOH al 85 % en etanol. La mezcla se calienta a reflujo y se mantiene con buena agitación. En poco tiempo la mezcla se vuelve demasiado viscosa, por lo que es necesario agregar más disolvente.

Se sigue la reacción por C.C.F. A las 30 horas de reacción la mezcla se vierte en un volumen igual de agua hielo y se extrae con éter etílico. El extracto etéreo se lava sucesivamente con H_2O y solución de sal saturada, para secarse sobre $MgSO_4$. Se filtra y se evapora el disolvente, en seguida se destila a presión reducida. En la primera destilación se obtiene una fracción a 95-110°C, la

cual se destila dos veces más. El compuesto resultante es un líquido incoloro, aceitoso, menos denso que el agua, con olor muy desagradable y penetrante, Rendimiento 48 %. Se caracterizó con p.e. 95-97°C (7mmHg), espectro I.R. y R.M.N. Ver página 49.

c) Bromación del acetileno.^{11,16}

Reacción



Se prepara el hipobromito de sodio, de la misma forma que en la reacción Id, con las siguientes cantidades: 0.2 mol de NaOH, 30 ml de H₂O y 0.1 mol de Br₂.

Luego se agrega, poco a poco, 0.04 mol de 3-Metoxifenil etino, con agitación y en atmósfera de nitrógeno. Al inicio el compuesto es insoluble en la mezcla y permanece en la parte superior de la misma. A las 18 Horas de reacción el compuesto se encuentra en la parte inferior de la mezcla. Luego de 4 horas más la mezcla se vierte en agua y se extrae con éter etílico varias veces. Los extractos etéreos se juntan y se secan sobre MgSO₄. Se filtra y se evapora el disolvente.

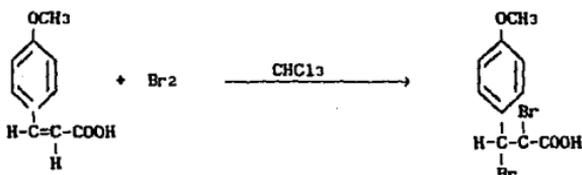
Se obtiene un sólido cristalino amarillo muy claro, de olor muy desagradable, soluble en casi todo disolvente orgánico. Rendimiento total 48%. Se caracterizó con p.f. 28-29°C, espectro I.R. y R.M.N. Ver página 50.

IV. Síntesis del 4-Metoxifeniletino partiendo del Ácido

4-Metoxicinámico.

a) Halogenación^{1,26}

Reacción



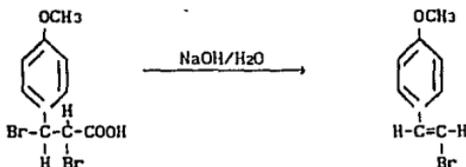
En un matraz erlenmeyer, con agitación magnética, se añaden 50 g del ácido 4-Metoxicinámico y 200 ml de CHCl_3 (el compuesto no es totalmente soluble en este disolvente). Se agrega, lentamente, una solución de $\text{Br}_2/\text{CHCl}_3$ hasta que no se observa decoloración de bromo, Se deja agitando por 12 horas. Terminado este tiempo la mezcla se vierte en un vaso de precipitados y se deja evaporar un poco de solvente, luego de esto se filtra y el precipitado se lava con CHCl_3 frío , para quitar el bromo remanente.

El producto obtenido , recristalizado de cloroformo, es blanco y su solubilidad es muy semejante a la del reactivo inicial. Rendimiento 100%. Se caracterizó con p.f. 145-8°C, espectro I.R. y R.M.N. Ver página 51.

b) Deshidrohalogenación

Agente deshidrohalogenante $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ³⁰

Reacción

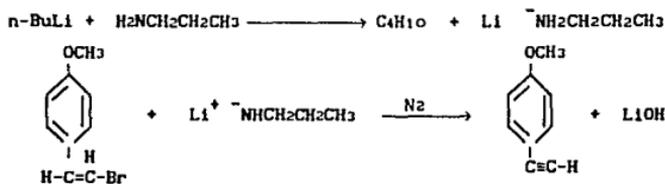


En un matraz bola conteniendo 20 g del compuesto dibromado, se añaden 100 ml de agua (el compuesto es poco soluble en agua). Se agita por varios minutos y se procede a calentar lentamente hasta llegar a una temperatura de 75-80°C. Al mismo tiempo se va agregando, poco a poco, una solución de NaOH 0.1M.

Cuando ya se ha adicionado un 20% de exceso en mol de NaOH se continua el calentamiento por 5 horas más. Al finalizar este tiempo, en el fondo del matraz se forma un líquido viscoso amarillo que solidifica al enfriarse. Este producto se separa mecánicamente del resto de la mezcla, una vez separado se disuelve en éter y se lava con agua, secando con MgSO₄. Luego se evapora el disolvente obteniéndose un sólido amarillo de olor a anís, pero por encontrarse muy impuro se recrystalizó de hexano-éter obteniéndose cristales blancos, transparentes, con el mismo olor. Rendimiento 65%. Se caracterizó con p.f. 45-48°C, espectros I.R. y R.M.N. Ver página 51.

c) Segunda deshidrohalogenación

Reacción



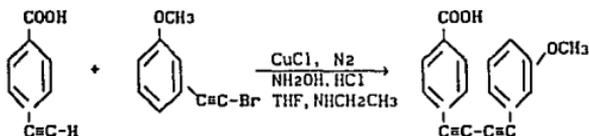
En un matraz bola de 50ml, en atmósfera de nitrógeno, se vierten 10ml de THF,⁸ manteniendo la temperatura a 0°C con baño de hielo-agua. En seguida se agregan 0.02mol de propilamina, agitando constantemente. Con ayuda de una jeringa se vierten 0.02moles de nBuLi (esta adición se realiza lentamente por la generación de gas y calor). Al final de la adición la solución resultante es color rosa claro y turbia. Esta solución se deja agitando por unos minutos, para luego agregar 0.01mol de 1-bromo-2-(3'-Metoxifenil)eteno disuelto en THF, al terminar se retira el baño de hielo.

La mezcla se deja agitando por 5 horas, siguiendo la reacción por C.C.F., se vierte en agua y posteriormente se hace una extracción con éter etílico, los extractos se secan sobre MgSO₄ y se evapora el solvente obteniendo un líquido rojo de olor desagradable. También, se destiló a presión reducida (100-10°C a 15 mmHg). Rendimiento 90%. Se caracterizó con p.e. 100-108°C (a 10 mmHg), p.f. 40°C, espectro I.R. Ver página 53.

V) Síntesis del Ácido 4-(3-metoxifenilbutadienil)benzoico^{11,4}

La síntesis se realizó por dos rutas que a continuación se describen:

A) Reacción



En un matraz bola con agitación magnética, se disuelven 0.0189mol del ácido 4-etinilbenzoico en 4ml de etilamina y 4ml de THF, esta solución se agrega poco a poco a la solución anterior. Durante la adición del compuesto bromado se debe mantener una temperatura de 23-25°C, por lo que es necesario enfriar con baño de agua (por ser la reacción ligeramente exotérmica).

Aproximadamente 5 horas después de la adición se observa la aparición de un precipitado amarillo ocre. Al completar las 24 horas de reacción se agrega 0.3g de KCN disuelto en agua y se deja agitando por unos minutos. Luego la mezcla se vierte en agua y el precipitado amarillo se separa por filtración. Este precipitado, que es el producto, se lava varias veces con agua etanol, y éter hasta que ya no tenga residuo de ion cobre. El producto es soluble en DMSO, poco soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos como metanol, etanol, CHCl₃ y totalmente insoluble en agua, éter etílico, THF, etc. Su p.f es de 215-230°C, polimerizando a 250-3°C.

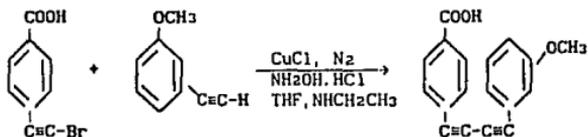
El compuesto obtenido está impuro, por formación de la amida (10 % de acuerdo a el análisis elemental) formada por la reacción entre el carbonilo del ácido y la etilamina. Por esta razón se sometió a una hidrólisis alcalina con NaOH/agua.

Nota: El filtrado obtenido de la reacción se aciduló, obteniéndose el ácido p-etinilbenzoico que no reaccionó. Se

obtuvo espectro I.R. La reacción de acoplamiento se intentó varias veces, cambiando las condiciones de reacción (disolvente, temperatura, pH) observando que cuando hay un exceso de etilamina la reacción no se lleva a cabo. Tampoco se observa reacción cuando el disolvente es metanol, la reacción sólo se verifica con THF.

El compuesto puro se caracterizó por p.f. 225-230°C, espectro I.R. y R.M.N. Ver página 54-6.

B) Reacción



La técnica es similar a la anterior. En un matraz bola con agitación magnética, se disuelven 0.018mol de 3-Metoxifenilacetino en 4ml de THF, en presencia de atmósfera de nitrógeno.

Cuando se asegura una atmósfera inerte, se agrega 0.014g de CuCl y 0.09g de NH₂OH.HCl. Inmediatamente se forma un precipitado de color amarillo, debido al desplazamiento del hidrógeno acetilénico por el cobre. Una vez preparado éste, se adiciona el ácido 4'(bromoetil)benzoico disuelto en 3ml de etilamina y 4ml de THF. Durante la adición se observa desprendimiento de calor (que se controla con baño de hielo-agua), en seguida el precipitado amarillo desaparece dando lugar a una solución café.

Al terminar el tiempo de reacción se agregan 0.3g de KCN disuelto en agua y se agita por unos minutos, luego la mezcla se vierte en agua. El precipitado que se obtiene se separa por filtración y se lava con agua, etanol y éter. El producto tiene

las mismas características que el obtenido en la reacción anterior. Se caracterizó con p.f., espectro I.R. y R.M.N. Ver página 56.

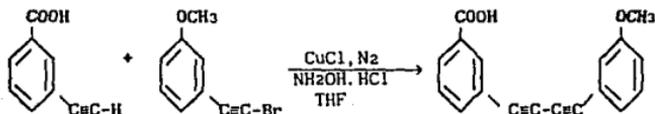
Los datos del análisis elemental indican que la formación de amida, para este caso, fué despreciable "4%". No se sometió a hidrólisis alcalina como en el caso anterior. Rendimiento de la reacción fué del 38%.

Nota: El filtrado de la reacción se aciduló obteniéndose el ácido remanente, se obtuvo espectro I.R.

VI) Síntesis del Acido 3-(3-Metoxifenilbutadiinil)benzoico

También se sintetizó por dos rutas.

A) Reacción



La técnica seguida es la descrita para la síntesis VA. Siendo la reacción de acoplamiento bastante exotérmica, por lo que la adición debe ser muy lenta y además usar baño de hielo-agua.

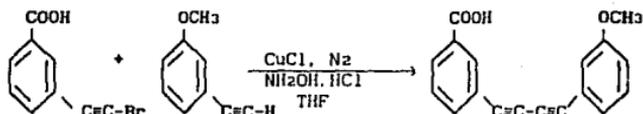
Al diluir la mezcla de reacción en agua el precipitado obtenido se separa por filtración, éste se lava varias veces con agua, éter y alcohol. Al secarse se obtiene un polvo fino de color blanco opaco, ligeramente amarillo, inodoro con p.f. 205-240°C (impuro por la formación de la amida entre el ácido carboxílico y la etilamina), su solubilidad es muy similar a la del diacetileno anterior. Se obtuvo I.R. y R.M.N.

El filtrado de la reacción se aciduló, obteniendo como precipitado al ácido remanente, también se tiene espectro I.R.

Por el espectro de RMN y el análisis porcentual (que señala un 60% de amida)se sabe que el producto contenía amida y ácido, por lo cual se sometió a hidrólisis alcalina, usando 3moles de NaOH por cada mol de producto (calculado como amida). La hidrólisis se realizó en medio acuoso , aunque el soluto era insoluble en el medio. La reacción se dejó por 8 horas en reflujo, tiempo después del cual se observa un sólido blanco nacarado (correspondiente a la sal del ácido).Este precipitado se filtra y se lava con un poco de agua, para luego colocarlo en un volumen de agua y acidificar. Se deja de ésta forma por varias horas, con agitación continua. Se obtiene un sólido blanco opaco infusible a 300°C, con las mismas características del compuesto impuro. Se caracterizó con espectro I.R. y R.M.N. Ver página 56.

Rendimiento de la reacción 48%

B) Reacción



Para realizar la reacción se siguió la técnica descrita en la reacción VB. En esta reacción se observa un desprendimiento de calor mucho mayor con respecto a las demás durante la adición del compuesto bromado.

El sólido blanco opaco obtenido, con solubilidad similar a la del producto anterior obtenido, tiene un p.f de 205-250°C, de este compuesto se obtuvo espectro I.R. R.M.N. y análisis elemental (que indica que aproximadamente el 90% está como amida).

El filtrado obtenido de la reacción se aciduló, obteniendo el

ácido remante, de éste también se cuenta con espectro I.R.

Como el producto obtenido es una mezcla de ácido y de amida, se realizó una hidrólisis alcalina. El compuesto puro se caracterizó con espectro I.R. y R.M.N. Rendimiento 81%.

RESULTADOS Y DISCUSION

I) Síntesis de los ácidos 4-Etililbenzoico y 4'-(Bromoetil)benzoico.

La ruta de síntesis propuesta tiene como reactivo inicial el ácido 4-bromobenzoico, el cual se esterificó con metanol usando como catalizador el H_2SO_4 conc. Se obtuvo el bromobenzoato de metilo, de p.f. igual a $65^{\circ}C$, con un rendimiento del 98%.

Se presenta la interpretación de las bandas y picos en los espectros de I.R. y de R.M.N.:

Bandas del espectro I.R.

$1713cm^{-1}$ Banda del grupo COOR. (antes en 1680 por carbonilo de ácido)

1588 Núcleo aromático conjugado al éster.

1276, 1115 Banda del metil éster.

sobretonos Para sustitución del anillo.

Picos en espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición(ppm)	Integración	Observación
Singlete	3.8	3H	-COOCH ₃
4 señales	7.4-7.7	4H	benceno para sustituido

El 4-bromobenzoato de metilo se hizo reaccionar con el 2-metil-3-butin-2-ol, usando como catalizadores el $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ y CuI, PPh_3 en piridina y trietilamina; obteniéndose el 4'-(2-hidróxi,2-metil,3-butinil)benzoato de metilo con p.f. igual a $84-6^{\circ}C$ y un rendimiento del 80%.

Se presenta la interpretación de las bandas y picos en los espectros de I.R. y de R.M.N.:

Bandas del espectro I.R.

3438, 1169 cm^{-1} Alcohol terciario

1714 Grupo éster

1558 Núcleo aromático conjugado a grupo

Insaturado

1378

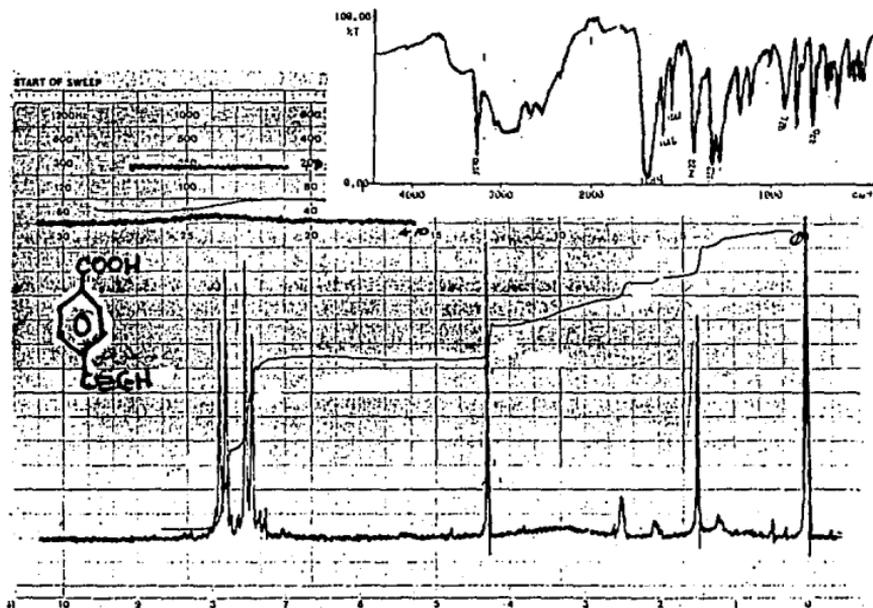
Grupo dimetil geminal.

Picos del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición	Integración	Observación
singlete	1.65	6H	(CH ₃) ₂ -C
singlete	2.85	1H	C-OH
singlete	3.85	3H	COOCH ₃
4 señales	7.3-7.85	4H	Para sustitución.

El producto de la reacción anterior se sometió a hidrólisis alcalina, usando NaOH/H₂O-MeOH. Obteniendo, por acidificación, el ácido 4-Etínil-benzoico de p.f igual a 165-70°C, con un rendimiento del 85.3%.

Se presentan espectros I.R. y de R.M.N.:



Bandas del espectro I.R.

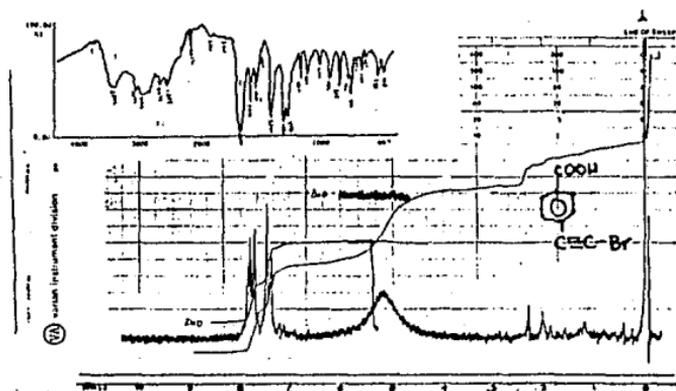
- 3270cm⁻¹ Banda del acetileno terminal.
 3000-2550 Bandas características del ácido.
 1681 -COOH conjugado al anillo aromático.
 926 OH del ácido.

Picos del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición(ppm)	Integración	Observaciones
Singlete	1.5	0.66H	Impureza (debida al compuesto anterior).
~Singlete	2.5	0.36H	Impureza.
Singlete	4.45	0.80H	C≡C-H
Conjunto de bandas	7.4-8	4H	Para sustitución.
~Singlete	12.7	0.25H	COOH

El ácido 4-Etínil benzoico se hizo reaccionar con NaOBr para obtener el ácido 4'-(bromoetínil)benzoico de p.f. 212-15°C y un rendimiento de 91%.

Se presenta espectro I.R. y de R.M.N.:



Bandas del espectro I.R.

3000-2550 cm^{-1}	Bandas características del ácido
2194	Grupo C#C
1684	Grupo carbonilo de ácido conjugado a grupo insaturado.

Picos del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Grupo de señales	2-2.5	~ 1	Impureza (del compuesto anterior)
Singlete ancho	5.2	4H	Agua
Grupo de señales	7.3-8	4H	Para sustitución.

II) Síntesis de los Ácidos 3-Etínilbenzoico y 3'-(bromoetínil)benzoico.

La ruta de síntesis propuesta es la siguiente:

Partiendo del cloruro de 3-bromobenzolillo que se esterifica con metanol, usando trietilamina como catalizador, se produce el 3-bromobenzoato de metilo con p.f igual a 28-30°C y p.e. de 110-4°C (a aprox. 15mmHg). El rendimiento de la reacción fué el 80%.

Se presenta la interpretación de las bandas y picos en los espectros de I.R. y de R.M.N.:

Bandas del espectro I.R.

1718 cm^{-1}	Ester conjugado al anillo aromático
1550	Núcleo aromático conjugado a grupo insaturado
1260	Banda del metil éster.

Picos del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Singlete	3.85	~3H	COOCH ₃
Grupo de señales	7.3-8.2	4H	Meta sustitución.

El éster obtenido en la reacción anterior se hizo reaccionar con el 2-metil-3-butin-2-ol, usando como catalizadores Pd(PQ₃)₂Cl₂ y CuI, PQ₃ en piridina y trietilamina, generando el 3'-(2-hidroxi,2-metil,3-butinil) benzoato de metilo con p.f igual a 75°C y un rendimiento del 95%.

Se presenta la interpretación de los picos en el espectro de R.M.N.:

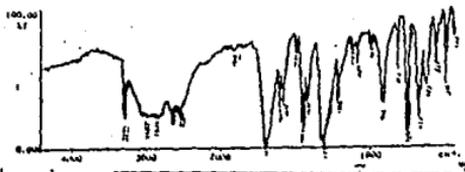
Picos del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
singlete	1.65	6H	(CH ₃) ₂ -C
singlete	2.85	1H	C-OH
singlete	3.85	3H	COOCH ₃
Grupo de señales	7.2-8.3	4H	Sustitución meta.

El producto de la reacción anterior se sometió a hidrólisis alcalina, con KOH/H₂O, por acidificación se obtuvo el ácido 3-Etinilbenzoico de p.f. igual a 190-1°C y con un rendimiento del 87%.

Se presenta espectro I.R. y de R.M.N.:





Bandas del espectro I.R.

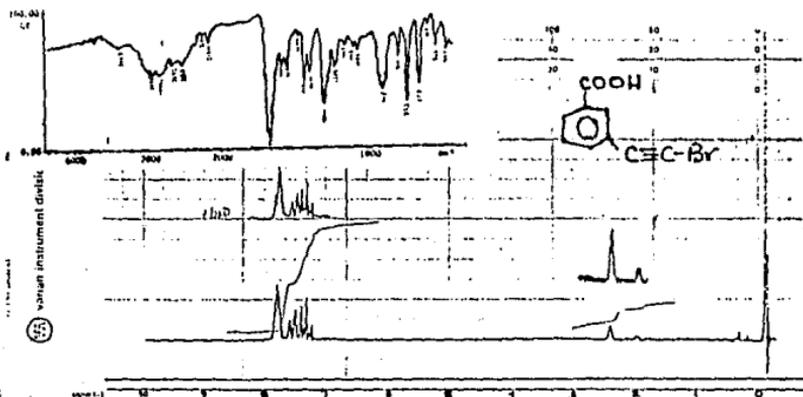
3283cm ⁻¹	Grupo C≡C-H.
1694	Acido conjugado al anillo aromático.
916	OH del grupo ácido.
754, 678	Meta sustitución.

Bandas del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Singlete	1.6	0.21H	Impureza(del compuesto anterior)
Singlete	3.6	0.85H	Grupo C≡C-H
Grupo de señales	7.2-8.2	4H	Meta sustitución.
Singlete (ancho)	8.8	0.8H	COOH.

A partir del ácido 3-Etínilbenzoico y el NaBrO se obtuvo el ácido 3'-(bromoetínil)benzoico. P.f. 152-4°C y un rendimiento del 71.5%.

También se presentan espectros I.R. y de R.M.N.:



Bandas del espectro I.R.

Desaparece la banda debida al hidrógeno acetilénico.

Picos del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
~Singlete	2.4	0.3H	Impureza
Grupo de señales	7.3-7.9	4H	Sustitución meta.

III) Síntesis del 3'-Metoxifeniletino y el 1-Bromo-2-(3'-Metoxifenil)etino.

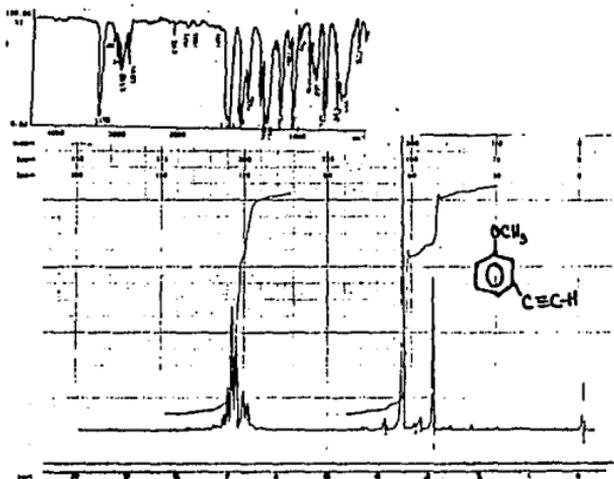
El reactivo inicial en la ruta de síntesis de estos compuestos es la 3-metoxifenilacetofenona, ésta se hizo reaccionar con PCl_5 usando benceno como disolvente, obteniendo el 1-(3'-Metoxifenil)-1-cloro eteno. El producto no se purificó, por lo que sólo se neutralizó para poder tomar el espectro de I.R.

Bandas del espectro I.R.

2835 cm^{-1}	Grupo CH_3O- unido al anillo aromático
1685	Cetona aromática (pequeña impureza)
880	Metileno terminal.

El aceite obtenido en la primera reacción se sometió directamente a deshidrohalogenación usando $KOH/EtOH$, de aquí se obtuvo el 3-Metoxifeniletino, de p.e $95-7^\circ C$ ($\sim 7mmHg$) el rendimiento total, partiendo de la primera reacción, fué del 48%.

Se presenta espectro I.R. y R.M.N.:



Bandas del espectro I.R.

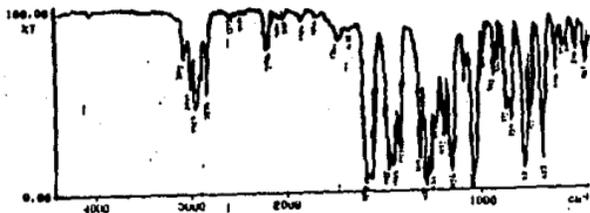
3290 cm^{-1}	Debida al hidrógeno del acetileno terminal
2108	Triple ligadura.

Picos del espectro R.M.N.

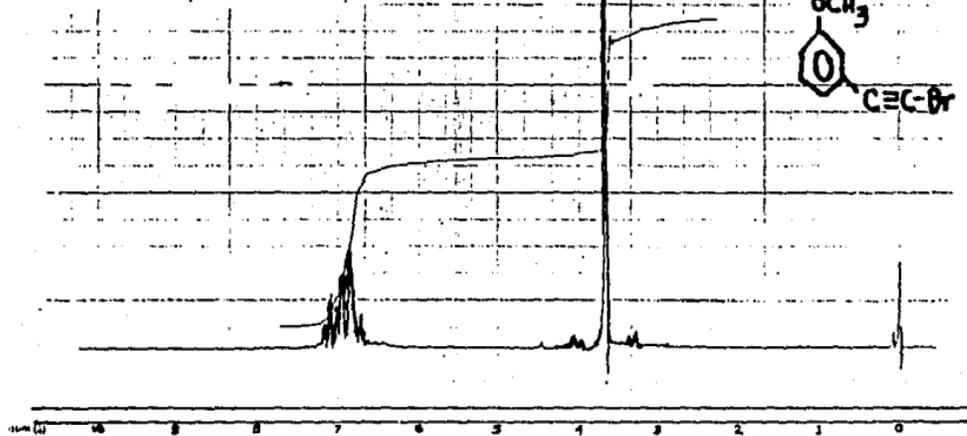
Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Singulete	2.9	1H	C≡C-H
Singulete	3.5	3H	OCH ₃
Grupo de señales	6.5-7.1	4H	Sustitución meta.

El 3-Metoxifeniletino se hizo reaccionar con NaBrO para obtener el 1-bromo-2-(3'-Metoxifenil)etino. P.f. del producto 28-9°C. Rendimiento del 62%.

También se presentan espectros de I.R. y de R.M.N.:



END OF SWEEP		
300	150	0
150	75	0
60	30	0



Bandas del espectro I.R.

3290 cm^{-1}	Desaparece
2196	Triple ligadura carbono-carbono.

Picos del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Singulete	3.7	3H	OCH ₃
Grupo de señales	6.6-7.2	4H	Sustitución meta.

IV) Síntesis del 4-Metoxifeniletino y el 1-bromo-2-(4'-Metoxifenil)etino.

Se partió del ácido 4-Metoxicinámico, al cual se le adicionó bromo en CHCl_3 , para obtener el ácido 2,3 dibromo-3-(4'-metoxifenil)propanoico. P.f. 145-9°C. Rendimiento 100%.

Se presenta la interpretación de las bandas y picos en los espectros de I.R. y de R.M.N.:

Bandas del espectro I.R.

1718 cm^{-1}	Grupo COOH con carbono alfa unido a halógeno. En el ácido metoxicinámico aparece a 1683 cm^{-1} .
1624	No aparece
919	grupo OH del ácido
831	Sustitución para.

Picos del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Singulete	3.7	3H	OCH ₃
Doblete	4.75	1H	-CH=CH-
Doblete	5.25	1H	-CH=CH-
Singulete	6.2	3H	Agua

Grupo de señales 6.7-7.3 4H Sustitución para.

El ácido obtenido en esta reacción se sometió a una primera deshidrohalogenación. Esta reacción se intentó por varios métodos, en uno de éstos se utilizó NaOH/H₂O como agente deshidrohalogenante para obtener el 1-bromo-2-(4'Metoxifenil) eteno. P.f. 45-8°C, recristalizado de hexano-éter. Rendimiento del 65%.

Se presenta la interpretación de las bandas y picos en los espectros de I.R. y de R.M.N.:

Bandas del espectro I.R.

1721 cm⁻¹ Desaparece
950, 1686 Alqueno sustituido en trans.

Picos del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Singulete	3.75	3H	OCH ₃
2 Dobletes	6.45-6.9	2H	YHC=CHX (trans)
Grupo de señales	8.7-9.1	4H	Sustitución para.

Además, se realizó la reacción usando NaHCO₃/acetona²⁶, obteniéndose el correspondiente cloruro de vinilo, el producto resultó muy impuro, por lo que se tuvo que purificar por destilación. P.e. 110-120°C. Rendimiento del 20%. Se obtuvo espectro I.R.

Bandas del espectro I.R.

2836 cm⁻¹ OCH₃ unido al anillo aromático
1741 Grupo COOH (debido al reactivo remanente)
950 Sustitución trans del alqueno.

Para la segunda deshidrohalogenación se siguieron varias

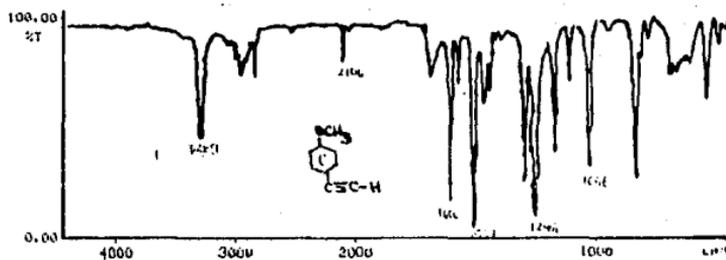
técnicas, partiendo del 1-bromo-2-(4'Metoxifenil)eteno y usando como reactivo deshidrohalogenante:

- NaOH/DMSO²⁵ a temperatura ambiente. Rendimiento de la reacción 8% (impuro).
- NaOH/DMSO a 50-5°C. Rendimiento de la reacción 0%
- t-BuOK/t-BuOH.²⁵ Rendimiento de la reacción 20%. Purificado por destilación.

Para el caso a y c, el espectro I.R. presenta una banda a 3286 cm⁻¹ que indica que se produjo el p-Metoxifenil Etino.

d) n-BuLi-n-Propilamina. Rendimiento de la reacción 90% , el compuesto se purificó por destilación a vacio (p.e 100-108°C a ~10mmHg). P.f. 40°C.

Se presenta espectro I.R.:



Bandas del espectro I.R

- | | |
|-----------------------|---------------------------------------|
| 3284 cm ⁻¹ | Banda debida al hidrógeno acetilénico |
| 2105 | Triple enlace carbono-carbono |
| 950 | Desaparece. |

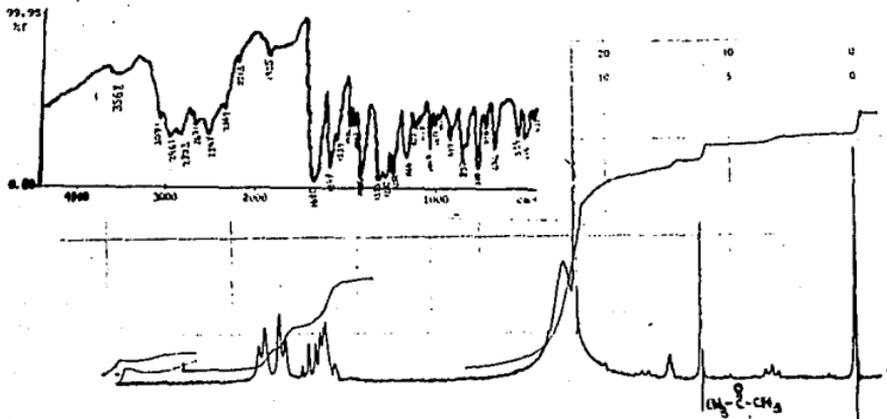
V) Síntesis del Acido 4-(3-Metoxifenilbutadienil)benzoico

La síntesis se llevó a cabo por dos rutas:

A) El Acido 4-Etínilbenzoico se hizo reaccionar con el 1-bromo-2-(3'-Metoxifenil)etino, usando como catalizador el CuCl, además se agregó etilamina, clorohidrato de hidroxilamina y THF como disolvente en atmósfera de nitrógeno. El producto resultó impurificado con la amida formada a partir del ácido y la etilamina, en un 10% según el análisis elemental.

El producto se sometió a hidrólisis alcalina, con NaOH/H₂O, obteniendo el diacetileno con el grupo ácido libre. p.f 225-30°C. Rendimiento 60%. Se presentan espectros I.R. y R.M.N. para el diacetileno con grupo amida y con grupo ácido libre.

Espectro I.R. y R.M.N. del dialquino con la función ácido amidada:



Bandas del espectro I.R.

3000-2550cm ⁻¹	Bandas características del ácido.
2831	Grupo OCH ₃ unido al anillo bencénico.
2084	Triple ligadura C≡C .
1679	Grupo COOH conjugado.
1594,1558	Núcleo aromático.
926	OH del ácido.
857	Sustitución para
770.676	Sustitución meta.

Picos del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Triplete	1.2	0.46H	CH ₃ -CH ₂ - impureza (amida)
Singulete	2.1	1.37H	Impureza, debida a acetona [⊗]
Cuadruplete	2.5	0.68H	CH ₃ -CH ₂ -, impureza (amida)
Singulete	3.8	3H	OCH ₃ .
Singulete(ancho)	3.9	12H	Agua.
Grupo de señales	6.9-7.5	4H	Anillo meta sustituido.
Grupo de señales	7.6-8.0	4H	Anillo para sustituido.

Espectro I.R. y R.M.N. del dialquino con la función ácido libre:

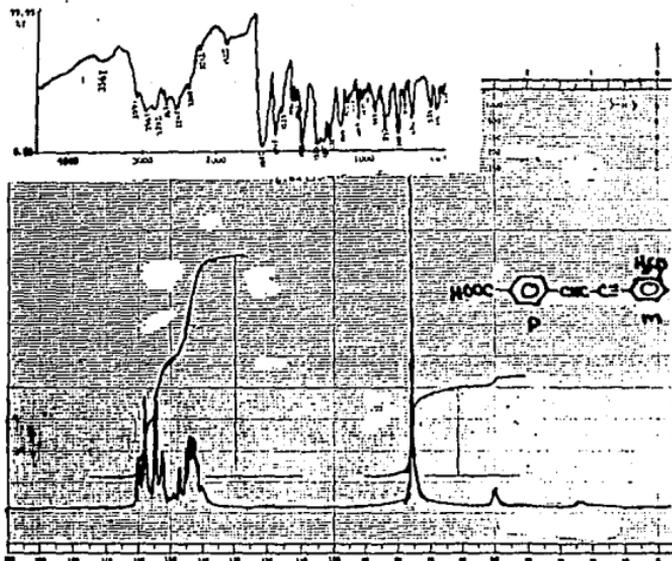
Bandas del espectro I.R.

Contiene las mismas bandas que el I.R. anterior inmediato.

Picos del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
Singulete	3.8	3H	OCH ₃
Grupo de señales	6.9-7.5	4H	Benceno meta sustituido.
Grupo de señales	7.6-8.1	4H	Benceno para sustituido.

⊗ Contenido en el CDCl₃



El espectro I.R. del ácido 4-etinilbenzoico remanente no presenta cambios en ninguna de sus bandas.

B) En este segundo método se utilizó el ácido 4'-(bromoetil)benzoico y el 3-Metoxifeniletino, el catalizador y demás reactivos utilizados fueron los mismos que para la reacción del inciso anterior. El producto obtenido también estaba contaminado con la amida, 5% de amida según el análisis elemental, por lo que también se sometió a hidrólisis. El producto obtenido tiene las mismas características del diacetileno sintetizado por la ruta anterior. Rendimiento de la reacción 38%. Los espectros I.R. y R.M.N. son los mismos que se tienen en la ruta de síntesis anterior.

VI) Síntesis del Ácido 3-(3-Metoxifenil)butadiinil)benzoico.

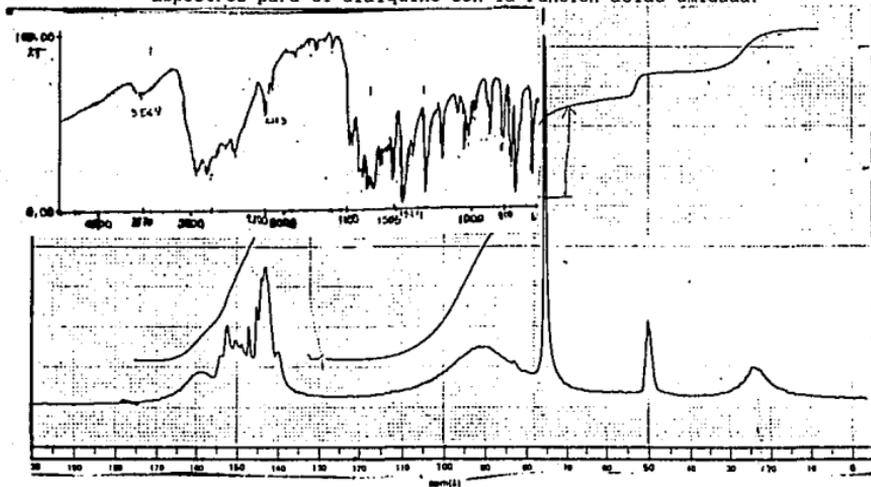
Al igual que el dialquino anterior, también se sintetizó por dos rutas.

A) Se hizo reaccionar el ácido 3-etinilbenzoico con el 1-bromo-2-(3-Metoxifenil)etino, usando el mismo catalizador y demás reactivos que en las reacciones de acoplamiento anteriores. Resultó un compuesto muy impuro por la formación de la amida, según el análisis elemental en un 60% aproximadamente. El ácido 3-etinilbenzoico remanente muestra en su espectro I.R. que también se amidó parte de su función ácido.

El diacetileno se purificó por hidrólisis alcalina de su amida. El rendimiento total fue del 48%, teniendo el diacetileno un p.f. mayor a 350°C, muy poco soluble en la mayoría de los disolventes, de apariencia opaca y de color blanco.

Se presentan espectros I.R. y de R.M.N. tanto del dialquino con la función ácido amidado, como del dialquino con la función ácida libre:

Espectros para el dialquino con la función ácido amidada.



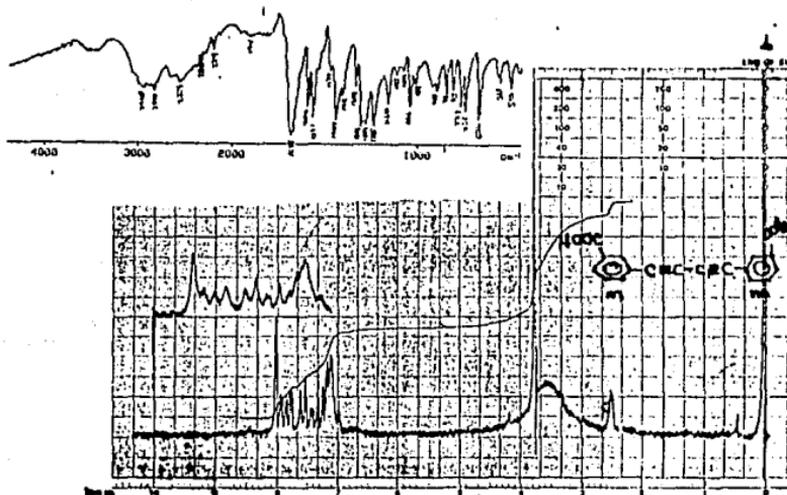
Bandas del espectro I.R.

3000-2550cm ⁻¹	Bandas características de ácido.
2834	Grupo OCH ₃ anillo aromático conjugado al anillo.
2213,2140	Triple ligadura C≡C .
1650	Amida .
920	No aparece.
767,681	Meta sustitución.

Picos del espectro R.M.N.

Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
~Triplete	1.2	1.3H	CH ₃ -CH ₂ , impureza.
~Cuadruplete	2.5	0.72H	CH ₂ -CH ₃ , impureza.
Singulete	3.8	3H	OCH ₃ .
~Singulete	4.4	6H	Agua.
Grupo de señales	6.9-8.25	8H	2 bencenos meta sustituidos.

Espectros I.R. y R.M.N. del dialquino con la función ácido libre.



Bandas del espectro I.R.

1689 COOH conjugado al anillo aromático.
desaparece la banda debida a la amida.

Picos del espectro R.M.N.

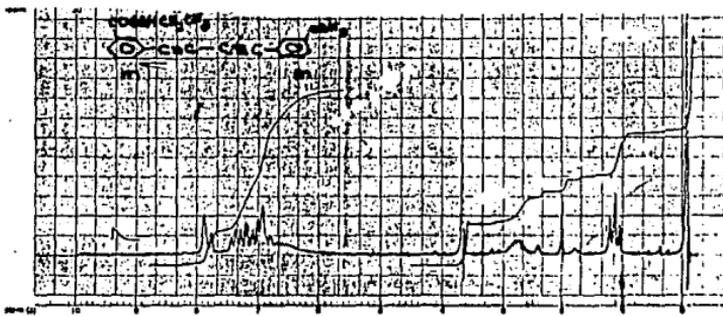
Tipo de señal	Posición	Integración	Observaciones
-Singulete	2.5	-	DMSO.
-Singulete (grueso)	3.2-4.2	-	Agua.
Singulete	3.8	3.8H	OCH ₃
Conjunto de señales	7-8.2	8H	Sustitución meta-meta.

El el espectro I.R. del ácido 3-etinilbenzoico se observa que una parte del ácido se amidó.

B) La segunda alternativa de síntesis fué la siguiente:

El ácido 3'-(bromoetinil)benzoico y el 3-Metoxifeniletino se hicieron reaccionar con los mismos reactivos que en los acoplamientos anteriores. El producto obtenido fué el diacetileno, pero con la función ácido amidado en un 90% según el análisis elemental. El producto fué sometido a una hidrólisis alcalina, igual que los demás diacetilenos, obteniendo un rendimiento total del 81%. El compuesto presenta las mismas características que el diacetileno encontrado por la primera alternativa de síntesis

El espectro I.R. obtenido del dialquino con la función ácido amidada es similar al anterior, sólo se presenta el espectro R.M.N. ya que en este se ve claramente la formación de la amida.



Los espectros I.R. y R.M.N. del diacetileno con la función ácido libre son los mismos que se obtuvieron por la ruta A.

El ácido 3'-(bromoetil)benzoico remanente también presenta, casi totalmente, el grupo ácido amidado en su espectro de I.R

CONCLUSIONES

De la síntesis de los fenil etinos y sus correspondientes productos formados por reacción de éstos con el hipobromito de sodio, se puede concluir lo siguiente:

I) Obtención de los Acidos Etinil Benzoicos

Las reacciones para obtener estos dos ácidos tuvieron rendimientos altos. No se encontró una influencia significativa de la posición del sustituyente -COOH en el anillo aromático sobre los rendimientos obtenidos.

II) Obtención de los Metoxifenil Etinos

El paso más difícil, de la ruta de síntesis, resultó ser la de deshidrohalogenación. En especial la deshidrohalogenación del 1-Cloro-2-(4'Metoxifenil)etino presentó mayor dificultad, debido al efecto de resonancia del grupo Metoxi en posición para.

III) Reacción de los Fenil Etinos con NaBrO

Como ya se había explicado en la parte de generalidades, se constató que esta reacción depende de la acidez del hidrógeno acetilénico.

En cuanto a la síntesis de los Acidos Metoxifenil Butadiinil Benzoicos se encontró lo siguiente:

IV) El método Cadiot-Chodkiewicz es recomendable, para la síntesis de estos compuestos, dado que se obtienen rendimientos aceptables y, además, la purificación de los productos es sencilla.

V) La facilidad de acoplamiento depende de la acidez del hidrógeno acetilénico y de la facilidad de salida del bromo, en el anillo aromático. Lo que está en función del tipo y posición del sustituyente en el anillo bencénico.

VI) La reacción de formación de la amida (formada por reacción del grupo -COOH y la etilamina) se da en mayor proporción en el Acido 3-(3-Metoxifenilbutadiinil)benzoico que en el Acido 4-(3-Metoxifenilbutadiinil)benzoico, y que en cualquiera de los Acidos etinil benzoicos. Para ésto no se ha encontrado una explicación completa, pero en parte se debe a la resonancia de los sistemas.

Sobre la espectroscopia de los alquinos obtenidos se en contró lo siguiente:

En los espectros I. R.

Cuando el grupo COOH es el sustituyente del fenil acetileno, la banda de absorción de $\text{C}\equiv\text{C}$ no aparece. Por el contrario, si el grupo es OCH_3 si aparece dicha banda a 2108cm^{-1} .

La banda de absorción $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$ no se ve afectada por el tipo de sustituyente ni de su posición en el anillo aromático, encontrándose alrededor de 2194cm^{-1} . Aunado a esto se comprueba que cuando se sustituye el hidrógeno acetilénico por el bromo la banda de adsorción para este enlace tiene un momento dipolo mayor.

La banda de absorción $\text{C}\equiv\text{H}$ está influida por el sustituyente y su posición, es decir, si el grupo es COOH la banda es muy fina y se desplaza a menor frecuencia cuando está en *para* (3270cm^{-1}) que cuando está en *meta* (3283cm^{-1}).

Si el grupo es OCH_3 la banda no es tan fina y la absorción se presenta a aproximadamente la misma frecuencia cuando está en *para* o en *meta* (3287cm^{-1}). Es importante agregar que este grupo hace que la banda de absorción aparezca a mayor frecuencia que cuando el grupo es el COOH .

Espectros de R.M.N.

El hidrógeno acetilénico está más desprotegido cuando el grupo COOH forma parte de la molécula del acetileno, en especial si está en para.

En cambio, si el grupo sustituyente es el OC(=O)R el hidrógeno acetilénico está más protegido, por lo que su señal aparece a campos más altos. Desafortunadamente no se tiene el espectro del 4-Metoxifeniletino, pero de acuerdo a lo anterior, y a la literatura, se espera que la señal de hidrógeno acetilénico aparezca a campos más altos.

BIBLIOGRAFIA

1. Morrison, R.T. and Boyd, R.N. Química orgánica. 2da edición. Fondo educativo Interamericano, S.A. de C.V. México (1985).
2. Fessenden, R.J. y Fessenden, J.S. Química orgánica. 2da edición. Grupo editorial Iberoamericano. México (1983).
3. Solomons, T.W. Química Orgánica. 1a edición. Editorial Limusa. México (1985).
4. Vihene, H.G. Chemistry of Acetylenes. Marcel Dekker. New York (1969).
5. Shriener, R.L. y Otros. Identificación sistemática de compuestos orgánicos. 1a edición. Limusa. México (1982).
6. Wingrove, A.S. y Caret, R.L. Química Orgánica. México (1989).
7. March, J. Advanced Organic Chemistry. Editorial Mc Graw Hill. Second Edition.
8. Burawoy, A. and Critchley, I.P. Effect of terminal groups containing multiple bands of conjugated systems. Electronic Spectra of organic molecules and their interpretation-V. Tetrahedron 5 340-51 (1959).
9. Noller, C.R. Química orgánica. 3ra edición. Editorial Interamericana. México (1968).
10. Streitwieser, A. y Otros. Química Orgánica. 1a. edición. Nueva editorial Interamericana. México (1985).
11. Brandsma, L. Preparative acetylenic Chemistry. Second edition. Elsevier. Amsterdam (1988).
12. Fischer, H.O.L., and Baer, E. Helvetic. Chim. Acta. 18 516 (1955).

13 Wallace, J.S. and F.E. Arnold. A convenient synthesis of bis-phenol based acetylene terminated resins. Poly Preprints. 25 (1) 106-7 (1984).

14 Masuda, T. and Others. Synthesis and properties of Poly [3-(trimethylsilyl)-1-alkynes]. Macromolecules [20] 7 1467-72 (1987).

15 Takahashi, s. and Others. A convenient Synthesis of Ethynylarenes and Diethynylarenes. Synthesis. 627-30 (1980).

16 Sonogashira, K., Tohda, L. and Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: Catalytic substitutions of acetylenic Hydrogen with bromo alkenes, Iodoarenes and bromo pyridines. Tetrahedron letters [50] 4467-70 (1975).

17 Johnson, W. S. and Others. The Total Synthesis of Estrone and Three Stereoisomers Including Lumiestrone. Canadian Journal of Chemistry 74 2832-49 (1952).

18. Sabourin, E.T. A new synthesis of meta-aminophenylacetylene. ACS/ JCS 24 [1] 233-9 (1979).

19. Negishi, E. I. Palladium-catalized acetylene synthesis. ACS/JCS 24 [1] 226-32 (1979).

20. Van de Walle and Henne, A. Bull. Sci. Acad. Roy. Belg. 11 360 (1925).

21. Chodkiewicz, W. Ann. Chim. 2 819-21 (1957).

22. Capmau, L.L. Chodkiewicz and Cadot, P. The Chemistry of acetylenes. Tetrahedron Letters. 27 1835 (1964).

23. Emissman, E.E. and others. The acid catalyzed Rearrangement of Phenylethynyl Carbinols. J.A.C.S. 78 3395-3400 (1956).

24. Corey, E.J. and Fuchs, P.L. A synthetic method for

formyl-Ethynyl conversion ($\text{RCHO} \longrightarrow \text{RC CR}'$) Tetrahedron Letters
[36] 3769-72 (1972).

25. Nelson, D.J. and Uschak, E.A. synthesis of aryl alkynes
1. 2-Ethyl-4-methoxyphenylacetylene. J. Org. Chem., 42 [20] 3308-9
(1977).

26. Groveinstein, E. and Theophilou, S. Decarboxylation. II
The Stereochemistry of Transformation of of cis- Cinnamic Acid
Dibromide to *b*-Bromostyrene. J.A.C.S. 77 3795-98 (1955).

27. Curtin, P.Y. and Harris, E.E. Preparation of
Stereoisomeric Alkenyllithium Compounds. II. cis and trans- 1,2
Diphenylvinylolithium and alfa and beta-Styryllithium. J.A.C.S. 73
4519-21 (1951).

28. Staab, H. A. and Neurohoffer, K. [2.2.2.2.2.2.]
metacyclophane-1,9,17,25,33,41-hexayne from *m*-Iodophenylacetylene
by Sixfold Stephens Castro Coupling. synthesis 1 460 (1974).

29. Austin, W.B. and Others. Facile Synthesis of Ethynylated
Benzoic Acid derivates and Aromatic compounds via Ethynyl
trimethylsilane. J.Org. Chem. 46 [11] 2280-36 (1981).

30. Cristol, S.I. and Others. mechanisms of Elimination
Reactions. XII. The Reaction of cis and trans *p*-Nitro-beta-bromo
styrene with ethanolic Alkali. J.A.C.S. 76 4558-61 919540.

31. Allen, A.D. and Cook, C.D. Substituted Phenylacetylenes.
Infrared Spectra. Canadian Journal of Chemistry 41 1084-7 (1963).

32. Perrin, D. Purification of Laboratory Chemicals. 2th
Edition . Pergamon Press., Inc. Londres (1967).

33. Silverstein, R.M. and Brassies, G.C. Identificación
espectrométrica de compuestos orgánicos. 1a Edición. Editorial
Diana. México 1981.